THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. JULIEN JAUME

le lundi 13 juin 2022

Titre :

Aluminium en milieu marin : de la biocorrosion à l'autobioprotection.

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

MME REGINE BASSEGUY

MME MARIE LINE DELIA

Rapporteurs :

M. FRANCOIS-XAVIER PERRIN, UNIVERSITE DE TOULON

M. PHILIPPE REFAIT, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Membre(s) du jury :

MME KARINE GROENEN SERRANO, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. BENOIT FORI, MECAPROTEC INDUSTRIES, Membre

MME MARIE LINE DELIA, TOULOUSE INP, Membre

MME REGINE BASSEGUY, TOULOUSE INP, Membre

Aluminium en milieu marin : de la biocorrosion à l'autobioprotection

Résumé

Les alliages d'aluminium sont couramment utilisés dans le secteur de l'industrie pour leurs nombreux atouts, notamment en termes de légèreté, conductivité thermique et électrique, ainsi que pour leur bonne résistance à la corrosion. En effet, les alliages d'aluminium se recouvrent spontanément d'une couche d'oxyde passif ayant une fonction protectrice. Cette protection n'est pas suffisante dans le milieu marin, environnement très agressif par sa forte concentration en chlorure déstabilisant la couche d'oxyde passif et par la quantité de microorganismes présents. Ces derniers sont capables de catalyser les réactions de corrosion, phénomène désigné par le terme de MIC pour Microbiologically Influenced Corrosion. Actuellement, les méthodes de protection utilisées par l'industrie ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue économique et environnemental. La recherche de nouvelles solutions est donc essentielle.
L'objectif de ce travail est d'évaluer l'intérêt d'une protection de l'alliage d'aluminium 5083 qui résulterait des modifications de surface induites par des microorganismes issus de sédiments de marais salants. En effet, si de nombreux microorganismes sont responsables de MIC, certains sont connus pour inhiber la corrosion, via des phénomènes comme la biominéralisation.
Les modifications de surface, obtenues par immersion de plaques d'alliage d'aluminium dans un milieu, eau de mer et sédiments de marais salants, ont été suivies par voie électrochimique (potentiel libre, courant de corrosion, impédance, sensibilité à la piqûre). Des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées en coupe et en surface, après immersion.
Pendant l'immersion, une couche à double structure se forme à la surface des plaques, protégeant celle-ci de la corrosion ultérieure. Ces résultats, couplés avec les analyses du biofilm formé sur la plaque, ont donné des clés de compréhension des mécanismes mis en œuvre.

Mots-clés : Alliage d'aluminium, corrosion, biominéralisation, électrochimie, microscopie, milieu marin

---

Aluminium in the marine environment: from biocorrosion to self-bioprotection

Abstract

Aluminium alloys are widely used by various industries for their numerous advantages, especially in regard to lightness, thermal and electrical conductivity, along with their good resistance to corrosion. Indeed, aluminium alloys naturally develop a passive oxide layer that protects them from corrosion. In marine environment, this protection is not effective because of the high concentration of chloride, which destabilizes the passive oxide layer and the high number of micro-organisms present. These microorganisms are responsible for catalyzing corrosion reactions, a phenomenon known as MIC (Microbiologically Influenced Corrosion). Currently, the protection methods used by the industry are not satisfying from an economic and ecological point of view and the search for new solutions is crucial.
The objective of this research work is to assess the interest of a protection of the 5083 aluminium alloy as a result of surface modifications developed by microorganisms from salt marsh sediments. Indeed, while many microorganisms are responsible for MIC, others are known to inhibit corrosion, via phenomena such as biomineralization.
Surface modifications were obtained by immersing the aluminium alloy plates in a medium of seawater and salt marsh sediments, monitored electrochemically (corrosion potential, corrosion current, impedance, pitting sensitivity). Scanning electron microscope observations were performed on the cross-section and surface, after immersion.
During the immersion, a double-structure layer was formed on the surface of the plates, protecting it from further corrosion. These results, paired with the analysis of the biofilm developed on the plate, gave the keys to understand the mechanisms at work.

Keywords: Aluminium alloy, corrosion, biomineralization, electrochemistry, microscopy, marine environment

Remerciements

Le temps a filé à toute vitesse pendant cette thèse, avec bien entendu une vitesse exponentielle de l'écoulement du temps en fin de parcours (avis aux prochains !). En écrivant ces remerciements je prends conscience de tout le chemin parcouru pendant ces années.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse Régine Basséguy et Marie-Line Délia à bien des égards. Merci pour ces trois années pendant lesquelles vous avez su me guider pour mener à bien ces travaux, en m'encourageant, en échangeant nos idées tout en discutant d'égal à égal (ce qui renforce considérablement la confiance d'un jeune doctorant plein de doutes !)
J'aimerais remercier sincèrement Régine, de m'avoir donné l'opportunité de découvrir le monde de la recherche au travers de mon premier stage en master, accompagné par ton énergie et la bienveillance qui te caractérisent. Depuis, je n'ai plus quitté le labo ! Sans ce premier contact enrichissant avec la recherche en laboratoire, je n'aurais peut-être pas pris la décision d'effectuer une thèse.
Merci Marie-Line pour tes conseils avisés, ton soutien indéfectible, ta rigueur scientifique et tout le temps personnel que tu as accordé à mes travaux. Sans ton aide et tes nombreuses corrections cette thèse n'aurait vraiment pas la même allure.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté d'allouer de leur temps pour examiner mes travaux de recherche. Merci à Philippe Refait et François-Xavier Perrin d'apporter leur expertise en tant que rapporteurs. Merci également à Benoit Fori pour son rôle d'examinateur. Je tiens à remercier particulièrement Karine Groënen Serrano pour son rôle d'examinatrice mais également d'avoir été une enseignante passionnante et pédagogue pendant mon master, notamment les cours d'impédance que j'ai bien souvent réutilisé pendant cette thèse.

Parmi les enseignant-chercheurs de l'université Paul Sabatier, je souhaite également mentionner Laurent Massot qui était le directeur de mon master et sans qui je n'aurais probablement pas réalisé cette thèse. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir donné l'opportunité d'intégrer le monde de la recherche en me transmettant l'offre de stage de Régine Basséguy qui m'a conduit jusqu'ici.

Je voudrais remercier tous les permanents de l'équipe BioSyM que je n'ai pas encore cité pour m'avoir accueilli pendant ces trois années.
Un grand merci à Alain Bergel de m'avoir recruté pour mon stage de fin de master et ainsi avoir contribué à décrocher le diplôme qui m'a emmené jusqu'ici. J'avais beaucoup apprécié de me plonger dans l'univers de la microbiologie alors inconnu pour moi à cette époque.
Bien sûr, merci à Luc Etcheverry pour tes nombreux conseils et ton aide technique très précieuse qui m'ont permis de réaliser mes montages expérimentaux. Je n'oublie pas tous ces aller-retours que tu as fait pour me rapporter de l'eau de mer fraiche et des sédiments de marais salants à Gruissan. En contrepartie, j'espère que tu as pu profiter quelques fois de la plage !
Merci à Benjamin Erable de m'avoir prodigué des conseils pertinents en particulier lorsque j'avais quelques doutes sur de la bio.
Merci à Agathe Juppeau pour la joie et la bonne humeur qui ponctuent chacune de nos rencontres fortuites dans les couloirs du labo. Rencontres pendant lesquelles j'endure parfois ton instinct maternel lorsque tu protestes que je sois « encore tout nu » parce qu'il fait 5°C dehors et que je suis en short/T-shirt. Par contre, j'avais vraiment espoir que tu finisses par oublier ce fameux quiproquo mais que nenni !

Muito obrigado à Marie-Jeanne Marques pour ton accueil extrêmement chaleureux dans ce très beau pays qu'est le Portugal. Je n'oublie pas ce restaurant où tu m'as invité avant que je reparte, avec l'équipe de ton laboratoire, pour me faire goûter les spécialités du pays. J'aurais aimé prendre le temps de visiter mais je reviendrais sans doute en touriste, cette fois. Je te remercie sincèrement pour ta formation sur l'utilisation du MEB et la préparation des échantillons. Sans cette formation, je n'aurais jamais réussi à obtenir des images de cette qualité. Merci également pour les nombreux échanges que

nous avons eus, pendant lesquels tu m'as considérablement aidé pour traiter les images MEB et analyses EDX. Je pense notamment à ma première publication dans laquelle tu t'es beaucoup investie.

En parlant de MEB, je me dois bien entendu de remercier Marie-Line de Solant ! Un énorme merci pour tout ce temps qu'on a passé à parler, pendant les observations au MEB ou pendant les analyses EDX. C'était toujours avec beaucoup de plaisir que je me rendais au SAP pour faire mes analyses car je savais qu'on aller encore passer la matinée à discuter de tout et rien pendant les mesures. Merci beaucoup de m'avoir formé à utiliser moi-même ce magnifique MEB-FEG même si cela a signifié qu'on allait se voir moins souvent pour discuter.

Pour vraiment en terminer avec le MEB, je voudrais remercier Claudie Josse et Armel Descamps-Mandine du Centre de microcaractérisation Raimond Castaing, pour leur expertise, leur sympathie et surtout leur pédagogie ! J'ai énormément appris sur le MEB ainsi que le TEM et leurs conseils très pertinents m'ont beaucoup inspiré lorsque j'ai traité mes données.

J'en viens enfin aux collègues doctorants. J'ai une pensé à tous ceux qui étaient présent lorsque j'étais encore jeune (!) et qui ont passé leur thèse. J'ai assisté à vos soutenances en redoutant le moment où mon tour viendrait… et finalement ce n'est pas si terrible !
Merci à Emma, j'ai adoré partager mon bureau avec toi pendant une bonne partie de ma thèse, on pouvait facilement partir en délire dans toutes nos discussions et tu étais la seule à avoir des références geek.
Morgane et Lucila, j'ai également passé beaucoup de temps avec vous et ce n'était vraiment que du bon temps. Merci pour votre soutien moral indéfectible. C'était toujours très réconfortant d'avoir quelqu'un avec qui discuter autour d'un maté et rigoler pendant les vendredis après-midi où le manque de motivation se faisait sentir. Merci à Nadège avec qui j'ai partagé le bureau dès mon arrivée. J'ai autant apprécié les discussions sérieuses sur la microbio que les moments plus légers passé ensemble. Merci également à ceux du bureau d'à côté, Cédric (il faut vraiment qu'on se retrouve sur discord, avec Emma) et Silvia pour ta bonne humeur qui rayonne dans chaque pièce où tu arrives. Merci à Xavier bien sûr pour nos discussions très intéressantes qui ont donné lieu à plusieurs moments de type « eurêka ! » en parlant aluminium et pour tous les bons moments passé ensemble.
Je voudrais aussi souhaiter bon courage aux derniers arrivants dans le bureau, Sirine et Anthony. C'est toujours un plaisir d'arriver au bureau pour discuter et rigoler ensemble. L'ambiance ne serait vraiment pas pareille sans vous.

Je n'oublie pas mes amis de plus longue date, Alexy et Guitou pour tous les bons moments passés depuis toutes ces années et de m'avoir aidé à décompresser pendant la thèse. Et merci également d'avoir eu de la patience face à mon manque de disponibilité ces derniers mois. Je pense bien sûr aussi au gang des albigeois avec Clémentine, Flora, Frank, Arnaud, Mélanie, … Non mais il y a trop de monde dans ce groupe, il va me falloir trois pages pour citer tout le monde. En tout cas, je compte bien venir à Albi pour rattraper ces dernières soirées que j'ai loupé pour rédiger ce manuscrit !

Je voudrais remercier de tout cœur mes parents et mon frère. Sans leur soutien pendant la thèse (et avant !) je n'aurais tout simplement pas poussé mes études aussi loin et je n'aurais pas rédiger cette thèse. J'ai une pensée particulière pour mes grands-parents qui m'ont toujours soutenu dans les études. J'aurais aimé qu'ils puissent assister à l'achèvement de ce travail.
Et enfin, Charlotte, avec qui j'ai partagé des moments fabuleux et qui n'hésite pas à traverser la moitié de la France pour venir me donner du courage pendant cette dernière ligne droite. On va pouvoir enfin profiter ensemble de vacances bien méritées !

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

Introduction générale 15
Chapitre 1 : Etat de l'art 21
I) Les alliages d'aluminium 23
1) Caractéristiques des alliages 23
2) Passivation de l'aluminium 28
3) Les différents types de corrosion abiotique 29
3.1) Généralités sur la corrosion 29
3.2) Influence des éléments d'alliage 30
3.3) Corrosion intergranulaire 31
3.4) Corrosion uniforme 32
3.5) Corrosion par piqûre 33
3.6) Corrosion feuilletante 35
3.7) Corrosion sous contrainte 35
3.8) Corrosion filiforme 36
4) Traitements anticorrosion 37
4.1) Modification de la surface de l'alliage d'aluminium 37
4.2) Les revêtements protecteurs 40
4.2.1) Revêtement organique et biocide 40
4.2.2) Les revêtements sol-gel 41
4.3) Modification du milieu 42
4.3.1) Inhibiteur de corrosion 42
4.3.2) Protection cathodique 42
4.4) Conclusion sur les traitements anticorrosion 43
5) Alliage d'aluminium 5083 H111 dans l'eau de mer 43
II) Influence des micro et macroorganismes sur la corrosion des alliages d'aluminium 46
1) La corrosion influencée par les micro et macroorganismes 47
1.1) Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR) 48
1.2) Bactéries sulfo-oxydantes (BSO) 49
1.3) Bactéries productrice d'EPS 50
1.4) Les archées (Archaea) 50
1.5) Autres molécules sécrétées par les microorganismes 51
1.6) Les champignons 52
1.7) Le biofouling 52
2) L'inhibition de la corrosion par les microorganismes (MICI) 53
2.1) Biominéralisation 53

Table des matières

2.2) Les inhibiteurs de corrosion 54
2.3) Le biofilm, barrière contre la corrosion 54
2.4) Compétition avec les bactéries provoquant la MIC 55
3) Biodiversité de la population microbienne des sédiments du marais salant 55
III) Positionnement de l'étude et caractère novateur 58
1) Etudes de la MIC des alliages d'aluminium en milieu naturel 60
1.1) MIC étudiée en milieu marin 60
1.2) MIC étudiée dans divers milieux naturels 61
2) Etudes de la MICI des alliages d'aluminium 63
2.1) MICI étudiée en laboratoire 63
2.2) MICI étudiée en milieu marin 65
3) Contexte de la thèse 66
Chapitre 2 : Matériel et méthodes 69
I) Système expérimental 71
1) Réacteur et mise en place des électrodes 71
2) Préparation des électrodes de travail 72
3) Milieu et inoculum 73
4) Apport d'oxygène dans le réacteur 74
5) Assemblage du montage expérimental 75
II) Analyses et mesures associées au système expérimental 77
1) Mesures électrochimiques 77
1.1) Mesure de l'évolution du potentiel libre (OCP) 77
1.2) Détermination de l'inverse de la résistance de polarisation (LSV) 78
1.3) Mesure de l'impédance (EIS) 79
1.4) Test de sensibilité à la piqûre (CPP) 83
2) Mesure de la concentration en oxygène 85
3) Détermination de la concentration en aluminium dans le milieu 85
III) Observation et caractérisation de la surface 86
1) Principe de l'observation au MEB 86
2) La caractérisation par EDX 89
3) Micro-usinage avec un FIB pour observation et caractérisation au MET-STEM 91
4) Mesure de rugosité 93
IV) Analyse de la population microbienne 94
Chapitre 3 : Modifications de surface résultantes de l'activité microbienne 97
I) Mise en place d'un montage expérimental pour suivre une modification de surface 99
II) Essais préliminaires : mise au point des conditions expérimentales 100

Table des matières

1) Premiers essais et définition de l'expérience abiotique 101
2) Nécessité d'oxygéner le milieu 102
III) Premières preuves de l'influence de l'activité microbienne 103
IV) Ajustement des conditions expérimentales 127
1) Expérience de référence abiotique 127
2) Oxygénation du milieu 128
3) Composition du milieu 129
Chapitre 4 : Influence de l'état de surface initial 133
I) Détermination de la rugosité optimale de l'électrode d'Al-Mg 136
1) Expériences et résultats 136
2) Conclusions sur la rugosité initiale optimale 143
II) Conclusions sur la rugosité et son influence lors de formation de la couche 144
Chapitre 5 : Cinétique de la formation de la couche 151
I) Modifications de surface avant la phase de transition 153
1) Photographies des électrodes d'alliage d'aluminium après immersion 154
2) Evolution de l'OCP au cours de l'immersion 155
3) Evaluation de la vitesse de corrosion ($1/R_P$) 156
4) Mesure d'impédance en fin d'immersion 157
5) Observation MEB et caractérisation EDX 159
6) Discussion 161
II) Modifications de surface pendant la phase de transition 162
1) Photographie des électrodes d'alliage d'aluminium après immersion 163
2) Evolution de l'OCP au cours de l'immersion 164
3) Evaluation de la vitesse de corrosion ($1/R_P$) 165
4) Mesure d'impédance en fin d'expérience 165
5) Observation MEB/FIB et caractérisation EDX 166
6) Discussion 174
III) Etude de la phase de transition – deuxième essai 176
1) Photographies des électrodes d'alliage d'aluminium après immersion 176
2) Evolution de l'OCP au cours de l'immersion 177
3) Evaluation de la vitesse de corrosion ($1/R_P$) 178
4) Mesure d'impédance en fin d'expérience 179
5) Observation MEB et caractérisation EDX 180
6) Discussion 182
Chapitre 6 : Propriétés de la couche protectrice développée 185
I) Mesure de rugosité 187

Table des matières

II) Etude électrochimique pour déterminer les performances de la couche 188
1) Evolution de l'OCP pendant la réimmersion 189
2) Inverse de la résistance de polarisation 190
3) Mesures d'impédance sur la couche 191
4) Résistance à la corrosion par piqûre 192
5) Conclusions sur les tests électrochimiques 197
III) Mécanismes de formation de la couche en condition biotique 199
1) Rôle des microorganismes 199
2) Proposition d'un mécanisme de formation de la couche 201
Conclusions et perspectives 207
Références 213
Annexe 1 231
Annexe 2 235
Annexe 3 243
Annexe 4 249
Liste des figures 259
Liste des tableaux 269

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

« L'aluminium en milieu marin : de la biocorrosion à l'autobioprotection », en répondant aux questions suivantes, nous verrons que ce titre qui semblerait antinomique, au premier abord, prend finalement tout son sens.

Pourquoi protéger les alliages d'aluminium contre la corrosion ?

L'aluminium est un métal largement reconnu pour sa grande résistance à la corrosion. Quelques millisecondes après avoir été exposée à l'air, la surface du métal se recouvre spontanément d'un film passif d'oxyde d'aluminium. Ce film crée une barrière, entre le métal et le milieu extérieur, empêchant d'aluminium de continuer à s'oxyder.

Un premier atout de l'aluminium est sa résistance à la corrosion et il possède de nombreuses autres propriétés intéressantes d'un point de vue industriel (Barralis and Maeder, 2005; Lide, 2009; Vargel, 2020) :
- Une faible masse volumique permettant l'allégement des structures métalliques.
- Un métal ductile donc facile à travailler.
- Une bonne conductivité thermique et électrique (60% de celle du cuivre).
- Un matériau recyclable à l'infini sans perdre ses propriétés.
- Un métal relativement bon marché : la tonne d'aluminium pur s'échangeait à 2800 US$ contre 9700 US$ pour le cuivre au 1er janvier 2022[1]. L'aluminium reste cependant plus cher que l'acier, qui n'est pas coté en bourse. De plus, la production d'aluminium à partir du minerai de bauxite nécessite beaucoup d'énergie, son prix est donc dépendant du prix du pétrole.

Par ses multiples avantages, l'aluminium est un matériau de choix pour de nombreux secteurs industriels, en particulier lorsqu'une réduction du poids est recherchée comme dans les secteurs de l'aéronautique, de la défense, de la construction et du transport. Cependant, l'aluminium est très peu utilisé sous sa forme pure. En effet, ses principales faiblesses concernent ses propriétés mécaniques bien plus faibles que celles de l'acier. Par exemple le module d'élasticité de l'aluminium est 3 fois plus faible que celui de l'acier S235. Pour pallier ce problème, des alliages d'aluminium sont élaborés en rajoutant divers éléments chimiques pour obtenir les propriétés désirées pour chaque application. Ces ajouts peuvent, par exemple, permettre d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques ou faciliter l'usinage. Malheureusement, ces ajouts ne sont pas sans conséquence sur la résistance à la corrosion de l'alliage obtenu. C'est le cas du zinc dont l'ajout permet d'obtenir un alliage avec de meilleures performances mécaniques mais une diminution importante de la résistance à la corrosion.

Pour élaborer des structures en contact avec le milieu marin, il est nécessaire que le matériau de base possède une résistance accrue à la corrosion car cet environnement est particulièrement agressif (quantité importante de chlorure et nombreux polluants dans les ports). La couche passive protégeant les alliages d'aluminium est déstabilisée par les chlorures présents et la surface peut alors être corrodée. L'utilisation de magnésium comme élément d'alliage permet d'améliorer la résistance à la corrosion, tout en ayant de bonnes caractéristiques mécaniques.

[1] Ces chiffres proviennent du London Metal Exchange, qui gère 80% des échanges mondiaux et fixe la cotation de référence des métaux non ferreux en bourse.

Par ailleurs, le milieu marin est riche en microorganismes capables de coloniser les surfaces exposées et de s'organiser en biofilms. Il s'agit d'agrégats microbiens qui sécrètent des polymères extracellulaires les protégeant du milieu extérieur. De nombreux microorganismes sont connus pour former de telles structures qui favorisent les réactions de corrosion, par exemple des bactéries catalysant la réduction de l'oxygène, des bactéries productrices d'acides, des bactéries réduisant des métaux, des bactéries sulfato-réductrices… Ces divers mécanismes correspondent à de la biocorrosion. Ce phénomène rend le milieu marin encore plus agressif et même les alliages d'aluminium riches en magnésium ne peuvent être utilisés sans protection.

Quelles sont les solutions actuelles pour protéger les alliages d'aluminium et leurs limites ?

Plusieurs procédés existent pour protéger les alliages d'aluminium contre la corrosion. La meilleure protection est obtenue avec un premier traitement par anodisation utilisant le chrome hexavalent (Vargel, 2020). Cet élément a été reconnu comme étant très toxique et nocif pour l'environnement. La commission de régulation européenne a ainsi décidé de proscrire son utilisation dès 2017 via la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) qui contrôle les substances chimiques mises sur le marché européen[2]. La problématique de remplacement de ce procédé continue d'animer la recherche, dans le but de lui trouver un substitut équivalent en termes de performances. Certaines industries sensibles (aéronautique, militaire et spatiale) ont obtenu un sursis face à cette interdiction car aucune alternative convaincante n'est actuellement disponible.

Dans le cas des coques de bateaux, l'utilisation de peintures biocides est préconisé pour éviter l'effet néfaste du biofouling (accumulation de matière organique d'origine marine). Ces peintures sont conçues pour se détériorer au cours du temps et relâcher en continu des produits biocides. De toute évidence, ce relargage massif de produits toxiques soulève des inquiétudes quant aux dangers environnementaux pour la faune et la flore marines (Amara et al., 2018; Molino et al., 2019; Viana et al., 2020; Watermann and Eklund, 2019). Par ailleurs, le coût d'entretien lié à ces peintures peut être conséquent car il est nécessaire de remplacer la peinture dégradée régulièrement.

Enfin, la protection cathodique est souvent utilisée pour d'obtenir une protection supplémentaire des parties du bateau qui sont immergées (Orozco-Cruz et al., 2007). Pour cela, des électrodes sacrificielles en zinc se dégradent en lieu et place de l'alliage d'aluminium, causant une pollution du milieu marin par le zinc (Rousseau et al., 2009).

Et si la nature nous inspirerait de nouvelles solutions pour protéger les alliages d'aluminium ?

Les méthodes les plus souvent employées pour protéger l'aluminium en milieu marin présentent toutes des inconvénients majeurs comme nous venons de l'évoquer. De nouvelles solutions doivent être recherchées pour réduire le coût et l'impact environnemental de la protection de l'aluminium contre la corrosion, tout en ayant des performances proches de l'anodisation au chrome hexavalent.

[2] Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards chromium VI compounds Text with EEA relevance

Introduction générale

De nombreuses pistes sont étudiées par la communauté scientifique mais l'une des solutions pourrait paradoxalement provenir du milieu marin. En effet, une étude préliminaire effectuée par le LGC, le LNEG (Portugal) et CNR-IAS (Italie) en 2017, semblait indiquer que des microorganismes issus du milieu marin avaient entrainé la formation d'une couche potentiellement protectrice contre la corrosion (Marques et al., 2013). Suite à cette étude, le projet MICOATEC a été créé dans le but de mettre au point un procédé d'anticorrosion par biomimétisme des microorganismes marins.

Rattachée au projet, cette thèse a pour objectif d'étudier les modifications de surface induites par des microorganismes issus de sédiments de marais salants pour la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium. Pour mener à bien cette étude, la thèse s'organise autour de six chapitres :
-Le premier chapitre rassemble la bibliographie concernant les généralités sur les alliages d'aluminium, les différents types de corrosion auxquels ils sont confrontés, les traitements anticorrosion existants pour les protéger et l'influence des microorganismes dans ces phénomènes.
-Le deuxième chapitre expose le matériel et les méthodes utilisés au cours de ce travail.
-Le troisième chapitre présente les premières expériences qui ont permis de mettre au point le système expérimental. Ce système a été optimisé et utilisé pour obtenir les premières preuves de l'influence des microorganismes des sédiments du marais salant, formant une couche sur l'alliage d'aluminium. Ces premiers résultats ont donné lieu à une publication dans le journal *Corrosion Science*.
-Le quatrième chapitre concerne l'influence de l'état de surface initial de l'électrode d'alliage d'aluminium. Les expériences de ce chapitre permettent de déterminer la rugosité optimale pour favoriser les modifications de surface.
-Le cinquième chapitre a pour but d'étudier la genèse la couche par électrochimie. Il s'agit ici de comprendre sur quelle zone la couche se forme préférentiellement et comprendre en partie le mécanisme de sa formation.
-Le sixième chapitre étudie les propriétés protectrices de la couche puis présente une proposition des mécanismes de formation de cette couche, étayée par une analyse de la population microbienne.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L’ART

Les premières observations de la corrosion de l'aluminium en milieu marin remontent au début du 20ème siècle, lorsque la production de ce métal par électrolyse de l'alumine est devenue suffisamment rentable pour être utilisée dans l'industrie (Colombié, 2008). Plusieurs bateaux en aluminium sont alors construits tels que *Le Foudre* en 1895 pour la marine française et *Le Mignon* pour Alfred Nobel en 1902. Ils ont été victimes de phénomènes de corrosion qui sont aujourd'hui très prévisibles. En effet, les alliages utilisés sont riches en cuivre pour améliorer les caractéristiques mécaniques, altérant fortement la résistance à la corrosion, de plus les rivets en acier provoquent une forte corrosion galvanique (Vargel, 2020).
Depuis ces premières observations, de nombreuses études ont été effectuées pour comprendre l'origine de ces phénomènes suite à l'intérêt suscité par les nombreux avantages de l'utilisation de l'aluminium.

La première partie de ce chapitre se concentrera sur l'étude des alliages d'aluminium, sur leurs caractéristiques, leurs compositions mais également les différents types de corrosion auquel ils peuvent être sensibles ainsi que les méthodes mises en œuvre pour les protéger.
Un effet trop souvent négligé dans les études de la corrosion en milieu marin, est la contribution des microorganismes. En effet, certains chercheurs estiment que le rôle des microorganismes dans la corrosion des alliages d'aluminium est le plus souvent négligeable (Melchers, 2014). Nous verrons cependant l'influence positive ou négative de nombreux microorganismes sur la corrosion des alliages d'aluminium dans la deuxième partie de ce chapitre.
La troisième partie de ce chapitre abordera le contexte de la thèse ainsi que sa genèse.

I) Les alliages d'aluminium

1) Caractéristiques des alliages

L'aluminium sous sa forme pure présente des propriétés intéressantes pour l'utilisation en industrie :
- une faible masse volumique : ρ=2698 kg·m^3 (contre 7850 kg·m^3 pour le fer).
- une bonne conductivité électrique : σ=37,7.10^6 S·m^{-1} (environ 60% de la valeur du cuivre)
- une bonne conductivité thermique : λ=237 W·m^{-1}·K^{-1} (environ 60% de la valeur du cuivre)
- une très bonne tenue à la corrosion grâce à sa couche de passivation naturelle.

Il est cependant assez peu utilisé sous cette forme à cause de ses mauvaises propriétés mécaniques : Module d'élasticité E=70 GPa et résistance à la traction R_m=70-80 MPa (Barralis and Maeder, 2005; Lide, 2009; Vargel, 2020). C'est au travers des nombreux alliages d'aluminium disponibles que son utilisation présente un intérêt.

Un des principaux avantages de l'aluminium est la grande diversité des alliages disponibles conçus pour répondre à des besoins spécifiques, en particulier dans les domaines des transports, du bâtiment, des applications électriques et des emballages.
Les alliages d'aluminium sont regroupés en produits moulés et en produits corroyés. Dans cette partie, seuls ces derniers sont décrits. Les produits corroyés sont destinés à être transformés par des techniques de forge : le laminage, le filage ou le matriçage.
La désignation d'un alliage corroyé est composée de 4 chiffres, 1xxx à 8xxx, le premier chiffre indique le plus souvent l'élément d'alliage principal. Ce n'est pas le cas pour la série 1000 qui correspond à de l'aluminium pur (min 99%), les chiffres suivants indiquent la pureté de l'aluminium : les deux derniers

chiffres correspondent aux décimales après la virgule du pourcentage d'aluminium. Par exemple, les alliages 1050, 1350 et 1450 comportent 99,50% d'aluminium. L'exception concerne également la série 8000 qui rassemble les alliages avec divers éléments comme par exemple du fer (1,2-2,0% dans l'alliage 8006) ou du lithium (2,2-2,7% dans l'alliage 8090) (AFNOR, 2019). Les principaux éléments d'alliage sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium et le zinc. L'ajout de chacun de ces éléments modifie spécifiquement les propriétés de l'alliage, comme présenté dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Propriétés associées à l'ajout d'éléments chimiques à l'alliage avec la famille d'alliage d'aluminium correspondante quand celui-ci est majoritaire

Elément ajouté	Famille d'alliage si l'élément est majoritaire	Influence de l'élément sur les propriétés de l'alliage
Cuivre	2xxx	-Améliore les caractéristiques mécaniques -Facilite l'usinage -Diminue la conductivité -Diminue la résistance à la corrosion
Manganèse	3xxx	-Améliore les caractéristiques mécaniques -Améliore la tenue à la corrosion
Silicium	4xxx	-Rend l'usinage plus difficile -Améliore la résistance à la corrosion
Magnésium	5xxx	-Améliore les caractéristiques mécaniques -Améliore l'aptitude aux traitements de surface -Améliore la résistance à la corrosion
Silicium + Magnésium	6xxxx	-Améliore les caractéristiques mécaniques -Améliore fortement la résistance à la corrosion -Améliore fortement l'aptitude aux traitements de surface
Zinc	7xxxx	-Améliore fortement les caractéristiques mécaniques -Diminue la résistance à la corrosion

Pour un alliage donné, il faut également prendre en compte son état métallurgique qui influence considérablement ses propriétés mécaniques. L'aluminium et ses éléments d'alliage sont mélangés à température élevée pour obtenir une solution liquide et homogène. Puis, au cours du refroidissement, la solution cristallise et des grains se forment (Figure 1-1) (Guinier, 1942). Les grains constituent des zones homogènes de la solution solide (ou la matrice). A l'intersection de ces grains, des éléments d'alliage précipitent suite à la diminution de leur solubilité au cours du refroidissement. La présence de ces précipités permet de durcir l'alliage, en s'opposant aux mouvements des dislocations au sein du métal.

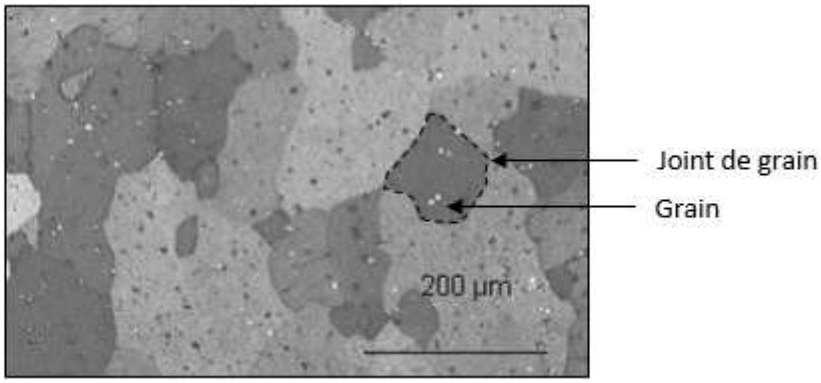


Figure 1-1 : Microstructure de l'aluminium 5083 vue au microscope optique (Popov et al., 2006)

Pour modifier la taille des grains et par conséquent les caractéristiques mécaniques de l'alliage, des traitements sont réalisés, correspondant à différents états métallurgiques (AFNOR, 2017) :
F : brut de transformation, aucun traitement thermique n'a été réalisé.
O : recuit, atténue le durcissement et diminue les caractéristiques mécaniques.
H : durcissement par écrouissage, réservé aux familles 1xxx, 3xxx, 5xxx et 8xxx.
T : durcissement structural, réservé aux alliages des familles 2xxx, 6xxx et 7xxx.

Les caractéristiques mécaniques exigées sont obtenues en modifiant la taille des grains. Au cours du recuit, la recristallisation forme des grains de taille importante, diminuant la dureté. A l'inverse, l'écrouissage diminue la taille des grains, augmentant la dureté de l'alliage. L'écrouissage s'effectue en appliquant une déformation plastique à froid. Le laminage est un exemple de procédé de déformation à froid : la plaque d'aluminium est écrasée entre deux rouleaux, entrainant une réduction de l'épaisseur et un allongement des grains dans le sens du laminage (Figure 1-2).

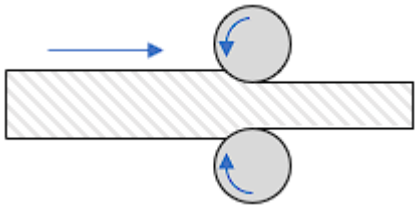


Figure 1-2 : Ecrouissage par laminage d'une plaque d'aluminium entre deux rouleaux

Tous les alliages sont susceptibles d'être durcis par écrouissage mais cette désignation est réservée aux alliages pour lesquels le durcissement structural n'est pas envisageable.

L'état métallurgique H, réservé aux alliages à durcissement par écrouissage, est désigné avec deux chiffres (AFNOR, 2017; Vargel, 2020):

- Le premier chiffre renseigne sur les traitements effectués :
H1X = écroui.
H2X = écroui et restauré (partiellement recuit).
H3X = écroui et stabilisé par traitement thermique.
H4X = écroui puis laqué ou vernis.

- Le deuxième chiffre (habituellement Hx2, Hx4, Hx6, Hx8 ou Hx9) indique le degré final d'écrouissage, soit le niveau de dureté caractérisé par la résistance à la traction minimale R_m :
Hx2 = état 1/4 dur, défini par un écrouissage à environ 12% de l'écrouissage maximal.
Hx4 = état 1/2 dur, défini par un écrouissage à environ 25% de l'écrouissage maximal.
Hx6 = état 3/4 dur, défini par un écrouissage à environ 50% de l'écrouissage maximal.
Hx8 = état 4/4 dur, défini par un écrouissage à environ 75% de l'écrouissage maximal.
Hx9 = état extra dur, avec un R_m supérieur à 10 MPa par rapport à l'état 4/4 dur.

Les différents états ainsi que leurs pourcentages d'écrouissage associés sont illustrés par la Figure 1-3.

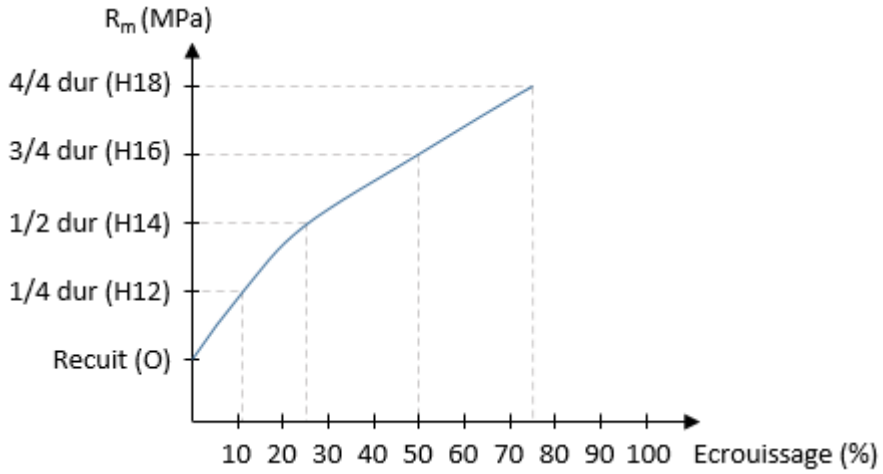


Figure 1-3 : Les états métallurgiques et le pourcentage d'écrouissage correspondant (Vargel, 2020)

Les deux chiffres permettent donc de désigner plusieurs états métallurgiques selon le niveau de dureté de l'alliage et le traitement effectué. Ces différents états sont regroupés dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Résumé des états métallurgiques H avec deux chiffres (AFNOR, 2017)

Traitement / Niveau de dureté	Ecroui	Ecroui et restauré	Ecroui et stabilisé	Ecroui puis laqué ou vernis
1/4 dur	H12	H22	H32	H42
1/2 dur	H14	H24	H34	H44
3/4 dur	H16	H26	H36	H46
4/4 dur	H18	H28	H38	H48
Extra dur	H19	-	-	-

- La désignation de l'état métallurgique H avec 3 chiffres, indique un traitement particulier, dont voici quelques exemples non exhaustifs :
H111 : Recuit et léger écroui par planage.
H112 : Les propriétés mécaniques sont obtenues par un travail à chaud ou par déformation à froid limité.
H116 : Réservé aux alliages 5xxx, avec une teneur en magnésium supérieure à 4%. Les caractéristiques mécaniques sont spécifiées et les traitements confèrent une résistance à la corrosion feuilletante.

L'état métallurgique T, réservé aux alliages à durcissement structural, correspond à une série de traitements thermiques durcissants ou adoucissants. De nombreux états métallurgiques T existent mais on peut citer les plus communs de T1 à T10 (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Principaux états métallurgiques T de l'alliage (AFNOR, 2017)

Etat métallurgique	Description des traitements
T1	Refroidi après mise en forme à température élevée et vieillissement naturel
T2	Refroidi après mise en forme à température élevée, métal travaillé à froid et vieillissement naturel.
T3	Solution chauffée, métal travaillé à froid et vieillissement naturel
T4	Solution chauffée et vieillissement naturel
T5	Refroidi après mise en forme à température élevée et vieillissement artificiel
T6	Solution chauffée et vieillissement artificiel
T7	Solution chauffée et sur-vieillissement artificiel
T8	Solution chauffée, métal travaillé à froid et vieillissement artificiel
T9	Solution chauffée, vieillissement artificiel et métal travaillé à froid
T10	Refroidi après mise en forme à température élevée, métal travaillé à froid et vieillissement artificiel

Le vieillissement est un processus pendant lequel les éléments d'alliage en sursaturation précipitent. Ce processus peut être réalisé naturellement à température ambiante ou réalisé artificiellement en chauffant l'alliage à une température en-dessous de la température de cristallisation, mais suffisamment élevée pour accélérer le processus.

L'état métallurgique a beaucoup d'influence sur les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction R_m et la limite d'élasticité avec 0,2% de déformation plastique résiduelle $R_{p0,2}$. Les alliages avec durcissement structural ont en général de meilleures propriétés mécaniques (Figure 1-4).

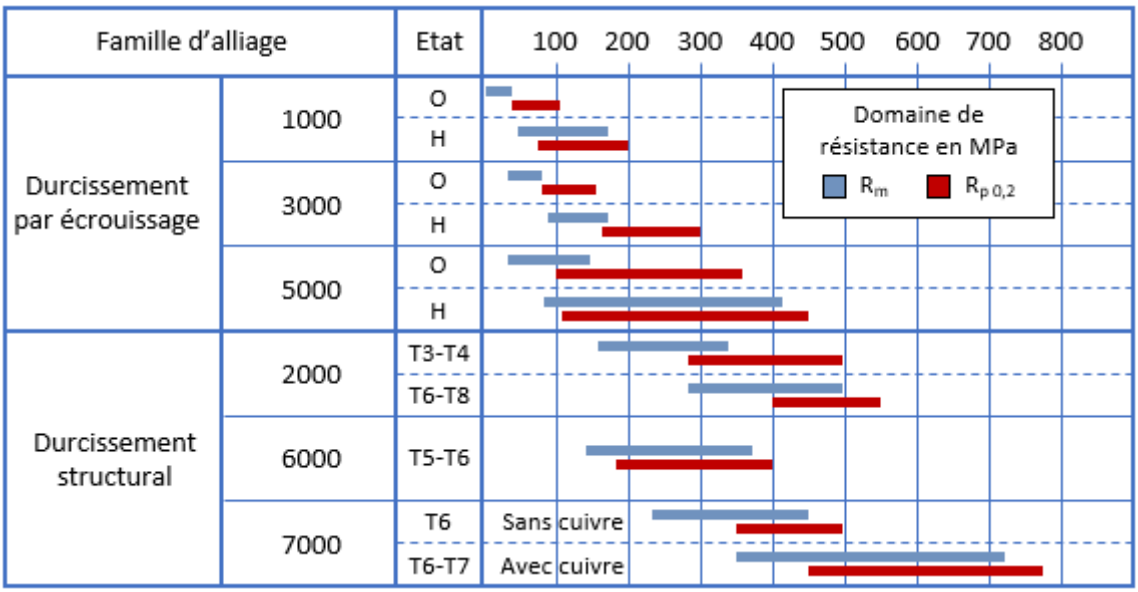


Figure 1-4 : Comparaison des domaines de résistances entre les différentes familles d'alliages (Develay, 1992)

2) Passivation de l'aluminium

L'aluminium a un potentiel standard de -1,67V/ESH (couple Al/Al^{3+}). Ce potentiel très bas indique que l'aluminium est facilement oxydable et devrait donc être instable en milieu aqueux ou humide. Cependant, quand l'aluminium est exposé à un milieu oxygéné, une couche de passivation se forme spontanément. Ainsi, pour mesurer le potentiel de l'aluminium, il a été nécessaire d'exposer une surface fraichement coupée d'un échantillon d'aluminium (Hagyard et al., 1966). Cette couche protectrice, responsable de la très bonne tenue à la corrosion de l'aluminium, est composée de deux couches superposées :

- Une première couche d'oxyde, uniforme et compacte, est formée à la surface de la matrice d'aluminium en présence d'oxygène selon la réaction suivante :

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3$$

Cette couche d'alumine se forme en quelques millisecondes même pour une faible pression partielle en oxygène (Dunlop and Benmalek, 1997). Cela s'explique par la très forte réactivité de l'oxygène avec l'aluminium. La température influence l'épaisseur de la couche mais elle se stabilise rapidement en quelques heures (Hunter and Fowle, 1956). L'épaisseur de cette couche varie entre 2 et 4 nm (Reboul et al., 1996; Tolley, 1950) et présente une résistivité électrique élevée, contrairement à l'aluminium.
L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 est amphotère, il se dissout en Al^{3+} en milieu acide (pH <4) et AlO_2^- en milieu basique (pH >9) comme illustré par le diagramme de Pourbaix de la Figure 1-5 (Cramer, 2005; Deltombe et al., 1957). La vitesse de dissolution dépend également de la nature de la base ou de l'acide. Par exemple, on observe une dissolution 25 fois plus rapide dans une solution d'hydroxyde de sodium (pH=12,7) que dans une solution d'ammoniaque (pH=12,2) (Vargel, 2020).
Cette première couche est également sensible à la corrosion par piqûre initiée par des anions présents dans le milieu, tel que les chlorures.

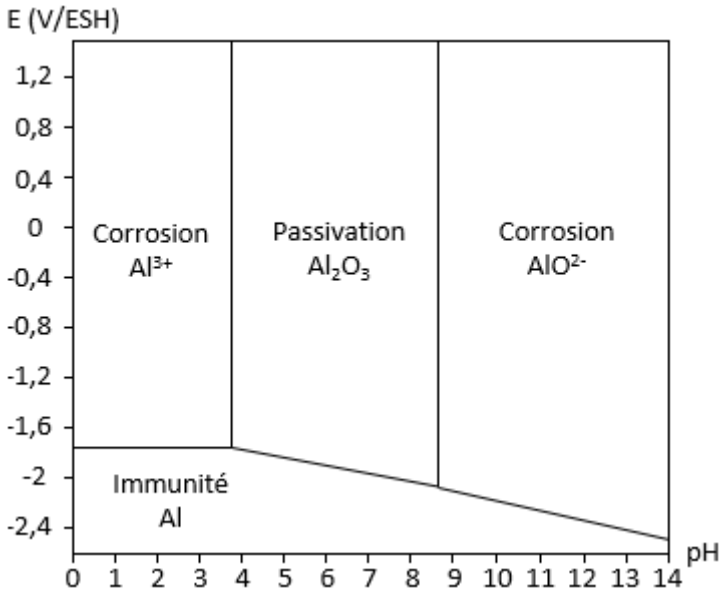


Figure 1-5 : Diagramme simplifié de Pourbaix pour l'aluminium dans l'eau pure à 25°C (Deltombe et al., 1957)

- La seconde couche se forme au contact de la première en réaction avec le milieu. Sa nature, la vitesse de formation et l'épaisseur finale dépendent de la nature du milieu ainsi que la température et l'humidité. Plus la température et l'humidité sont élevées, plus la couche croît rapidement (Godard, 1967; Hunter and Fowle, 1956). La composition de la couche varie selon le milieu mais elle est principalement formée de bayérite α-$Al(OH)_3$ en-dessous de 70°C et boehmite γ-AlOOH au-dessus de 100°C. Cette couche est plus poreuse que la première couche. De nombreuses impuretés peuvent s'adsorber à sa surface. La vitesse de formation diminue avec le temps et peut nécessiter plusieurs années à se stabiliser (Hunter and Fowle, 1956).

3) Les différents types de corrosion abiotique

Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à la corrosion abiotique. L'influence des microorganismes sera abordée dans la partie II de ce chapitre.

3.1) Généralités sur la corrosion

La corrosion d'un métal est le résultat de réactions électrochimiques entre le métal et son environnement, entrainant une dégradation de ses propriétés physico-chimiques. Dans un milieu aqueux, deux demi-réactions ont lieu simultanément mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur, échangeant des électrons à l'interface métal-eau :

- Oxydation du métal, provoquant sa dissolution :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

- Réduction d'un oxydant contenu dans le milieu :

$$X^{n-} + ne^- \rightarrow X$$

Ces réactions ont lieu dans la double couche à l'interface métal-eau, l'oxydation sur un site anodique chargé négativement et la réduction sur un site cathodique chargé positivement. Ces réactions provoquent respectivement un courant anodique (du métal vers la solution) et un courant cathodique (de la solution vers le métal). Au repos, ces courants sont égaux car les flux d'électrons entre le métal et la solution s'équilibrent.
Pour que ces réactions soient thermodynamiquement possibles, il est nécessaire que la variation de l'enthalpie libre de réaction soit négative :

$$\Delta_r G < 0$$
$$\Delta_r G = -n_{e^-} F \Delta E$$
$$\Delta_r G = -n_{e^-} F (E_{X/X^{n-}} - E_{M/M^{n+}})$$

$\Delta_r G$	Enthalpie libre de réaction (kJ.mol^{-1})
n_{e^-}	Nombre d'électrons e^- échangés
F	Constante de Faraday (C.mol^{-1})
$E_{X/X^{n-}}$	Potentiel d'équilibre du couple oxydant/réducteur de l'oxydant (V/ESH)
$E_{M/M^{n+}}$	Potentiel d'équilibre du couple oxydant/réducteur du métal (V/ESH)

La variation d'enthalpie libre est négative si $E_{X/X^{n-}} > E_{M/M^{n+}}$.
Les potentiels d'équilibre de chacun des couples oxydant/réducteur sont calculés d'après la relation de Nernst :

$$E_{ox/red} = E_0 + \frac{RT}{Fn_{e^-}} ln \frac{a_{Ox}}{a_{Re}}$$

E_0	Potentiel standard (V/ESH)
a_{ox}	Activité chimique de l'oxydant du couple
a_{red}	Activité chimique du réducteur du couple

Il est à noter que si $E_{X/X^{n-}} > E_{M/M^{n+}}$, la réaction de corrosion est thermodynamiquement possible mais cela ne prend pas en considération l'aspect cinétique de la réaction qui peut être suffisamment lente pour que celle-ci soit négligée.

3.2) Influence des éléments d'alliage

Pour former l'alliage d'aluminium, l'aluminium et les éléments d'alliage sont mélangés à haute température pour former une solution liquide homogène. En refroidissant, on obtient une solution solide, organisée sous forme de grains (ou matrice). La baisse de température entraine une diminution de la solubilité des éléments d'alliages sursaturés dans la solution, formant alors des précipités aux joints des grains (Ed, 1967; Ogura et al., 2004) (voir Figure 1-1). D'autres mécanismes de la formation des précipités sont proposés, comme la nucléation des précipités par la création de sites vacants suite à la trempe (Lorimer and Nicholson, 1966).

Nous avons vu dans le Tableau 1-1, que l'ajout de certains éléments a un impact positif ou négatif sur la résistance à la corrosion, en partie causée par la précipitation de ces particules qui influencent les réactions de corrosion. Les particules peuvent précipiter aux joints des grains et provoquer la corrosion intergranulaire (voir partie 3.3) mais elles peuvent également se développer sous forme d'inclusions dans les grains d'aluminium.
Pour prévoir si une réaction de corrosion entre deux métaux est possible, il est intéressant de comparer leurs potentiels libres. Si l'écart de potentiel est suffisamment élevé (>100mV), alors le métal avec le potentiel le plus bas sera significativement corrodé. Le potentiel libre, aussi désigné par le potentiel de corrosion ou Open Circuit Potential (OCP) en anglais, est le potentiel mesuré entre un métal et une électrode de référence immergés dans un milieu donné.
Les précipités et les inclusions sont de natures différentes par rapport à la matrice de l'alliage d'aluminium. Leurs potentiels libres diffèrent également et si l'écart est trop important par rapport à la matrice alors des réactions de corrosion sont possibles (voir partie suivante). Quelques exemples de potentiels libres (OCP), ainsi que les potentiels de la matrice d'un alliage 5083 et 1199, sont regroupés dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Potentiel libre (OCP) de particules intermétalliques (solution NaCl + H2O2, ASTM G 69) (Vargel, 2020)

	Particule intermétallique	Potentiel libre (mV/ECS)
Particule anodique par rapport à la matrice	Al_3Fe	-470
	Al_2Cu	-640
	Al_7Cu_2Fe	-650
Matrice d'aluminium pur, équivalent à l'alliage 1199		-750
Matrice d'un alliage 5083		-780
Particule cathodique par rapport à la matrice	Al_2CuMg	-910
	$MgZn_2$	-960
	Al_3Mg_2	-1150
	Mg_2Si	-1200

Lorsque ces particules sont à la surface de l'alliage et sont exposées au milieu extérieur, elles peuvent jouer le rôle de cathode ou d'anode et participer aux réactions de corrosion avec la matrice d'aluminium. Quand le potentiel de la particule est plus bas que celui de la matrice d'aluminium, celle-ci est dissoute et lorsque le potentiel est plus élevé, c'est la particule qui est attaquée (Ramgopal et al., 2001).

3.3) Corrosion intergranulaire

Nous avons vu dans la partie précédente que les précipités intergranulaires sont susceptibles de se former au niveau des joints de grains. La zone située en périphérie des joints, appelée PFZ pour Precipitate Free Zone, est appauvrie en éléments d'alliages car ils ont migré vers les joints de grains, ce qui modifie le potentiel de cette zone par rapport aux grains. La PFZ a donc un potentiel proche de l'aluminium pur, environ -750mV/ECS (Tableau 1-4).

Si un défaut de la couche de passivation de l'alliage d'aluminium expose une zone intergranulaire au milieu extérieur conducteur, alors un couple galvanique peut apparaître entre les précipités et la PFZ. Le défaut dans la couche d'oxyde peut être causé par exemple par une éraflure ou un autre phénomène de corrosion. Il est possible que des précipités issus la zone intergranulaire affleurent à la surface de l'alliage et soient mal protégés par la couche d'oxyde, permettant l'initiation de la corrosion intergranulaire. Vu de l'extérieur on observerait une corrosion par piqûre, dissimulant la corrosion intergranulaire bien plus néfaste pour l'alliage.
Les précipités avec un potentiel plus bas que la PFZ sont oxydés et les précipités avec un potentiel plus élevé que la zone appauvrie entrainent la dissolution de celle-ci (Figure 1-6).

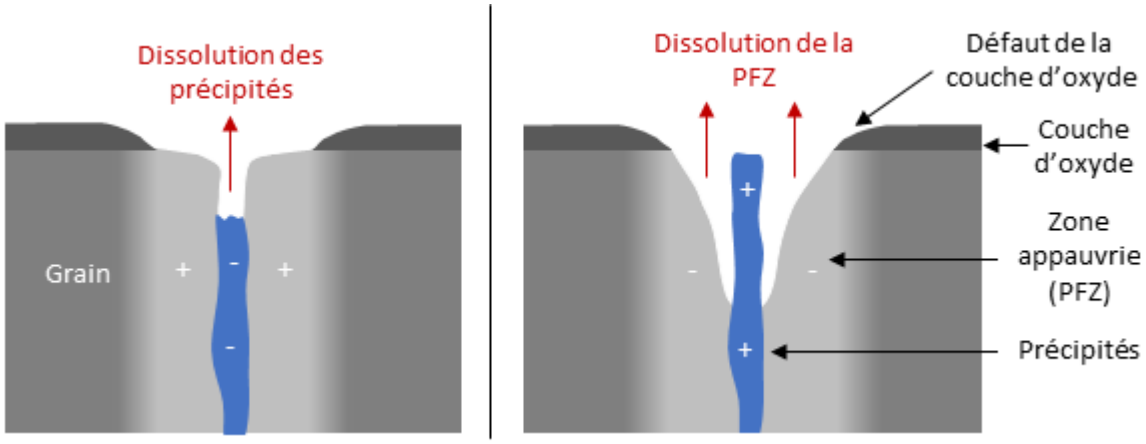


Figure 1-6 : Progression de la corrosion intergranulaire dans le cas où le potentiel des précipités est plus bas que celui de la PFZ (schéma de gauche) et dans le cas où le potentiel des précipités est plus élevé (schéma de droite)

Pour que cette corrosion se propage, trois conditions doivent être réunies (Vargel, 2020) :
- La couche d'oxyde doit avoir un défaut exposant la zone intergranulaire au milieu extérieur, sans phénomène de repassivation (immersion dans un milieu corrosif, présence de chlorure…).
- Pour que le couplage galvanique soit efficace, il faut une différence de potentiel d'au moins 100mV entre la zone appauvrie et les précipités.
- La précipitation aux joints de grains doit se propager de manière continue pour que cette corrosion se poursuive.

Les alliages de la famille des 2xxx et 7xxx sont les plus sensibles à la corrosion intergranulaire mais elle peut également survenir dans certains alliages de la famille 5xxx quand la concentration de magnésium dépasse les 3%. Dans ces alliages, des particules de Al_3Mg_2, avec un potentiel bien plus bas que celui de la matrice des alliages 5xxx, précipitent aux joints des grains et seront susceptibles d'être dissoutes (Searles et al., 2001).

3.4) Corrosion uniforme

Ce type de corrosion se produit lorsque l'aluminium est exposé à un milieu fortement acide ou basique dissolvant la couche de passivation (Figure 1-5). Le métal est alors exposé au milieu extérieur, entrainant la formation de nombreuses micro-piqûres de faible diamètre et faible profondeur, réparties sur toute la surface. L'aluminium est oxydé au niveau des sites anodiques en Al^{3+} et en parallèle une réaction de réduction a lieu sur les zones cathodiques, le plus souvent au niveau des particules intermétalliques. Ces réactions se produisent à la même vitesse sur toute la surface du métal, réduisant globalement l'épaisseur du métal au cours du temps (Cramer and Covino, 2003a).

Dans un milieu aqueux, l'oxydation de l'aluminium est simplifiée par la réaction suivante :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

Dans l'eau, différentes réactions de réduction peuvent avoir lieu selon la présence d'oxygène et le pH :

Réduction de l'oxygène dissous dans un milieu basique ou neutre	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Réduction de l'oxygène dissous en milieu acide	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Réduction des protons en milieu acide	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
Réduction de l'eau en milieu basique ou neutre (prépondérante)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

On obtient donc les différentes réactions d'oxydoréduction suivantes, selon l'oxygénation du milieu et son pH :

- En présence d'oxygène

$$3O_2 + 12H^+ + 4Al \rightarrow 4Al^{3+} + 6H_2O \quad \text{Milieu acide}$$

$$4Al + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Al(OH)_3 \quad \text{Milieu basique}$$

- En absence d'oxygène

$$Al + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + \frac{3}{2}H_2 \quad \text{Milieu acide}$$

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + \frac{3}{2}H_2 \quad \text{Milieu basique}$$

3.5) Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est une corrosion localisée, fréquemment observée sur les alliages d'aluminium, provoquant l'apparition de cavités à la surface du métal. Cette corrosion peut avoir lieu dans un environnement aqueux, à un pH proche de la neutralité et contenant des Cl^-, tel que l'eau de mer (Birbilis and Hinton, 2011; Bogar and Foley, 1972). Le phénomène de corrosion par piqûre peut être divisé en plusieurs étapes (Foley, 1986) (exemple avec un alliage 5xxx, Figure 1-7) :

- La phase d'amorçage pendant laquelle des ions chlorures sont adsorbés (Berzins et al., 1977) puis pénètrent la couche d'oxyde protectrice, au travers de défauts causés par des hétérogénéités de surface (particules intermétalliques, inclusions, rayures, …), pour atteindre la matrice d'aluminium avec laquelle les chlorures réagissent (McCafferty, 2003). La cinétique de la phase d'amorçage est généralement contrôlée par la réaction cathodique de réduction d'oxygène (Bogar and Foley, 1972; Reboul et al., 1996). La corrosion est donc d'autant plus sévère que le nombre de particules intermétalliques et d'inclusions exposées au milieu extérieur est élevé. Ceux-ci sont le plus souvent des sites préférentiels pour les réactions cathodiques (Aziz and Godard, 1952). Les réactions cathodiques, entrainent une augmentation du pH local autour de ces particules pouvant endommager la couche d'oxyde. Des réactions de même intensité ont lieu au niveau des zones anodiques, accompagnées d'une acidification locale en présence de chlorures, amorçant la piqûre (Park et al., 1999). Dès l'exposition de l'alliage dans le milieu, de nombreuses piqûres sont rapidement amorcées (10^{10}cm^{-2} sur un alliage avec 4% de cuivre) mais la plupart se repassivent (Aziz, 1956).

- La phase de propagation suit la phase d'amorçage lorsque la piqûre ne s'est pas repassivée et qu'une cavité se forme sous la couche de passivation (Bargeron and Givens, 1980; Natishan, 1989). Une réaction électrochimique a lieu entre l'intérieur et l'extérieur de la piqûre. La réaction cathodique, à la surface de l'alliage, contrôle la réaction de dissolution anodique de l'aluminium au fond de la cavité. La concentration en ions aluminium dans la cavité crée un champ électrique entrainant des ions Cl^- qui y réagissent pour former un intermédiaire réactionnel $AlCl_4^-$ par la réaction :

$$Al + 4Cl^- \rightarrow AlCl_4^- + 3e^-$$

Ce composé est hydrolysé libérant des protons ainsi que $Al(OH)_3$ d'après la réaction :

$$AlCl_4^- + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 4Cl^- + 3H^+$$

Ce milieu acide et riche en chlorure empêche la repassivation de l'alliage, permettant la propagation de la piqûre (Edeleanu and Evans, 1951).

- L'arrêt de la propagation est possible quand le pH dans la piqûre est inférieur à 3, car l'hydroxyde d'aluminium n'est plus stable et se solubilise en Al^{3+} qui migre vers l'ouverture de la piqûre. En parallèle, l'extérieur de la piqûre est basifié par les réactions cathodiques, soit par la production d'hydroxyde, soit par la consommation de protons (voir réactions dans la partie précédente).
L'oxyde d'aluminium précipite donc à l'extérieur de la piqûre, où le milieu est bien plus basique qu'à l'intérieur, pour former $Al(OH)_3$. L'accumulation de précipités forme un dôme blanc caractéristique de la piqûre sur aluminium, qui tend à fermer l'entrée de la piqûre, empêchant les échanges ioniques. Le processus de propagation est alors ralenti parfois jusqu'à son arrêt (Godard, 1960). La Figure 1-7 résume les différentes réactions impliquées dans la propagation de la corrosion par piqûre, sur l'alliage d'aluminium 5xxx. La corrosion par piqûre des alliages de la famille 5xxx est principalement causée par les précipités de $Al_6(FeMn)$ avec un potentiel plus noble que la matrice (Gehring and Peterson, 1981; Yasakau et al., 2018, 2007) et qui affleurent à la surface où ils sont le siège de réactions cathodiques. D'autres réactions sont possibles selon la nature des inclusions et des éléments d'alliage.

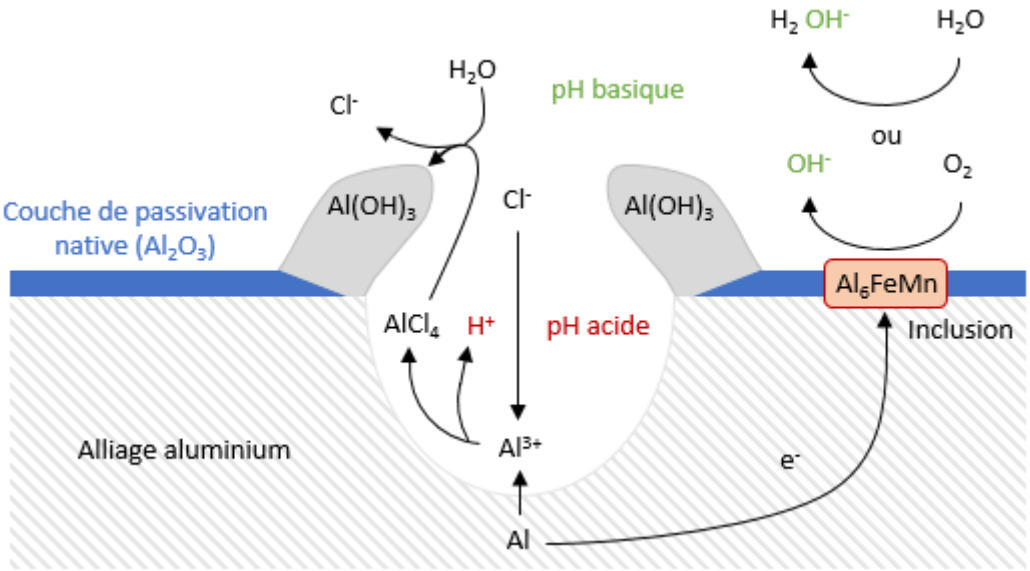


Figure 1-7 : Propagation de la corrosion par piqûre sur un alliage 5xxx

3.6) Corrosion feuilletante

Cette forme de corrosion est susceptible de se produire pour les alliages d'aluminium ayant subi un laminage ou un filage. Ces traitements entrainent la formation de grains allongés, parallèles à la direction de la déformation. La forme de ces grains a une forte influence sur la sensibilité à cette corrosion (Robinson, 1982). Des lamelles de précipités se forment entre les grains allongés, entraînant de la corrosion feuilletante selon les mêmes mécanismes que la corrosion intergranulaire.
En effet, à proximité des lamelles de précipités, une zone appauvrie en éléments d'alliage est à l'origine de cette corrosion par sa différence de potentiel avec la matrice (Figure 1-6). Les produits de corrosion, plus volumineux que les précipités, sont piégés entre les plans formés par le laminage entraînant la déformation du matériau (Figure 1-8) (Bobby Kannan et al., 2011; Zhao and Frankel, 2007). Tout comme la corrosion intergranulaire, cette corrosion feuilletante a pour origine un défaut dans la couche d'oxyde protectrice. Les alliages 2xxx et 7xxx sont les plus vulnérables à ce type de corrosion, mais elle peut être également observée sur les alliages 5xxx.

La présence d'hydrogène peut aggraver la sensibilité à cette corrosion (Petroyiannis et al., 2004), par exemple par la formation d'hydrures de magnésium (Charitidou et al., 1999).

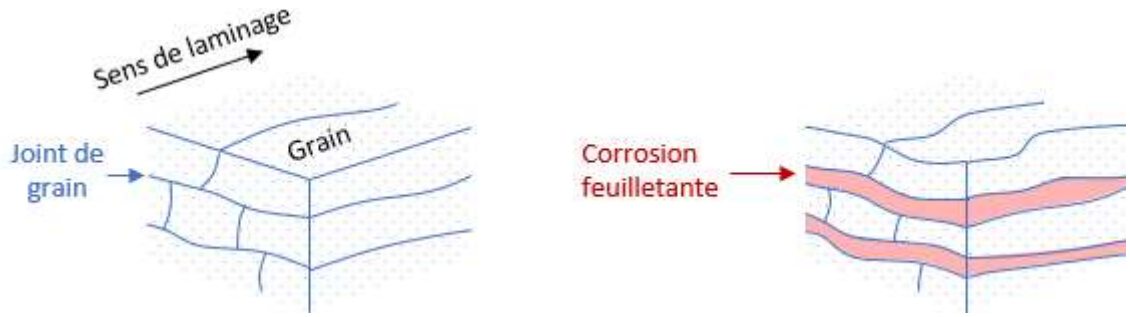


Figure 1-8 : Phénomène de corrosion feuilletante se propageant le long des grains formés par le laminage (Bobby Kannan et al., 2011).

3.7) Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'effet combiné d'un environnement agressif favorisant la corrosion et d'une contrainte mécanique. Trois conditions doivent être réunies pour que celle-ci se produise (Speidel, 1975) :
- L'alliage d'aluminium est susceptible à la corrosion intergranulaire.
- L'alliage subit une exposition prolongée à l'eau ou à l'humidité. La présence de chlorure est un facteur aggravant mais n'est pas obligatoire (Reboul et al., 1985; Scamans et al., 1976).
- L'application de contraintes mécaniques suffisamment importantes, qu'elles soient inhérentes à l'utilisation du matériau ou résultantes de sa fabrication. Par exemple, des tensions résiduelles, perpendiculaires aux grains, peuvent être provoquées par le laminage de plaques d'aluminium épaisses.

Deux mécanismes, agissant en synergie ou individuellement, semblent être responsables de la corrosion sous contrainte (Reboul and Baroux, 2011) :
- Un phénomène électrochimique dont le mécanisme est similaire à la corrosion intergranulaire mais orienté et accéléré par les tensions mécaniques. Un défaut dans la couche d'oxyde, initiant la corrosion, peut être provoqué par les tensions mécaniques. On observe une bonne corrélation entre la sensibilité à la corrosion intergranulaire et la corrosion sous contrainte qui serait donc contrôlée par des phénomènes électrochimiques pour les alliages 5xxx et 2xxx. Cependant, ce n'est pas le cas pour les alliages 6xxx légèrement sensibles à la corrosion intergranulaire mais insensibles à la corrosion sous contrainte. C'est pourquoi d'autres mécanismes ont été étudiés.
- La fragilisation par hydrogène est l'autre mécanisme envisagé expliquant la fissuration des métaux. L'hydrogène sous forme atomique (proton H^+) est capable de diffuser à l'intérieur du métal. Il peut alors se combiner pour former des hydrures métalliques, tel que l'hydrure de magnésium, modifiant les propriétés mécaniques locales de l'alliage. Il peut également se produire une interaction entre l'hydrogène et des défauts dans la matrice. La fragilisation par hydrogène entraine la diminution de la capacité à la déformation mécanique (diminution de la ductilité) favorisant l'apparition de fissures lors des tensions. Ce mécanisme explique pourquoi certains alliages, par exemple pour la famille des 7xxx, sans cuivre, sont susceptibles à la corrosion sous contrainte et insensibles à la corrosion intergranulaire. Les alliages de la famille 7xxx, 2xxx et 5xxx avec plus de 3% de magnésium sont les plus susceptibles à la corrosion sous contrainte.

3.8) Corrosion filiforme

La corrosion filiforme concerne uniquement les métaux peints ou recouverts d'une couche. Elle s'initie au niveau d'un défaut du revêtement et se propage sous la couche avec une forme de filament. Cette corrosion, bien qu'inesthétique, reste très superficielle et influence peu les propriétés de l'alliage. Cependant la couche du revêtement est altérée, parfois jusqu'à son décollement, exposant alors l'alliage au milieu extérieur (Liu et al., 2020).

Lors de la progression de cette corrosion, on peut distinguer « la tête » et « la queue » du filament (Figure 1-9). Au niveau de la tête, la dissolution anodique de l'aluminium permet au filament de s'étendre, tandis que des réactions cathodiques se produisent à proximité du niveau de la queue. La corrosion se propage tant que les produits de corrosion générés à la cathode sont suffisamment poreux pour laisser l'oxygène diffuser (Senöz and Rohwerder, 2011). Ces produits de corrosion sont plus volumineux que la matière qui a été consommée, d'où la détérioration du revêtement par son étirement, autour du filament.

La nature de l'alliage n'influence pas ce type de corrosion, tous les alliages y sont sensibles. La préparation de la surface avant l'application de la peinture, tel que le polissage, a une forte influence sur cette corrosion (Zhou et al., 2003).

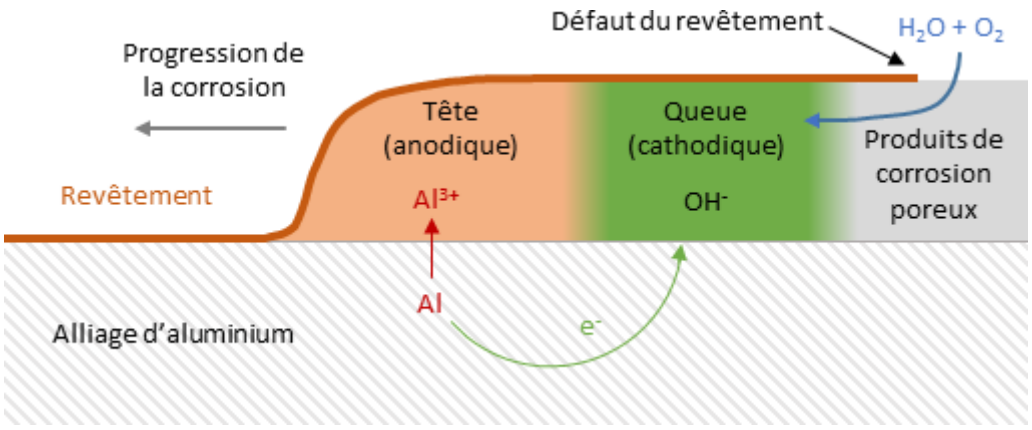


Figure 1-9 : Schéma de la progression d'une corrosion filiforme sous un revêtement

4) Traitements anticorrosion

Pour protéger l'alliage d'aluminium contre la corrosion, il est possible d'agir sur plusieurs paramètres.

4.1) Modification de la surface de l'alliage d'aluminium

Il est possible de modifier la surface du métal, par la formation d'un revêtement à partir des composés de l'alliage d'aluminium, dans le but d'isoler la matrice de l'alliage d'aluminium du milieu extérieur.

- Revêtement de boehmite :
La boehmite $\Upsilon - AlOOH$ est formée à partir de la couche d'oxyde Al_2O_3 naturellement présente à la surface de l'alliage. Le procédé est relativement simple, puisqu'il consiste à immerger l'alliage d'aluminium dans de l'eau à une température supérieure à 75°C (Diggle and Vijh, 1976). A cette température, la couche d'oxyde naturel instable est le siège d'une réaction anodique à partir de l'aluminium qu'elle contient :

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlOOH + 3H^+ + 3e^-$$

En parallèle, la réaction cathodique de la réduction de l'eau se produit au niveau du joint des grains. La couche de boehmite créée est poreuse mais à mesure que celle-ci devient plus épaisse, sa densité augmente. La porosité diminue et la diffusion de l'eau est entravée, diminuant la vitesse de création de la couche.
Ce type de protection n'est pas communément utilisé en industrie car nécessite un traitement de plusieurs heures avant d'obtenir un revêtement avec une couche suffisamment épaisse mais dont la performance est aléatoire.

- Anodisation (Vargel, 2020) :
Ce procédé consiste à appliquer un courant électrique pour développer artificiellement la couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3, naturellement présente sur la surface de l'alliage d'aluminium. Cette couche d'une épaisseur initiale de 2 à 4 nm, peut atteindre jusqu'à 100µm d'épaisseur par ce traitement. L'épaisseur est définie selon la qualité de la protection requise. La réaction qui se produit à la surface de l'électrode de l'alliage d'aluminium est la suivante :

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$$ (réaction anodique)

En parallèle, la réduction de l'hydrogène a lieu sur une cathode inerte plongée dans le milieu. La réaction anodique nécessite d'accéder à la matrice de l'alliage or la couche d'oxyde l'isole du milieu extérieur. Pour effectuer l'anodisation, il est donc nécessaire d'ajouter un acide dans le bain afin de dissoudre cette couche. Le résultat obtenu est une couche d'oxyde constituée de petites cellules hexagonales avec un micropore en son centre (Figure 1-10).

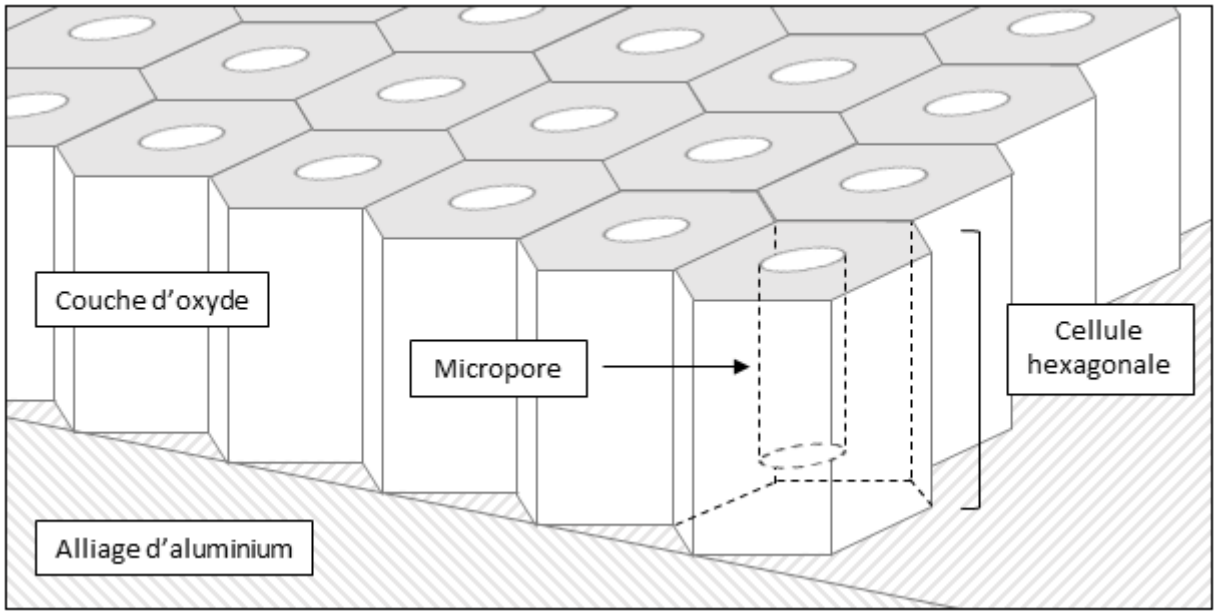


Figure 1-10 : Couche d'oxyde Al_2O_3 poreuse, obtenue par le procédé d'anodisation sur alliage d'aluminium.

La structure de ces pores est contrôlée par la composition de l'électrolyte du bain ainsi que par les paramètres du procédé électrochimique. L'acide est choisi selon la famille de l'alliage à traiter. L'anodisation des alliages 1xxx, 3xxx et 6xxx est généralement effectuée en présence d'acide sulfurique et l'acide chromique est utilisé pour les alliages de la famille 2xxx, 5xxx et 7xxx.
La couche d'oxyde d'aluminium créée par anodisation ne résiste pas aux pH acides ou basiques tout comme la couche d'oxyde naturel et la grande porosité de ce revêtement réduit sa performance protectrice. L'anodisation est donc complétée avec une immersion dans de l'eau bouillante pour former de la boehmite qui scelle les micropores (Ofoegbu et al., 2020). D'autres techniques pour sceller ces micropores sont étudiées, telle que l'application d'un sol-gel d'oxyde de graphène (Yu et al., 2019).

- Conversion au chrome hexavalent (Hagans and Haas, 1994) :
La conversion au chrome hexavalent est utilisée depuis plus de 80 ans pour son excellente protection contre la corrosion (Gigandet and Thiery, 2004). Une couche mixte d'hydroxyde de chrome et d'aluminium est formée selon les réactions suivantes :

$$2Al + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr(OH)_3 + H_2O + 2Al^{3+}$$

$$6OH^- + 2Al^{3+} \rightarrow 2Al(OH)_3$$

La couche de conversion ainsi créée permet de protéger la couche d'oxyde naturel et augmente le potentiel de piqûre de l'alliage (Zhao et al., 1998). Cette couche apporte une protection particulièrement efficace en milieu salin car elle inhibe l'adsorption de chlorure (Meng and Frankel, 2004). Une autre propriété particulièrement intéressante de cette couche est sa capacité d'autoréparation si elle est endommagée : les ions chromate sont solubles et peuvent migrer de la couche déjà créée vers les défauts.

Le principal inconvénient de cette protection est l'utilisation du chrome hexavalent (Cr VI) très toxique et nocif pour l'environnement. L'utilisation de ce produit chimique est proscrite depuis le 21 septembre 2017 sauf dans certains domaines d'application. La conversion au chrome hexavalent reste, par exemple, autorisée pour des applications dans le secteur de l'aéronautique, du spatial et les applications militaires car il n'existe pas de procédé alternatif suffisamment performant pour obtenir une protection équivalente. Cette autorisation prolongée sera révisée avant le 21 septembre 2024 et pourrait aboutir à l'interdiction totale de l'utilisation du chrome hexavalent[3].

- De nombreux autres procédés de conversion ont été mis au point, dans le but de concurrencer la protection fournie par la conversion au chrome hexavalent. Ces procédés sont brièvement décrits dans le Tableau 1-5, ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients :

Tableau 1-5 : Divers procédés de conversion pour remplacer le chrome hexavalent.

Éléments utilisés	Principe	Avantages/Inconvénients
Chrome trivalent, en présence d'ions fluor et zirconium	-Affinement de la couche d'oxyde naturel par les ions F^- -Formation d'une 1ère couche de AlF_6^{3-} (Li et al., 2011). -L'oxydation de l'aluminium s'accompagne de la réduction d'oxygène, ce qui augmente le pH. -La hausse du pH entraine la précipitation de Cr^{3+}et Zr^{4+}, formant une couche dense et protectrice. (Guo and Frankel, 2012)	-Procédé moins dangereux, avec du chrome trivalent, par rapport au chrome hexavalent (Bhatt et al., 2009). -La couche d'oxyde obtenue avec le chrome trivalent ne protège pas contre la corrosion avec autant d'efficacité que la couche obtenue avec le chrome hexavalent. La couche formée permet cependant la bonne adhésion d'un revêtement supplémentaire pour atteindre des performances similaires à la conversion avec le chrome VI. (Raps et al., 2006)
Phosphate avec du zinc, en présence de fluor	-Affinement de la couche d'oxyde naturel par les ions F^- -Formation d'une couche de cristaux de phosphate de zinc $Zn_3(PO_4)_2$ (Shi, 2000).	-Bonne protection mais n'est pas aussi performante qu'avec le chrome VI car la couche est poreuse (Shi, 2000). La protection reste inférieure après l'obturation des pores. (ZF Luftfahrttechnik GmbH, 2014)

[3] "Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards chromium VI compounds. Text with EEA relevance," 2014

Cérium	-Formation d'une couche d'hydroxyde de cérium, causée par la hausse du pH au niveau des intermétalliques. (Campestrini et al., 2004)	-L'efficacité dépend de la nature de l'alliage car la formation de la couche est favorisée par certaines particules intermétalliques, siège des réactions cathodiques. -L'épaisseur n'est pas homogène. -Capable d'autoréparation (Rosero-Navarro et al., 2009)
Titane + zirconium : mélange de H_2TiF_6 + H_2ZrF_6	-L'aluminium dissous en Al^{3+} par les ions fluorure, réagit avec le fluorotitanate pour donner : $AlF_6^{3-} + Ti^{4+}$. -Les particules intermétalliques de type $\alpha - Al(Fe,Mn)Si$ sont cathodiques par rapport au H_2ZrF_6. La réduction d'oxygène autour de ces particules permet de former les couches de TiO_2 et ZrO_2 (Lunder et al., 2004).	-Spécifique à certains alliages avec des intermétalliques $\alpha - Al(Fe,Mn)Si$, comme la série 6xxx. -Le recouvrement n'est jamais parfait car nécessite l'exposition des particules de $\alpha - Al(Fe,Mn)Si$ au milieu extérieur. Or ce sont les premières parties recouvertes d'une épaisse couche isolante (Nordlien et al., 2002).
Molybdate	-Formation d'une couche mixte d'oxyde de Mo IV et Mo VI. (Emregül and Aksüt, 2003)	-Protection peu efficace. -Permet de retarder l'apparition des piqûres et diminue leur nombre. (Pyun and Na, 2004)

4.2) Les revêtements protecteurs

Dans la partie précédente, la surface du métal est modifiée en utilisant l'alliage d'aluminium, mais il est également possible d'appliquer un revêtement protecteur sans utiliser des éléments de l'alliage pour l'isoler du milieu extérieur.

4.2.1) Revêtement organique et biocide

Ce type de revêtement regroupe les peintures, les vernis ainsi que les laques. Leur performance est fortement liée à la préparation de la surface de l'alliage d'aluminium avant application. La surface est généralement dégraissée chimiquement en utilisant une solution basique, puis oxydée avec une solution acide. Enfin, pour permettre une meilleure adhérence du revêtement une couche de conversion est créée ou une anodisation est effectuée (Buchheit, 2018). Une mauvaise préparation peut conduire au vieillissement prématuré du revêtement et au développement de la corrosion filiforme (voir partie 3.8) (Zhou et al., 2003). Ces revêtements servent le plus souvent un but esthétique car ils ne protègent pas convenablement l'alliage d'aluminium (Koehler, 1971). L'application d'une couche trop épaisse serait préjudiciable à la résistance à la corrosion car on observe alors un décollement du revêtement, favorisant également la corrosion filiforme (Slabaugh and Grotheer, 1954).

Un problème majeur pour les structures immergées en milieu marin est l'accumulation de biofouling, entrainant une détérioration des matériaux. Le biofouling est composé de biofilm, mais également de macroorganismes issus de la faune et la flore marine (éponges, algues, actinies, coraux, …). Pour les coques de bateau, cette accumulation augmente le poids et diminue l'hydrodynamisme, entrainant une perte de vitesse ainsi qu'une surconsommation de carburant. Une solution a été apportée par l'utilisation de peintures biocides. Certaines de ces peintures sont conçues pour se détériorer de manière contrôlée par les forces de cisaillement lors de la navigation, permettant de relâcher les biocides qu'elles contiennent. De nombreuses études attestent du danger environnemental de ces peintures (Amara et al., 2018; Molino et al., 2019; Viana et al., 2020; Watermann and Eklund, 2019).

4.2.2) Les revêtements sol-gel

Ce type de revêtement est obtenu par trempage de l'alliage d'aluminium dans une solution liquide, le « sol » qui se gélifie en couche solide pour former le « gel ». La solution liquide peut également être appliquée par pulvérisation. Les précurseurs de départ dans la solution sont le plus souvent sous la forme de $M(OR)_n$, avec M le métal (en général du silicium mais aussi aluminium, zirconium, titane, …) et R un groupement alkyle. Une réaction de polymérisation par hydrolyse puis condensation entraine la formation d'un réseau de liaisons M-O-M, menant à la gélification du revêtement (Bonino et al., 2011).

La couche produite est inorganique mais il est possible d'ajouter des composés organiques pour améliorer sa plasticité, devenant alors un sol-gel hybride organique-inorganique.
Ce procédé est à utiliser après un prétraitement (anodisation, couche de conversion) et la bonne adhésion du revêtement sol-gel aux peintures permet d'avoir recours à des post-traitements (Voevodin et al., 2005).

Du cérium peut être ajouté lors de la formation du revêtement sol-gel pour obtenir une protection anticorrosive active (del Olmo et al., 2021). Au niveau des défauts de la couche, des ions OH^- sont produits sur le site cathodique de la réaction de corrosion. Les ions Ce^{3+} sont suffisamment mobiles pour aller réagir avec les OH^- au niveau du site cathodique et former des hydroxydes $Ce(OH)_3$, ensuite oxydé en $Ce(OH)_4$ puis en CeO_2 insoluble. L'oxygène ne peut donc plus atteindre les sites cathodiques, ce qui entrave la réaction de corrosion (Yoganandan et al., 2015).

Avec un tel revêtement, il est possible d'atteindre des performances similaires aux traitements avec le chrome hexavalent, cependant le cérium a tendance à migrer trop rapidement vers les zones exposées. Cette fuite du cérium présent dans le revêtement vers le milieu extérieur, compromet alors la capacité d'autoréparation de la couche sur le long terme (Barton et al., 2017). Des études tentent de pallier ce problème en utilisant par exemple des nano-contenants qui stockent le cérium pour éviter une migration trop rapide (Manasa et al., 2017). Les nano-contenants sont des capsules de volume nanométrique, pouvant contenir une substance active (Nguyen-Tri et al., 2020). Certains revêtements tel que les Bis amino-silane ont une efficacité limitée dans l'eau de mer car les chlorures peuvent y pénétrer et atteindre le substrat (Zhu and Ooij, 2004). Enfin, il manque des données pour connaitre le comportement de ces protections face à certains types de corrosion, comme par exemple la corrosion sous contrainte (de Damborenea et al., 2014) particulièrement présente avec les coques des bateaux.

4.3) Modification du milieu

Pour protéger l'alliage d'aluminium contre la corrosion, il est intuitif de penser à l'isoler du milieu agressif en modifiant sa surface ou en lui appliquant un revêtement. Il est cependant possible de modifier le milieu agressif auquel l'aluminium est exposé.

4.3.1) Inhibiteur de corrosion

L'utilisation d'inhibiteur de corrosion se fait le plus souvent par l'ajout d'une substance destinée à réduire l'agressivité du milieu par rapport au métal. Il est possible d'ajouter cette substance directement dans le milieu, dans un circuit fermé ou dans un volume suffisamment faible pour être traité. Il n'est pas envisageable de traiter de trop grands volumes avec des inhibiteurs de corrosion, cependant il est possible d'inclure ces inhibiteurs dans les peintures et revêtements.
Il existe de nombreux inhibiteurs avec différents mécanismes de protection mais dans le cas de l'aluminium, les terres rares sont souvent utilisées et en particulier du cérium Ce^{3+} (del Olmo et al., 2021; Manasa et al., 2017), parfois accompagné de zirconium Zr^{4+} (Manasa et al., 2017). Le zirconium peut également être utilisé seul (Andreatta et al., 2010). Ces inhibiteurs cathodiques sont intégrés dans le revêtement de l'alliage d'aluminium et sont susceptibles d'être libérés lorsque la couche est endommagée, provoquant une diminution de la réaction cathodique de corrosion (Constantin, 2011). L'ajout de chrome hexavalent dans les peintures et vernis, sous forme de chromate de zinc ou chromate de strontium (Constantin, 2011), permettait d'améliorer la protection contre la corrosion. Les ions chromates empêchent la pénétration des chlorures et joue également le rôle d'inhibiteur anodique lorsque le revêtement est endommagé (Bonino et al., 2011). De tels produits sont aujourd'hui réglementés et tendent à disparaitre.

4.3.2) Protection cathodique

La modification du milieu peut se faire par l'introduction d'un métal immergé en contact avec l'alliage d'aluminium à protéger (Creus et al., 2019). Ce métal doit avoir un potentiel de corrosion plus bas (moins noble) que l'alliage d'aluminium à protéger et la différence de potentiel entre les deux métaux doit être supérieur à 100mV. Un couplage galvanique efficace est ainsi créé entre le métal ajouté (anode) et l'alliage d'aluminium (cathode). L'alliage d'aluminium est protégé au détriment de l'anode sacrificielle qui est consommée par corrosion galvanique. Le zinc remplit le plus souvent le rôle d'anode sacrificielle mais des alliages spéciaux d'aluminium avec de l'indium et de l'étain sont également utilisés (Orozco-Cruz et al., 2007).

Une autre technique, pour réaliser une protection cathodique, consiste à appliquer une polarisation cathodique au métal à protéger. Il est alors nécessaire d'utiliser une anode inerte, généralement un métal noble tel que le platine, pour fermer le circuit électrique.
La protection cathodique peut être difficile à mettre en place pour l'aluminium car si la réaction cathodique est trop importante, l'augmentation du pH lors de la réduction de l'oxygène peut détériorer la couche d'oxyde naturel sensible aux pH trop élevés (Figure 1-5) . Par exemple, les anodes en magnésium sont trop électronégatives pour être utilisées (Lennox et al., 1973). D'autre part, si le milieu est faiblement oxygéné, on peut observer la réduction de l'eau formant du dihydrogène qui fragilise l'alliage d'aluminium (Vargel, 2020).

Pour protéger de grandes surfaces, telles que les coques des bateaux, les anodes sacrificielles sont préférées. Ces anodes se dissolvent en protégeant l'aluminium et libèrent des ions Zn^{2+} directement dans l'eau de mer, causant une pollution par le zinc (Rousseau et al., 2009).

4.4) Conclusion sur les traitements anticorrosion

Dans un milieu agressif contenant beaucoup de chlorures, tel que l'eau de mer, l'anodisation et la conversion au chrome hexavalent sont les traitements les plus efficaces. La protection apportée est excellente : des résistances chimique et électrique élevées, une autoréparation de défauts dans la couche et une très bonne adhésion pour les revêtements à appliquer dans un but décoratif ou en post-traitement (ZF Luftfahrttechnik GmbH, 2014). De plus, la couche ainsi créée inhibe l'adhésion des chlorures, un atout pour l'immersion en milieu marin. Comme nous l'avons vu, l'utilisation du chrome hexavalent n'est plus envisageable compte tenu des nouvelles restrictions européennes REACH[4]. Des alternatives prometteuses sont étudiées mais aucun traitement actuel ne peut rivaliser avec les performances des traitements au chrome hexavalent. Nous avons également évoqué l'inconvénient des techniques aujourd'hui utilisées et toujours autorisées, telles que les peintures biocides et les anodes sacrificielles.

La recherche se mobilise pour trouver des nouvelles solutions satisfaisant les critères de protection ainsi que les aspects écologiques et économiques sans ces inconvénients majeurs.

5) Alliage d'aluminium 5083 H111 dans l'eau de mer

Dans cette thèse, nous utiliserons l'alliage d'aluminium 5083 H111, principalement allié avec du magnésium à hauteur de 4,5%. D'après la norme européenne prEN 573-3:2019, la composition doit être conforme aux données du Tableau 1-6 (AFNOR, 2019).

Tableau 1-6 : Composition élémentaire en pourcentage massique d'un alliage 5083 d'après la norme prEN 573-3:2019 (AFNOR, 2019)

Elément	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Zn	Ti	Cu	Al
$\%_m$	4,0-4,9	0,4-1,0	0,4	0,4	0,05-0,25	0,25	0,15	0,10	Reste

L'état métallurgique H111 correspond à un recuit et léger écroui par planage (AFNOR, 2017). La composition de l'alliage 5083, ainsi que les traitements appliqués pour obtenir l'état métallurgique H111, lui confèrent les propriétés physiques et mécaniques récapitulées dans le Tableau 1-7.

[4] "Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards chromium VI compounds. Text with EEA relevance," 2014

Tableau 1-7 : Propriétés physiques de l'alliage 5083 H111 comparé à l'alliage 1050 (aluminium quasiment pur), pour une épaisseur comprise entre 6,3 et 12,5 mm, à une température entre 0 et 30°C (AFNOR, 2018; Hesse, 2016; Vargel, 2020)

Propriété physique	Alliage 5083 H111	Alliage 1050 O
Densité ($kg \cdot m^3$)	2660	2700
Conductivité électrique σ ($S \cdot m^{-1}$)	18.10^6	$37,7.10^6$
Conductivité thermique λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	117	229
Module d'élasticité E (GPa)	71	69
Résistance à la traction R_m (MPa)	270 - 345	70-80
Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	> 115	> 20
Elongation A (%)	> 16	35
Dureté Brinell (HB)	75	20

En comparant l'alliage 5083 avec l'alliage 1050 (correspondant à l'aluminium pur à 99,5%), on remarque que les éléments ajoutés pour former l'alliage 5083 ont amélioré les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, la limite d'élasticité, l'élongation et la dureté. Contrairement à l'aluminium pur, cet alliage peut ainsi être utilisé dans des structures métalliques. La forte teneur en magnésium confère à l'alliage 5083 les meilleures performances mécaniques de la série 5xxx (Figure 1-11) (Vargel, 2020).

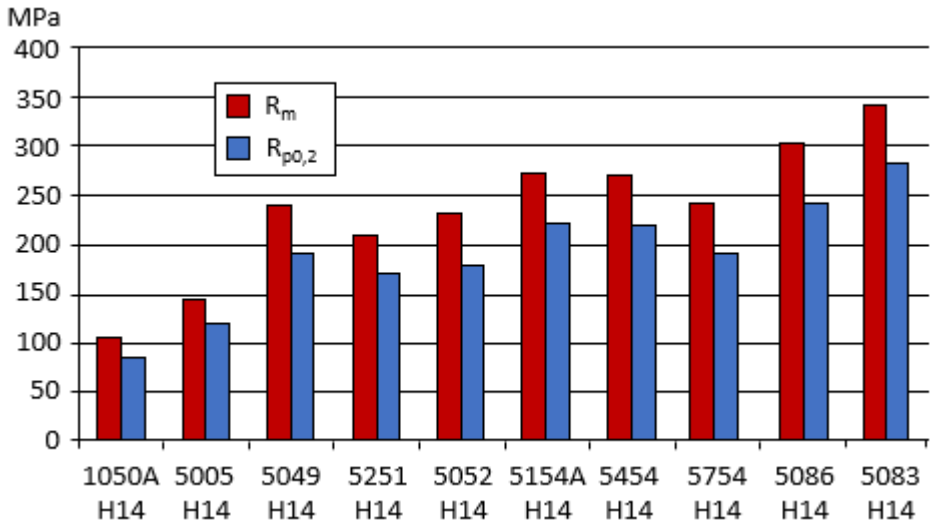


Figure 1-11 : Comparaison de la résistance à la traction R_m et la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ des alliages de la série 5xxx ainsi que l'alumnium pur à 99,5% (1050A) pour une tôle d'épaisseur 1,5 - 3mm, d'après le standard EN 485-2 (Vargel, 2020)

Le magnésium a également un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion de l'alliage en diminuant la vitesse de réaction cathodique (Sukiman et al., 2012). Cette grande résistance en fait un matériau de choix pour l'utilisation en milieu marin. Cependant, l'ajout trop important de magnésium entraine une sensibilité accrue aux corrosions intergranulaire et sous contrainte car des particules de Al_3Mg_2 et Mg_2Si sont susceptibles de se former aux joints de grains. Leurs potentiels très bas par rapport à la matrice, respectivement -1150 et -1200mV/ECS, entraine leur dissolution (Yasakau et al., 2007) (Figure 1-6, cas 1). La précipitation de ces particules devient significative à partir de 3,5% de magnésium dans l'alliage et concerne donc l'alliage 5083. Son ajout est limité à 5% pour éviter de favoriser significativement la corrosion intergranulaire et sous contrainte (Goswami et al., 2010).

Le diagramme de Pourbaix (E/pH) expérimental (Figure 1-12) indique les différents domaines de passivité et de corrosion en milieu chloruré de l'alliage 5086, très proche en composition de l'alliage 5083 (Composition de l'alliage 5086 en $\%_m$: Mg 3,5 - 4,5 ; Mn 0,2 – 0,7 ; Fe 0,5 ; Si 0,4 ; Cr 0,05 – 0,25 ; Zn 0,25 ; Ti 0,15 ; Cu 0,10 ; Al reste (AFNOR, 2019)).

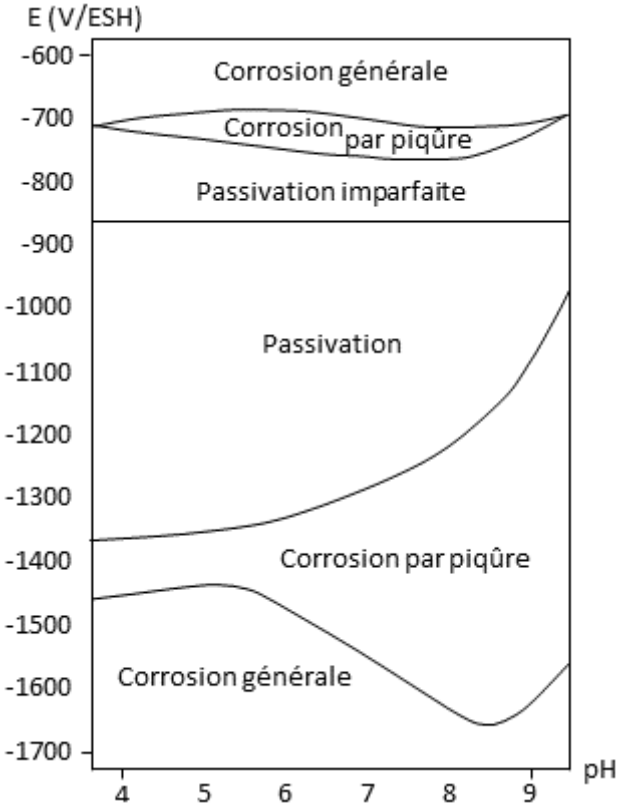


Figure 1-12 : Diagramme de Pourbaix (E/pH) expérimental de l'alliage 5086 en milieu chloruré (Gimenez et al., 1981)

L'alliage 5083 contient également du fer et du manganèse. Des particules de Al_3FeMn sont donc susceptibles de se former, favorisant la corrosion par piqûre car ce sont des sites préférentiels pour la réduction de l'oxygène (Aziz and Godard, 1952). La hausse du pH local provoquée par cette réaction peut être suffisamment élevée pour entrainer une corrosion de la matrice autour de l'inclusion, provoquant le détachement de l'intermétallique (Nisancioglu et al., 1985; Park et al., 1999).
Les alliages de la famille 5xxx sont sensibles à la corrosion par piqûre, la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte et la corrosion par exfoliation.

L'eau de mer est un milieu très conducteur par sa salinité moyenne de 35 $g.L^{-1}$ et agressif par sa teneur élevée en chlorure d'environ 19 $g.L^{-1}$ (Lyman and Abel, 1958). Ces chlorures déstabilisent la couche d'oxyde à la surface de l'alliage d'aluminium, selon un mécanisme mal connu. Ils pourraient traverser la couche d'oxyde pour initier les réactions de corrosion avec la matrice mais également s'adsorber à la surface et altérer la couche en formant des complexes avec celle-ci (Natishan and O'Grady, 2014). L'oxygène dissous, présent à une concentration d'environ $8mg.L^{-1}$, joue un double rôle car il contribue à la réaction cathodique de corrosion mais il permet également la formation spontanée de la couche protectrice d'oxyde d'aluminium.
Enfin, il faut être particulièrement attentif à la ligne d'eau d'un matériau partiellement immergé dans l'eau de mer. Une réaction de corrosion peut se produire entre la zone à l'air libre exposée à l'oxygène,

qui sera donc une cathode, et la zone immergée, une anode. La corrosion entrainera la dissolution du métal situé juste en dessous de la ligne d'eau (Vargel, 2020). Dans le cas de l'aluminium, le phénomène prépondérant à la ligne d'eau est plutôt lié à la différence de concentration en chlorure. En effet, une corrosion sévère peut se produire au niveau du ménisque par évaporation de l'eau de mer, causant une forte concentration locale en chlorure. Cependant, l'expérience montre que cette zone n'est pas préférentiellement attaquée dans le cas de l'alliage d'aluminium 5083 (Fiaud et al., 1986).

II) Influence des micro et macroorganismes sur la corrosion des alliages d'aluminium

Dans les parties précédentes, nous avons étudié les différents mécanismes de corrosion abiotique des alliages d'aluminium et en particulier sur l'alliage 5083 H111 immergé dans l'eau de mer. Toutefois, si le milieu marin favorise le développement de la corrosion par sa forte conductivité et sa concentration élevée en chlorure (Vashi and Kadiya, 2009), il ne faut pas oublier de prendre en compte l'activité de la population microbienne présente.
Lorsqu'un matériau est exposé à un milieu non stérile, à terme, sa surface se recouvre de biofilm. Celui-ci est constitué d'une communauté de microorganismes adhérés à la surface solide et entourés de substances polymériques extracellulaires (EPS) (Flemming and Wingender, 2010; Ghannoum et al., 2015). Cette forme d'organisation en biofilm permet aux microorganismes de mieux adhérer aux surfaces (Frank and Belfort, 2003), de se développer plus efficacement (Cescutti et al., 1999) et de se protéger des agressions externes (Looijesteijn et al., 2001).

Le développement du biofilm comporte plusieurs phases (Figure 1-13). Il commence par l'adhésion de bactéries planctoniques à la surface du matériau, dans le cas des alliages d'aluminium, cette phase voit l'apparition de liaisons covalentes C-O-Al (Rajasekar and Ting, 2010). Plusieurs paramètres déterminent la facilité avec laquelle les premières bactéries colonisent la surface tels la rugosité, les charges de surface et la mouillabilité (Little et al., 1991). C'est pourquoi il est possible de favoriser le développement d'un biofilm en modifiant la rugosité ou en polarisant le matériau. La taille du biofilm dépend de la population bactérienne qui colonise et des conditions physico-chimiques du milieu. Elle peut varier d'une simple monocouche de bactéries, parfois d'une multitude de spots répartis à la surface, jusqu'à atteindre un centimètre d'épaisseur (Beech et al., 2000). Le biofilm est une structure dynamique et, à partir d'une certaine épaisseur, on observe le détachement de certaines bactéries qui iront se déposer sur d'autres surfaces pour les coloniser.

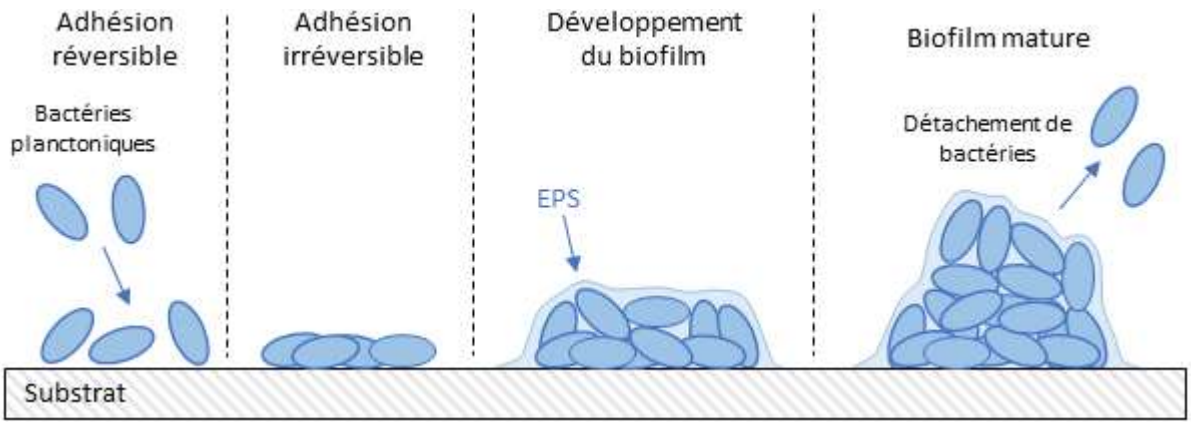


Figure 1-13 : Formation et évolution d'un biofilm à la surface d'un matériau

La formation et la présence d'un biofilm peut modifier à leur tour les caractéristiques de la surface du matériau. Certains microorganismes sont capables d'influer sur les réactions de corrosion, de manière directe ou indirecte selon les matériaux et le milieu. Cette influence des microorganismes sur la corrosion est historiquement perçue comme négative. Une des premières publications sur le sujet concerne l'étude de bactéries qui réduisent les sulfates promouvant la corrosion sur des métaux ferreux (Von Wolzogen Kuhr and Van der Vlugt, 1934). Les premières études sur alliages d'aluminium datent des années 1950, elles démontrent que les réactions de corrosion sur ce type de support peuvent également être favorisées par des microorganismes (Engel, 1969), en particulier en milieu marin (Clapp, 1973). Le terme MIC pour Microbiologically Induced Corrosion est utilisé pour désigner les phénomènes de corrosion liés aux microorganismes (Beech et al., 2000; Javaherdashti and Akvan, 2020; Little et al., 2020; Telegdi et al., 2020).
Plus récemment, des études ont permis de mettre en évidence un effet opposé. Elles ont démontré que certains microorganismes sont capables de protéger les matériaux, comme l'aluminium, contre la corrosion. Ce phénomène est appelé MICI pour Microbiologically Induced Corrosion Inhibition (Kip and van Veen, 2015).
L'influence positive ou négative des microorganismes sur les réactions de corrosion dépendent fortement de la nature du matériau, par exemple *Bacillus mycoides* provoque de la MIC sur le zinc, de la MICI sur aluminium et n'a aucun effet sur acier (Juzeliūnas et al., 2006).
Généralement les matériaux ne sont pas exposés à une seule espèce de microorganisme mais plutôt à des consortia bactériens. Ainsi, en milieu naturel (non-artificiel) un biofilm sera constitué de plusieurs espèces de microorganismes, modifiant la nature de leurs interactions avec leur environnement. L'influence de la présence des bactéries, les unes par rapport aux autres, est décrite dans une étude sur l'immersion de l'alliage d'aluminium 2024 dans un milieu en présence de trois bactéries, *Kocuria rhizophila*, *Staphylococcus epidermidis* et *Staphylococcus aureus*. Il n'y a pas d'effet significatif sur les réactions de corrosion lorsque ces trois bactéries sont réunies, alors qu'en culture pure *Kocuria rhizophila* entraine une augmentation du courant de corrosion et *Staphylococcus epidermidis* protège légèrement l'alliage d'aluminium contre la corrosion (Alvarado G. et al., 2017). Si les études en laboratoire effectuées avec des souches pures sont intéressantes pour comprendre les mécanismes de MIC ou MICI, le comportement des mêmes microorganismes sur le terrain peut être différent.
En milieu marin, il faut également prendre en compte l'action de la faune et de la flore marine, susceptibles de se développer après un certain temps d'immersion. On parle alors de biofouling, terme regroupant les microorganismes et les macroorganismes.

Dans les paragraphes suivants, les principaux mécanismes de MIC seront étudiés. Une deuxième partie sera consacrée à la MICI avant d'aborder les microorganismes présents dans l'inoculum utilisé dans cette thèse.

1) La corrosion influencée par les micro et macroorganismes

De nombreux microorganismes sont capables de coloniser la surface des métaux et favoriser leur corrosion. Ce phénomène, appelé Microbiologically Induced Corrosion (MIC), peut être expliqué par plusieurs mécanismes tels que la consommation du substrat métallique, la modification du pH, la sécrétion de métabolites favorisant la corrosion, etc.
Cette partie détaille les divers types de microorganismes responsables de la MIC des alliages d'aluminium ainsi que les mécanismes associés.

1.1) Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR)

Les bactéries sulfato-réductrices sont capables de respiration anaérobie en utilisant le sulfate comme accepteur final d'électrons, produisant du sulfure d'hydrogène, alors que les bactéries aérobies utilisent l'oxygène. Leur source d'énergie, donneur d'électrons, est constituée de petites molécules organiques comme des acides organiques simples (acide lactique, acide acétique, …), présentes dans de nombreux milieux naturels (Kawatra and Natarajan, 2001). Une erreur commune est de considérer qu'un milieu sans sulfate signifie absence de BSR. En effet, elles sont capables d'utiliser d'autre sources d'accepteurs d'électrons alternatives comme des nitrates ou des sulfites (Javaherdashti and Akvan, 2017). De plus, si les BSR sont généralement anaérobies strictes, certaines souches peuvent survivre à un milieu oxygéné (Barton and Tomei, 1995). Quelques souches sont même capables d'utiliser l'oxygène comme accepteur d'électrons pour survivre mais avec une inhibition de leur croissance (Dannenberg et al., 1992; Thauer et al., 2007).

Par sa forte concentration en sulfates, l'eau de mer contient beaucoup de BSR (Matias et al., 2005). Lors de la formation d'un biofilm en milieu marin, les bactéries aérobies consomment dans un premier temps l'oxygène disponible à la surface du matériau. Lorsque le biofilm est suffisamment épais, la zone à l'interface entre le biofilm et le matériau peut devenir anaérobie ce qui peut favoriser la croissance de BSR. Les BSR sont ainsi protégées de l'oxygène dissous dans l'eau de mer par une couche de bactéries aérobies à la surface du biofilm (Jia et al., 2019).
Les BSR sont ubiquitaires, avec plus de 220 espèces (Barton and Fauque, 2009) réparties dans de nombreux milieux naturels comme les sols, les sédiments, les milieux pétroliers (Zhong, 2020) et les milieux marins. Cette diversité de biotopes, leurs natures, ainsi que le fait que les BSR soient étudiées depuis les premiers articles sur la corrosion microbienne (Von Wolzogen Kuhr and Van der Vlugt, 1934), explique la présence des BSR dans la bibliographie lorsqu'on s'intéresse à la MIC.

Plusieurs théories tentent d'expliquer les mécanismes impliqués, dont certaines sont sujettes à controverse. La première théorie, formulée par Von Wolzogen Kuhr et Van der Vlugt en 1934 est appelée la théorie classique. Elle est basée sur la dépolarisation cathodique et concerne l'action des BSR sur acier. Les BSR consomment l'hydrogène produit par la réaction de corrosion au niveau des sites cathodiques, ce qui accélère cette réaction. La réaction anodique de dissolution du métal étant contrôlée par la réaction cathodique, celle-ci est également accélérée, aggravant donc la corrosion du matériau. L'action des BSR résultant de cet ensemble de réactions a été traduite par l'équation bilan suivante :

$$4Fe + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_2 + FeS + 2OH^-$$

Depuis la publication de l'article de Wolzogen Kuhr et Van der Vlugt, plusieurs failles de la théorie classique ont été mises en évidence. L'hypothèse sur l'action de l'hydrogénase impliquée dans la dépolarisation de la cathode en condition anaérobie, cette enzyme pourrait ne pas réagir avec l'atome d'hydrogène comme initialement décrit (Stott, 1993). Par ailleurs, dans l'équation bilan proposée, le ratio de Fe/FeS devrait être de 4 alors qu'expérimentalement il est plus proche de 1 (Javaherdashti, 2008). D'autres travaux complémentaires font qu'aujourd'hui ce mécanisme est reconnu comme étant erroné.

Depuis, plusieurs mécanismes et théories ont été proposés, dont on peut citer :

- la théorie de la dépolarisation anodique par formation de FeS (Wanklyn and Spruit, 1952),
- la pile de concentration provoquée par les EPS (Beech and Cheung, 1995)
- la production d'acides par les BSR (Marchal et al., 2001).
- la théorie EMIC, pour Electrical Microbiologically Influenced Corrosion (Enning et al., 2012), expliquerait comment les BSR peuvent provoquer une vitesse de corrosion parfois très élevée, observée sur acier (Dinh et al., 2004; Gu et al., 2019).

Certaines propositions donnent encore lieu à controverse, par exemple l'action hypothétique de métabolites phosphorés (Iverson and Olson, 1983) dont la validité a été remise en cause (Morton, 2003). Il est évident qu'il existe plusieurs mécanismes d'action des BSR sur acier, aujourd'hui non encore complètement élucidés.

Dans la plupart des mécanismes proposés, les BSR utilisent le fer mais elles sont également capables d'influencer la corrosion de matériaux non ferreux tel que le cuivre (Chen et al., 2014) et l'aluminium (Guan et al., 2017).

Sur aluminium, plusieurs mécanismes ont été proposés. Guan et al. (2017) avancent que les BSR sont capables de EMIC en utilisant les électrons issus de l'oxydation de l'aluminium en Al^{n+} pour réduire les sulfates (abondants dans l'eau de mer) selon les réactions suivantes :

$$Al \rightarrow Al^{n+} + ne^-$$
$$SO_4^{2-} + 8e^- + 9H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$$

Les produits de cette dernière réaction sont susceptibles de réagir avec l'aluminium dissous en solution, selon les réactions ci-dessous, accélérant la diffusion des Al^{3+} ainsi que la réaction de corrosion.

$$2Al^{3+} + 3HS^- + 3OH^- \rightarrow Al_2S_3 + 3H_2O$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Les auteurs annoncent un courant de corrosion 100 fois plus faible que celui observé sur acier. Cet écart serait causé par les différences de produits de corrosion obtenus sur acier dont le sulfure de fer (FeS) poreux qui favorise l'attachement des BSR (Awad et al., 2012) et qui est également un catalyseur de la dépolarisation cathodique (Zegeye et al., 2007).

Plus récemment, les mêmes auteurs (Guan et al., 2020) suggèrent que les BSR sont capables d'utiliser les électrons directement issus de la réaction anodique de dissolution de l'aluminium pour réduire les sulfates, agissant donc comme une biocathode. La dépolarisation cathodique est également envisagée chacun de ces mécanismes contribuant à accélérer la corrosion.

1.2) Bactéries sulfo-oxydantes (BSO)

Les BSO sont capables d'endommager efficacement différents matériaux en diminuant sensiblement le pH par la production d'acide sulfurique (Bos and Kuenen, 1986). Les conséquences de l'activité de ces bactéries ont été observées sur des bétons (Divet, 2001) et sur acier (El Haji et al., 1998). Ces bactéries nécessitent une source de soufre, tel que le sulfure d'hydrogène, ainsi une coexistence est possible entre les BSR (producteurs d'H_2S) et les BSO, en dépit des conditions optimales de température et de pH différentes (El Haji et al., 1998; Javaherdashti and Akvan, 2020).

Les BSO sont ubiquitaires dans le milieu marin (Fenchel et al., 2012) et la présence d'aluminium Al^{3+} dans le milieu n'a pas d'effet néfaste sur le métabolisme des BSO (Buvignier et al., 2019). Cependant, aucun article ne rapporte la présence de ces bactéries dans des biofilms sur alliages d'aluminium. Aucune étude n'a été effectuée pour déterminer si un développement dans les conditions optimales de croissance est possible sur aluminium. On peut supposer que si les BSO sont capables de coloniser les alliages d'aluminium, l'acide sulfurique qu'elles produisent endommagerait la couche d'oxyde naturel et protectrice présente à la surface. Des études complémentaires sont donc nécessaires.

1.3) Bactéries productrice d'EPS

La matrice extracellulaire (EPS - Extracellular Polymeric Substances) est un élément constitutif de tous les biofilms. Elle est constituée principalement d'eau (95% à 99%), de polysaccharides et de protéines. Certaines bactéries, appelées Slime Forming Bacteria (SFB), ont la particularité de produire de grande quantités d'EPS (Abdolahi et al., 2014).
Par exemple *Pseudomonas aeruginosa* est une SFB aérobie. La consommation de l'oxygène par le biofilm constitué de *P. aeruginosa*, entraine la formation d'une pile de concentration d'oxygène. La zone de métal sous le biofilm est appauvrie en oxygène et devient alors plus anodique que les zones sans biofilm, ou recouvertes d'un biofilm moins actif, qui sont plus concentrées en oxygène (Abdolahi et al., 2014). Les bactéries *Bacillus cereus* et *Serratia marcescens* provoquent également de la corrosion par piqûre sur l'alliage d'aluminium 2024 selon le même phénomène (Rajasekar and Ting, 2010).

1.4) Les archées (Archaea)

Les archées sont des microorganismes unicellulaires procaryotes, de même que les bactéries, cependant elles ne possèdent pas de peptidoglycane (Willey et al., 2017), composante de la paroi bactérienne. Les archées sont souvent considérées comme extrêmophiles, vivant et se reproduisant dans des milieux inhospitaliers pour la majorité des microorganismes (thermophiles, halophiles, acidophiles, etc.) cependant elles sont également présentes dans des milieux « ordinaires » (Stetter et al., 1987).

A l'instar des BSR, les archées sulfato-réductrices (ASR) sont capables d'augmenter la vitesse de corrosion de l'acier (Larsen et al., 2010) à une température optimale de 60°C (Dong et al., 2021; Enning and Garrelfs, 2014). L'action combinée des ASR et BSR est cependant possible, connue dans la littérature anglophone sous le terme de SRM pour Sulfate Reducing Microbes. A ce jour, il n'y a pas d'article concernant l'influence des ASR sur aluminium.

L'action des archées sur aluminium pourrait être sous-évaluée alors que ces microorganismes sont très présents dans l'eau de mer et les sédiments marins (Thauer et al., 2008). Par exemple, les archées du phylum *Thaumarcheota*, qui oxydent l'ammoniac en nitrite (Whitman et al., 2015), sont capables de coloniser toute la surface d'échantillons d'alliages d'aluminium immergés en milieu marin (Zhang et al., 2019). D'autres études effectuées sur la colonisation bactérienne d'échantillons, également immergés en eau de mer, concluent que l'influence des archées est négligeable (Dang et al., 2008; Webster and Negri, 2006). Des études sur les populations d'archées présentes en milieu marin seraient intéressantes pour mettre à jour d'éventuelles interactions synergiques ou antagonistes avec la MIC (Zhang et al., 2019).

1.5) Autres molécules sécrétées par les microorganismes

Les microorganismes produisent des composés organiques, les métabolites, générés par les diverses réactions de leur métabolisme. Certains de ces métabolites sont susceptibles d'influencer la corrosion. La plupart des bactéries hétérotrophes sécrètent des acides organiques pouvant être agressifs pour l'aluminium (Nelson et al., 2017). Un pH trop bas fragilise la couche d'oxyde protectrice Al_2O_3 présente sur la surface de l'aluminium mais la seule valeur du pH ne permet pas de prévoir la tenue à la corrosion. Ainsi, l'alliage 1200 résiste bien à l'acide nitrique et l'acide acétique, l'alliage 8011 est plus résistant à l'acide nitrique et à l'inverse l'alliage 4017 est plus résistant à l'acide acétique (Adams et al., 2021). Certains acides, comme l'acide oxalique, sont capables de se lier avec l'aluminium dissous Al^{n+}, ce qui accroit la réaction de corrosion en déplaçant l'équilibre de la réaction. L'influence néfaste d'un développement bactérien sous forme sessile est plus marquée que sous forme planctonique. En effet, les bactéries des biofilms restent très proches de la surface de l'alliage d'aluminium qui est attaqué (Nelson et al., 2017).

Le terme métabolite est généralement réservé aux composés de faible poids moléculaire. Les bactéries produisent également des macromolécules capables d'influencer la corrosion, tel que les enzymes. Les bactéries de l'espèce *Bacillus megaterium*, contaminant de réservoirs d'hydrocarbures, sont responsables de la corrosion de l'alliage d'aluminium 7075 (D. Vejar, 2016). Ces bactéries attaquent l'alliage d'aluminium en augmentant le pH et en dissolvant certains intermétalliques riches en magnésium (alliages de la famille 7000, 6000 et en particulier 5000). La forte teneur en magnésium dans l'alliage 7075 pourrait donc avoir un rôle important, car il semble être directement utilisé par les bactéries et favoriser la production de molécules (EPS, métabolites, …) (Hedrick et al., 1969; Meers and Tempest, 1968).

L'augmentation du pH peut être liée à l'activité d'une enzyme, la catalase (Busalmen et al., 2002). Cette enzyme est produite en réponse à un stress oxydatif subi par la bactérie. Il est lié à la présence de peroxyde d'hydrogène dont la décomposition en eau et oxygène est catalysée par la catalase (Lai and Bergel, 2000). La réduction de l'oxygène adsorbé à la surface du métal peut donner lieu à deux réactions parallèles :

- Une réduction à 4 électrons : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- Une réduction à 2 électrons : $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

H_2O_2 est un intermédiaire réactionnel qui peut être ensuite réduit : $H_2O_2 + 2OH^- + 2e^- \rightarrow 4OH^-$

Cependant H_2O_2 peut également se désorber et passer en solution. Il réagit alors avec la catalase, qui catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène :

$H_2O_2 \rightarrow 1/2\, O_2 + H_2O$

Cette enzyme permet de libérer l'oxygène lié sous forme de peroxyde d'hydrogène, il peut alors être à nouveau adsorbé à la surface du métal et entretenir le cycle de réactions qui vient d'être détaillé. Sans activité catalase, le peroxyde d'hydrogène s'accumule dans le milieu entrainant un stress oxydatif néfaste pour les bactéries. La contrepartie est une augmentation du pH pouvant fragiliser la couche d'oxyde protectrice Al_2O_3 et former des hydroxydes d'aluminium.

Nous avons vu précédemment que les bactéries *Bacillus cereus*, *Serratia marcescens* ainsi que *Pseudomonas aeruginosa* favorisent la corrosion en produisant des EPS. Microorganismes aérobies, elles sont également capables de modifier le pH par leur activité catalase, selon le mécanisme décrit ci-dessus (Rajasekar and Ting, 2010; Vejar et al., 2013).

La peroxydase est une autre enzyme, très commune parmi les microorganismes, également liée à la MIC. Dans une étude récente (Atalah et al., 2020), cette enzyme est reconnue responsable de la corrosion de l'aluminium 7075. La peroxydase catalyse l'oxydation du peroxyde d'hydrogène, provoquant la basification du milieu (Karn et al., 2017), ce qui peut être délétère pour la couche d'oxyde passivant de l'alliage d'aluminium. La peroxydase a également une action synergique avec la catalase, en la protégeant contre sa dénaturation (Furkan et al., 2018).

1.6) Les champignons

Les champignons sont aussi fréquents dans certains habitats marins. Ils y assimilent de la matière organique et produisent des acides susceptibles d'influencer la corrosion des alliages d'aluminium (Nelson et al., 2017).
Certains champignons, comme *Hormoconis resinae*, sont présents dans les milieux avec hydrocarbures et sont capables de provoquer la dégradation de réservoirs en alliage d'aluminium 7075 (Natarajan, 2018).
Une publication rapporte l'influence de plusieurs champignons, en culture pure, sur l'alliage d'aluminium 2024 (Smirnov et al., 2008). Les espèces concernées sont : *Aspergillus niger, Aspergillus oryzae, Aspergillus terreus, Alternaria alternata, Fusarium moniliforme, Penicillium martensii, Penicillium chrysogenum, Penicillium funiculosum, Penicillium cyclopium, Penicillium ochrochloron, Trichoderma viridae, Chaetomium globosum, Paecilomyces variotii*.
Les produits de corrosion sont principalement composés d'oxydes d'aluminium, les auteurs suspectent alors le mécanisme suivant :
-L'ion superoxyde $O_2^{-\cdot}$ est produit par la chaine respiratoire mitochondriale. Cet ion radicalaire entraine un stress oxydatif éliminé par deux enzymes, la superoxyde dismutase et la catalase. Cependant la proximité du champignon avec l'aluminium peut permettre une réaction entre l'ion superoxyde et les atomes d'aluminium à la surface du métal avant qu'il ne puisse réagir avec les enzymes.
-L'ion $O_2^{-\cdot}$ est alors adsorbé à la surface de l'alliage par un atome d'aluminium, donnant le composé Al-OO^-, puis Al-OOH.
-Le composé Al-OOH réagit avec un autre atome d'aluminium de l'alliage et un ion hydroxyle, pour former du Al_2O_3, relâché dans le milieu.
Ce mécanisme n'a pas été mis en évidence chez les bactéries dont l'activité respiratoire est moins importante que celle des champignons.

Enfin, une autre étude a montré l'influence des acides organiques produits par les champignons (Dai et al., 2016). Outre l'activité décrite ci-dessus, le champignon *Aspergillus niger* produit de l'acide oxalique qui favorise la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 en détruisant la couche d'oxyde protectrice.

1.7) Le biofouling

En milieu marin, l'accumulation de matière organique entraine la formation de biofouling, c'est-à-dire d'un encrassement biologique constitué de microorganismes mais également d'éléments de la faune (larves d'invertébrés, huîtres, moules, …) et de la flore marine (algues, éponges, …). Le biofouling consomme localement beaucoup d'oxygène. Ainsi, il peut se créer des piles de concentration d'oxygène provoquant la corrosion du métal devenu anode car appauvri en oxygène sous le biofouling

(Jia et al., 2019). En retirant le biofouling, il est possible de voir les marques d'une corrosion locale, en général de faible intensité. Le biofouling génère également des acides délétères pour la couche de passivation des alliages d'aluminium. Selon les espèces qui le composent, certains mécanismes décrits précédemment rentrent en jeu dans cette dégradation.

2) L'inhibition de la corrosion par les microorganismes (MICI)

Dans la partie précédente, diverses publications décrivent les mécanismes à l'origine de la MIC sur les alliages d'aluminium, cependant il a été démontré que les microorganismes peuvent avoir un effet antagoniste. En effet, certains microorganismes sont capables d'inhiber la corrosion (Kip and van Veen, 2015). Ce phénomène est appelé la MICI, pour Microbiologically Influenced Corrosion Inhibition (Cote et al., 2015; Nagiub and Mansfeld, 2001). De nombreux mécanismes expliquent les phénomènes de MICI, dont la biominéralisation qui peut être active ou passive, la sécrétion d'inhibiteurs, la neutralisation de composés favorisant la corrosion, l'élimination de microorganismes provoquant la MIC et la production de biosurfactants (tensioactifs d'origine microbienne).

2.1) Biominéralisation

La biominéralisation est la formation d'une couche protectrice à la surface du métal, produite par les microorganismes. Deux mécanismes sont alors possibles. D'une part la biominéralisation active, si les microorganismes produisent directement la couche via leur métabolisme. Ainsi, *Geobacter sulfurreducens* génère la formation d'une couche protectrice de vivianite sur acier en réduisant le Fe(III) en Fe(II) en milieu phosphaté (Cote et al., 2015). D'autre part la biominéralisation passive, si l'activité microbienne provoque indirectement la formation de la couche, par exemple une augmentation du pH entrainant la précipitation d'une couche.

Précédemment (paragraphe II.1.5), il a été rapporté que le champignon *Aspergillus niger* favorise la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 en produisant de l'acide oxalique qui fragilise la couche de passivation. Cependant, d'après une autre étude, la colonisation d'un alliage d'aluminium 2024 par ce champignon favorise effectivement la corrosion pendant 5 à 10 mois, mais au-delà de cette période un phénomène de MICI est observé (Juzeliūnas et al., 2007, 2005). Le champignon se développe principalement au niveau des zones préférentielles de corrosion, comme les microfissures dans la couche de passivation, qu'il protège en développant une couche isolante d'oxyde d'aluminium. Un effet protecteur similaire, mais plus accentué, est observé lorsque l'aluminium est colonisé par le champignon *Penicilium frequentans*. *Aspergillus niger* et *Penicilium frequentans* protègent l'alliage d'aluminium 2024 contre la corrosion localisée à partir de 5 à 10 mois après inoculation et jusqu'à 24 mois (fin de l'étude).

Dans la partie II.1.6, il a été mentionné que le biofouling initie la formation de piqûres par la production d'acides sur des alliages Al-Mg et la création de piles de concentration d'oxygène. Une étude sur une durée plus longue suggère que le biofilm crée un dépôt minéral protecteur, formé à partir de sulfates. La présence de biofouling aurait donc un impact favorable sur la résistance à la corrosion car ce dépôt minéral limite l'apparition de nouvelles piqûres (Sinyavskii and Kalinin, 2005). Ce phénomène dépend bien sûr de la composition du biofouling généré.

L'influence néfaste des BSR sur les alliages d'aluminium a été décrite dans la partie II.1.1, cependant une étude récente (de Andrade et al., 2020) suggère que les BSR sont également capables de MICI sur l'aluminium 5052. Les informations sont incomplètes pour statuer sur les mécanismes, mais il semblerait que le biofilm ainsi que les EPS formés protègent efficacement l'aluminium. Il est à noter que cette protection semble être significative après plusieurs jours d'immersion dans le milieu avec les BSR même si en parallèle une corrosion locale importante s'est développée.

Par ailleurs, des essais d'immersion de plaques d'alliage d'aluminium 5083 en milieu marin atteste de la formation d'une couche minérale, capable de protéger le métal contre la corrosion (Marques et al., 2020). Les travaux se poursuivent pour déterminer les mécanismes de formation de cette couche. Cette étude est une première preuve de la possibilité de développer une couche protectrice dans l'eau de mer formée par biominéralisation.

2.2) Les inhibiteurs de corrosion

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion correspond le plus souvent à l'ajout d'un composé destiné à réduire l'exposition du métal à la corrosion. Dans un milieu ouvert, tel que dans le milieu marin, il est nécessaire que ces inhibiteurs soient piégés dans des revêtements, pour être ensuite libérés et agir lorsque la surface exposée est endommagée (partie I.4.3.1). Il est possible de modifier génétiquement certaines bactéries pour qu'elles sécrètent ces inhibiteurs. La protection est ainsi plus efficace car les inhibiteurs sont présents avant que le revêtement soit altéré.
Bacillus subtilis a été modifié pour produire du polyaspartate ou polyglutamate ainsi que 20 polymères d'acides aminés et de même avec *Escherichia coli* pour produire du polyphosphate. Pour ces deux bactéries, il en résulte une diminution importante de la corrosion après 3 jours d'incubation sur un alliage d'aluminium 2024 (Örnek et al., 2002, 2001). Une autre étude confirme ces résultats et met en évidence que la mort des bactéries entraine à la fois la destruction du biofilm et la perte de protection contre la corrosion dans un délai court allant de 30min à 7h (Zuo et al., 2005). Dans ces cas de figures, le mécanisme de MICI est donc soumis à la survie du biofilm dans le milieu auquel il est exposé.

2.3) Le biofilm, barrière contre la corrosion

Un biofilm microbien peut agir comme un revêtement protecteur entre le métal et son environnement, le protégeant ainsi de la corrosion. Dans les études en laboratoire, effectuées dans un environnement contrôlé, une telle protection est efficace tant que l'intégrité du biofilm est préservée.

Un mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux expliquant l'action bénéfique de certains biofilms aérobies est lié à la consommation locale de l'oxygène. Les biofilms diminuent la quantité d'oxygène disponible à proximité de la surface du matériau, par la respiration des microorganismes mais également par la barrière physique formée par le biofilm en limitant la diffusion de l'oxygène. Si la réaction cathodique est défavorisée par la diminution de la concentration en oxygène, alors la réaction anodique de dissolution du métal est également ralentie (Jayaraman et al., 1997b; A. Jayaraman et al., 1999b). Cette hypothèse est contradictoire avec un des mécanismes de MIC, pour lequel la consommation locale d'oxygène par le biofilm entraine la formation de piles de concentration d'oxygène responsable de la corrosion (voir partie I.1.6). Ces deux mécanismes opposés sont probablement en compétition lorsque qu'un biofilm aérobie se développe sur les métaux.

La publication de Liu et al. (2016) se base également sur la consommation d'oxygène pour expliquer la protection d'un alliage d'aluminium 5083, immergé 30 jours dans de l'eau de mer naturelle régulièrement renouvelée. Le biofilm consommerait l'oxygène au niveau des particules intermétalliques, point faible de l'alliage 5083. D'autres mécanismes de MICI pourraient intervenir mais les conditions expérimentales limitantes (taille de l'inoculum, volume d'eau de mer renouvelée ou la durée d'immersion), pourrait masquer les effets protecteurs issus de ce milieu. En effet, il a depuis été démontré qu'une couche protectrice se forme par biominéralisation sur alliage d'aluminium 5083 immergé directement dans la mer, sur des temps plus longs de l'ordre de 2 à 3 ans (Marques et al., 2020).

Une étude conduite en laboratoire (Gao et al., 2021), avec un consortium de trois espèces *Vibrio*, indique que le biofilm formé est capable de protéger l'alliage d'aluminium 5083 en consommant l'oxygène au voisinage du métal. Le biofilm mature agit également comme une barrière contre la pénétration des ions chlorure, capables de détériorer la couche de passivation et d'initier la corrosion par piqûre. Ce biofilm pourrait être efficace pour protéger l'alliage d'aluminium en milieu marin, cependant il doit être testé sur le terrain pour étudier la stabilité du biofilm ainsi que l'évolution de sa protection sur le long terme.

2.4) Compétition avec les bactéries provoquant la MIC

Il a été montré que l'inhibition peut être initiée par l'ajout de bactéries dont le développement entre en compétition avec des bactéries provoquant la MIC. Le développement de bactéries réductrices de nitrates peut concurrencer celui de BSR en consommant les sources de carbone (Javaherdashti, 2017; Zhu et al., 2006). Ce phénomène est d'autant plus prononcé pour des BSR capables d'utiliser les nitrates comme accepteur d'électrons, tel que *Desulphovibrio desulphuricans* et *Desulphovibrio gracillis* (Dunsmore et al., 2004; Dzierzewicz et al., 1997). L'introduction de bactéries réductrices de nitrate permet donc de diminuer la population de BSR et de limiter la MIC.

Certains microorganismes peuvent produire des composés antimicrobiens comme *Bacillus brevis* produisant de la gramicidine S (antibiotique) qui inhibe la croissance des BSR responsables de la MIC (A. Jayaraman et al., 1999a).
Le même groupe rapporte que l'espèces *Bacillus subtilis* produit des peptides antimicrobiens, indolicidine et bacténécine, efficaces contre les BSR *Desulfovibrio vulgaris* et *Desulfovibrio gigas* (A Jayaraman et al., 1999).

3) Biodiversité de la population microbienne des sédiments du marais salant

Dans cette thèse, l'inoculum utilisé pour étudier l'influence des microorganismes sur l'alliage d'aluminium 5083, provient d'un marais salant situé à Gruissan (France). Il a été choisi d'ensemencer les bioréacteurs avec des sédiments de marais salant comme inoculum. Le marais salant est un milieu riche et varié en microorganismes qui peut donc être utilisé comme inoculum. Ces sédiments constituent une source de microorganismes adaptés à un environnement salin, favorable aux essais électrochimiques. Des inocula de cette nature ont déjà été utilisés au laboratoire, ils ont fait l'objet de plusieurs essais de caractérisation des communautés initialement présentes (Rousseau, 2013).

Le Tableau 1-8 regroupe les phylotypes identifiés pour un échantillon de sédiments de marais salant. Les analyses ont été effectuées par pyroséquençage de l'ADN en 2012. On remarque qu'il n'y a pas de phylotype majoritaire parmi les microorganismes présents dans le marais salant. Le tableau présenté ci-dessous indique seulement les phylotypes identifiés dont l'abondance relative est supérieure à 1%.

Tableau 1-8 : Phylotypes identifiés pour un échantillon de sédiments de marais salant prélevé à Gruissan, analysé par pyroséquençage, présentant une abondance relative supérieure à 1% (Rousseau, 2013)

Phylotype	Abondance relative (%)
Desulfobacteraceae	5,2
Desulfotignum	4,2
Desulfobacterales	3,9
Roseovarius	3,6
Anaerolineales	2,9
Deltaproteobacteria	2,0
Cytophagales	2,0
Flavobacteriaceae	2,0
Helicobacteraceae	1,9
Loktanella	1,8
Rhodobacteraceae	1,8
Cytophagaceae	1,6
Tateyamaria	1,4
Sulfurimonas	1,4
Desulfuromonas	1,3
Marinobacter	1,3

Il a été possible d'identifier les microorganismes présents avec une précision allant de l'ordre au genre, cela permet d'avoir des indications sur le métabolisme des bactéries présentes dans l'inoculum :

- On retrouve une part conséquente de *Deltaproteobacteria* (Mandal, 2018), avec des niveaux de caractérisation taxonomique plus ou moins précis : *Desulfobacterales* (Mandal, 2018), *Desulfobacteraceae* (Ahn et al., 2009), *Desulfuromonas* (Kuever et al., 1977), *Desulfotignum* (Schink et al., 2002). Il s'agit de bactéries sulfato-réductrices strictement anaérobies (Whitman et al., 2015).

-Les bactéries de la famille *Helicobacteraceae* et celles du genre *Marinobacter* sont des microorganismes aérobies communs dans le milieu marin (Garrity et al., 2005).

- Les bactéries de la famille de *Rhodobacteraceae*, dont celles du genre *Roseovarius* sont également des espèces aérobies très présentes en milieu marin. La majorité de ces bactéries sont hétérotrophes, utilisant des composés organiques comme sources de carbone primaire (Pujalte et al., 2014). Les espèces de la famille *Roseovarius* sont des bactéries réductrices de nitrate (Jung et al., 2011). Certaines bactéries de la famille des *Rhodobacteraceae* sont capables de phototrophie en milieu anaérobie.
Les bactéries du genre *Loktanella* appartiennent également à la famille des *Rhodobacteraceae*. Ce sont des bactéries aérobies hétérotrophes, communes dans le milieu marin car elles sont halophiles (Wang et al., 2021).

Les bactéries du genre *Tateyamaria* appartiennent aussi à la famille des *Rhodobacteraceae*. Ce sont des microorganismes anaérobies facultatifs qui utilisent en priorité de l'oxygène mais sont capables de basculer vers un métabolisme fermentaire en milieu anoxique (Sass et al., 2010).

- Les bactéries de l'ordre des *Anaerolineales* sont très communes dans le milieu marin (Virginia P. Edgcomb et al., 2015). Elles sont hétérotrophes et strictement anaérobies.

- Les bactéries de l'ordre des *Cytophagales*, dont celles de la famille des *Cytophagaceae*, sont ubiquitaires dans le milieu marin. Certaines bactéries sont anaérobies strictes, d'autres anaérobies facultatives (Kirchman, 2002). Certaines espèces sont microaérophiles et elles nécessitent une concentration en oxygène dissous comprise entre 2 et 10% (Hogg, 2005; Nakagawa, 1974).

-Les bactéries du genre *Sulfurimonas* oxydent l'hydrogène (activité hydrogénase) ou des composés soufrés, alors donneurs d'électrons (Han and Perner, 2015). Elles métabolisent les composés soufrés via une soufre oxygénase réductase (Janosch et al., 2015). Toutes les bactéries de ce genre peuvent utiliser l'oxygène comme accepteur d'électrons et pour une grande majorité les nitrates (Han and Perner, 2014).

Lorsqu'en 2012 il a été décidé de travailler avec un inoculum issu de marais salants, une analyse par SSCP (Single Strand Conformation Polymorphism) a été effectuée pour vérifier la reproductibilité du de la source de microorganismes au fil du temps et des saisons (effet température). L'évolution de la population microbienne de plusieurs prélèvements de sédiments de marais salants effectués pendant une année est illustrée par la Figure 1-14. Sur l'axe des abscisses, les pics sont caractéristiques des microorganismes détectés et la graduation de l'axe des ordonnées est liée à leur abondance. Ces analyses permettent ont permis de conclure qu'il n'y a pas de variation significative de la population microbienne tout au long de l'année et de valider le choix de l'inoculum.

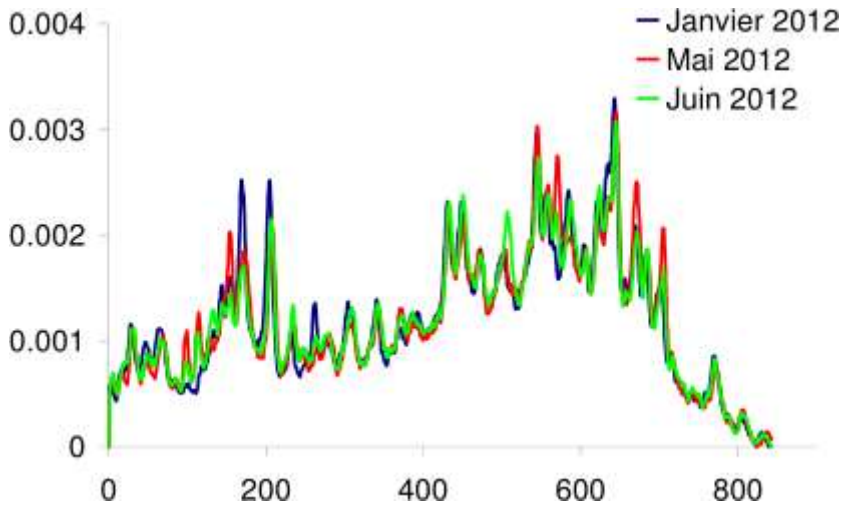


Figure 1-14 : Résultats de l'analyse des sédiments de marais salants par SSCP, d'après Rousseau, 2013

III) Positionnement de l'étude et caractère novateur

Nous allons dans cette dernière partie positionner l'étude dans le contexte de la biocorrosion. La majorité des études concernant l'action des microorganismes sur les alliages d'aluminium, cités dans ce chapitre, ont été effectuées en laboratoire. Le plus souvent, une seule espèce est étudiée dans un milieu contrôlé, favorable à son développement, pour déterminer son influence sur les réactions de corrosion.

En Avril 2021, nous avons recherché la littérature disponible sur la corrosion de l'aluminium sur le site internet web of science. Il apparait qu'il existe peu de publications concernant l'étude combinée des microorganismes et des alliages d'aluminium. La Figure 1-15 schématise les publications disponibles selon les termes recherchés. Sur les 5710 articles mentionnant la microbiologie et la corrosion, seuls 233 mentionnent également l'aluminium. Le nombre d'articles est divisé par 2 si ce dernier terme est remplacé par « alliage d'aluminium ». A la fin, il ressort que seules 75 des 127 publications restantes ont pour thème l'étude de la corrosion des alliages d'aluminium en présence de microorganismes. L'écart important, entre les 5710 articles abordant à la fois microbiologie & corrosion et les 75 publications pertinentes pour la recherche ciblée, souligne le peu d'études effectuées sur les alliages d'aluminium.

A ces 75 publications, se rajoute une publication chinoise qui n'apparait pas dans le moteur de recherche car il s'agit d'une publication non traduite, parue dans un journal national chinois. Malgré le faible nombre de publications disponibles, ce domaine de la recherche connait un intérêt croissant, avec un nombre d'articles et de citations qui a tendance à augmenter au cours du temps (Figure 1-16). Parmi les 75 publications, il est important de noter que peu d'entre elles relatent de travaux effectués en milieu naturel avec un consortium microbien. Ce manque d'étude est problématique puisqu'il a été démontré que l'action d'une bactérie « en culture pure » peut être différente de celle qu'elle exerce au sein d'une communauté. De manière générale, la corrosion provoquée par un biofilm multi-espèces est plus sévère car des interactions entre les différents microorganismes peuvent provoquer un ensemble de réactions, anodique et cathodique, exacerbant la corrosion (Zuo, 2007). De plus, l'utilisation d'un milieu synthétique, le plus souvent pour promouvoir le développement de l'espèce étudiée, influence son métabolisme.

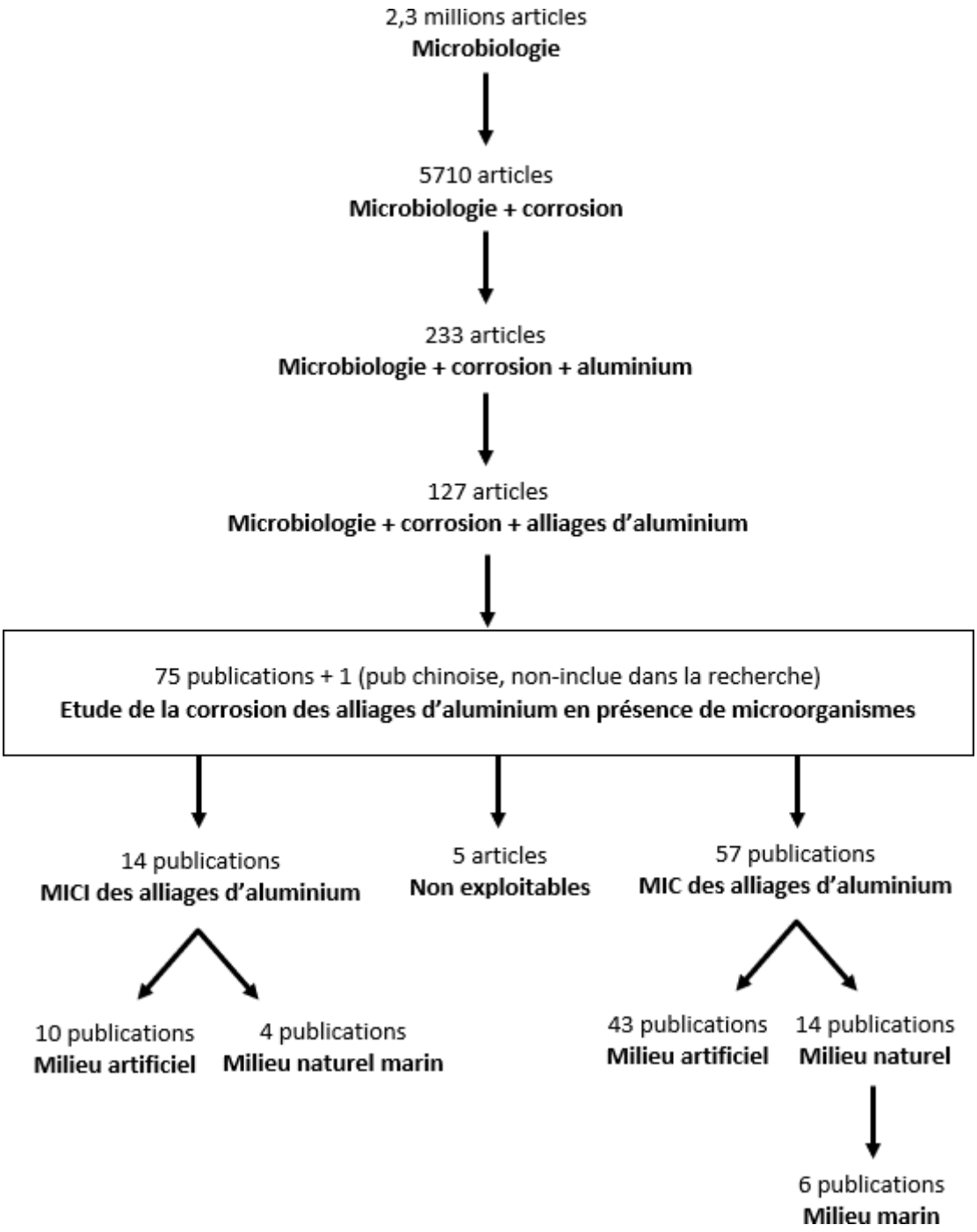


Figure 1-15 : Publications disponibles d'après une recherche bibliographique effectuée sur web of science (Avril 2021)

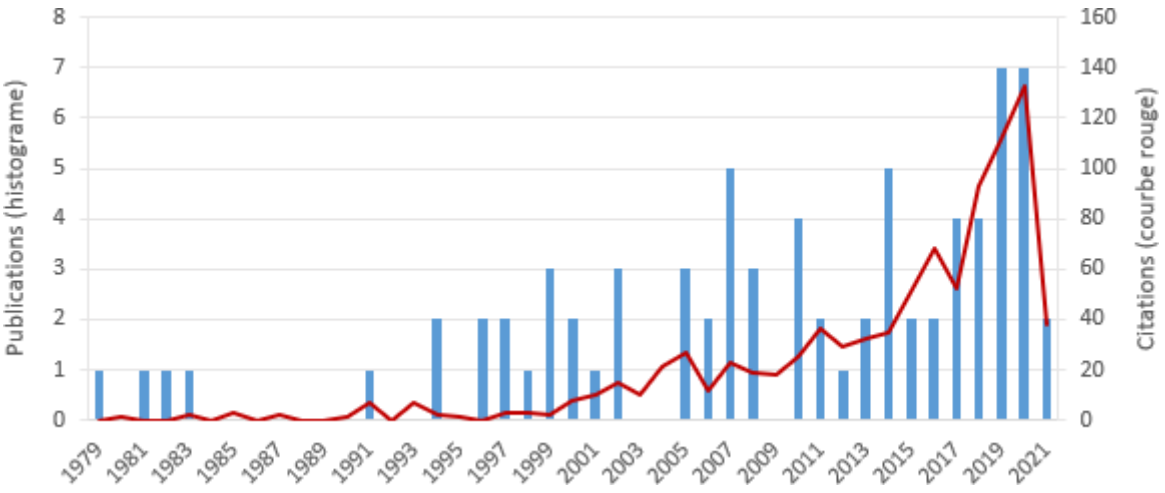


Figure 1-16 : Nombre de publications et citations sur l'étude de la corrosion des alliages d'aluminium en présence de microorganismes entre 1979-2021 (Avril 2021)

Sur les 76 publications disponibles, 57 sont consacrées à la MIC dont seulement 14 sont effectuées en milieu naturel et uniquement 6 en milieu marin. Ces publications étudiant la MIC en milieu naturel font l'objet de la première partie à venir.
Dans un second temps, nous détaillerons les 14 des 76 publications qui concernent la MICI des alliages d'aluminium avec une première sous-partie consacrée à la MICI étudiée en laboratoire, puis une seconde sous-partie dédiée à la MICI étudiée en milieu marin, seul milieu naturel testé.

1) Etudes de la MIC des alliages d'aluminium en milieu naturel

1.1) MIC étudiée en milieu marin

D'après la bibliographie présentée précédemment dans ce chapitre, le milieu marin est un milieu particulièrement agressif, de par sa composition chimique mais également par sa richesse microbienne, en nombre et en diversité. Pour déterminer la résistance d'un alliage en milieu marin, il est donc nécessaire d'effectuer l'étude dans ce milieu en évitant toute modification pouvant influencer les résultats. Très peu de travaux ont été effectués dans ces conditions.
Une publication (Sinyavskii and Kalinin, 2005) rapporte des essais d'immersion à long terme de différents alliages d'aluminium dans l'eau de plusieurs mers. La profondeur des piqûres, présentes sur des alliages d'aluminium des familles 1000, 3000, 5000, 6000 et 7000, a été mesurée après immersion dans les mers de la Californie du nord, de la Nouvelle-Écosse et en Colombie britannique. D'après cette étude, l'accumulation de microorganismes issus du consortium marin entraine dans un premier temps la formation de piqûres par l'acidification du milieu. Les BSR sont majoritairement en cause, car sur aluminium elles forment des amas, sous lesquels des piqûres vont se former par l'action des acides organiques (Aziz and Godard, 1952; de Andrade et al., 2020; Ghali, 2010).
Néanmoins, si certaines recherches sont effectuées en milieu marin naturel, elles ne prennent pas en compte l'effet des microorganismes dans leur étude de la corrosion (Acosta et al., 2019; Al-Moubaraki and Al-Rushud, 2018). En effet, certaines expérimentations ne sont pas réalisées avec une quantité d'eau de mer suffisante pour avoir un développement de biofilm significatif (Faimali et al., 2010). Enfin certains auteurs suggèrent que la MIC est négligeable pour les alliages d'aluminium, excepté concernant l'influence des algues sur les phénomènes de corrosion par piqûre dans les réservoirs de carburant (Melchers, 2014).

Enfin, l'impact de la flore microbienne a été étudié sur un alliage d'aluminium 6063, en utilisant de l'eau de mer pour inoculer un milieu de culture en laboratoire (Li et al., 2017). L'utilisation d'un milieu synthétique pour assurer le développement du biofilm peut avoir influencé l'équilibre des populations du consortium bactérien apporté par l'eau de mer. En effet, la proportion des bactéries initialement présentes peut avoir été modifiée par la présence des nutriments spécifiquement favorables au développement de certains microorganismes. Le milieu marin étant biologiquement très diversifié, il n'est pas possible de s'assurer de l'évolution de la population microbienne au cours de l'expérience. Cette étude conclut que les microorganismes issus du milieu marin provoquent la MIC, cependant l'équilibre du consortium ayant pu être modifié par l'utilisation du milieu synthétique, il n'est pas possible d'assurer que ces résultats restent valables en milieu marin naturel.

1.2) MIC étudiée en condition non contrôlée

En dehors du laboratoire, le milieu le plus étudié pour la MIC des alliages d'aluminium est probablement celui des réservoirs d'avions. De nombreux microorganismes sont susceptibles de se développer dans ce milieu biphasique, à l'interface entre le carburant et de l'eau résiduelle (présente par exemple à cause de la condensation). Les bactéries, en particulier les BSR, sont le plus souvent mises en cause. La bactérie *Pseudomonas aeruginosa* est une bactérie capable de métaboliser les alcènes dans le carburant (Nishchitha et al., 2018). Cette bactérie entraine la formation de pile de concentration d'oxygène provoquant une importante corrosion. Ces piles consomment localement de l'oxygène, créant ainsi des zones anoxiques permettant le développement de BSR (Xu et al., 2017). Ces BSR accélèrent la corrosion en inhibant la formation du film de passivation, augmentant le courant de corrosion (Cui et al., 2017). Dans ce milieu, il faut également prendre en compte la présence des champignons, qui interviennent également dans les phénomènes de corrosion. *Hormoconis resinae* (également nommé *Cladosporium resinae*) est la principale espèce de champignon impliquée dans la corrosion des alliages d'aluminium dans ce type de milieu. Il métabolise le carburant ainsi que des composés inorganiques comme source de nutriment. Il est responsable de la corrosion par piqûre, l'exfoliation et l'attaque intergranulaire des alliages d'aluminium par la production d'acides organiques (Cramer and Covino, 2003b; Iverson, 1987). Cette association de microorganismes entraine une corrosion importante sur divers alliages d'aluminium dans différents carburants (Lee et al., 2010; McNamara et al., 2005).

Si le milieu biphasique eau-carburant est particulièrement propice au développement de microorganismes, il est aussi possible d'observer des cas de MIC sévères dans des milieux aqueux relativement pauvres en microorganismes et matière organique. L'effet de la MIC a été observé sur des parois en aluminium 5052 de réservoirs remplis avec d'eau (Starosvetsky et al., 2007). L'alliage d'aluminium utilisé est généralement résistant à la corrosion mais reste sensible à la corrosion par piqûre. De plus, la quantité importante de chlorure présente dans cette eau diminue sa résistance. L'étude compare l'immersion de coupons de l'alliage 5052 dans cette eau stérilisée ou non. Elle conclut que les microorganismes sont responsables de la corrosion rapide et sévère de cet alliage. Dans le milieu stérilisé, la corrosion est inexistante. L'analyse microbiologique indique que l'eau est contaminée par plusieurs bactéries susceptibles de favoriser les réactions de corrosion telles que des bactéries aérobies hétérotrophes (Heterotrophic Aerobic Bacteria - HAB), des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et des champignons.

Un problème similaire de MIC concerne l'alliage d'aluminium 6061 utilisé comme revêtement de combustible nucléaire immergé dans des piscines de refroidissement (Zhang et al., 1999). Un couple galvanique est créé avec l'acier, utilisé pour les structures, malgré la faible teneur de l'eau en ions (concentration de chlorures autour de 10^{-6} mol/L). Un développement de biofilm a été observé et l'influence des microorganismes a été étudiée. Un couple alliage d'aluminium et acier a été immergé dans le milieu provenant de la piscine de refroidissement en conditions stérile ou biotique. Les résultats indiquent que les piqûres sont plus profondes et la densité de courant galvanique plus élevée en présence des microorganismes.

Les milieux extrêmes, généralement pauvres en flore microbienne, peuvent également être source de bactéries capables d'influencer les réactions de corrosion. Par exemple, la MIC est observée dans des milieux à basse température (Ortega et al., 2019). Dans cette publication, des bactéries ont été isolées à partir des résidus de corrosion d'alliage d'aluminium 2024, prélevés sur un hélicoptère stationné en Antarctique pendant 4 ans. Seulement trois souches ont été isolées. Ces bactéries ont alors été cultivées en laboratoire en milieu synthétique. Leur influence sur la corrosion de l'alliage 2024 a été étudiée. Le consortium entier a été utilisé permettant de mettre en évidence leur implication dans la MIC. La faible diversité microbienne de ce milieu a permis de réaliser cette étude en laboratoire avec l'intégralité du consortium de bactéries tel qu'il est présent en milieu naturel.
Une étude similaire a été effectuée avec un couple de bactéries prélevé sur un alliage d'aluminium 7075 corrodé, là encore sur un hélicoptère stationné en Antarctique (Atalah et al., 2020). Les prélèvements ne contenant que deux souches ont permis d'effectuer une étude pertinente en laboratoire. Cette étude est particulièrement intéressante car elle a mis en exergue l'importance des interactions entre bactéries. Séparément, l'une des bactéries (*Anoxybacillus*) présente une activité catalase et l'autre bactérie (*Staphylococcus*) présente une activité peroxydase. D'après les mesures électrochimiques, la bactérie *Staphylococcus* provoque de la MIC, alors que la bactérie *Anoxybacillus* semble inhiber la corrosion. Lorsque ces deux bactéries sont en coculture, la MIC est plus importante qu'avec *Staphylococcus* en culture pure. Un effet synergique pourrait avoir lieu, la peroxydase protégeant la catalase contre la dénaturation, promouvant ainsi la MIC (Furkan et al., 2018).

Ces publications montrent l'importance d'effectuer les études de la résistance à la corrosion dans le milieu directement en contact avec l'alliage d'aluminium lors de son utilisation. Par exemple, dans les réservoirs de carburant, il faut prendre en compte l'ensemble des microorganismes responsables de MIC. C'est également le cas pour les milieux qui semblent relativement pauvres en microorganismes et matière organiques tel le réservoir d'eau ou un milieu extrême, pourtant propices au développement de biofilms responsables de MIC. Dans certains cas, l'étude en laboratoire est pertinente si le consortium de bactéries, issu du milieu à étudier, est utilisé « complet » lors de l'expérience.

2) Etudes de la MICI des alliages d'aluminium

2.1) MICI étudiée en laboratoire

De même que précédemment, les expériences en conditions contrôlées permettent de déterminer les différents mécanismes pouvant entrer en jeu dans la MICI, donnant des pistes sur les phénomènes observés en milieu naturel.
Il faut, là encore, prendre en compte que les phénomènes de MICI observés en laboratoire ne sont pas nécessairement reproductibles en milieu naturel.

Le principal mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux, proposé pour expliquer l'action bénéfique de certains biofilms aérobies, concerne l'appauvrissement local en oxygène. La présence de ces biofilms diminue la quantité d'oxygène qui atteint la surface du matériau, de par la respiration des microorganismes mais également par la barrière physique formée par le biofilm limitant ainsi la diffusion de l'oxygène. Si la réaction cathodique est défavorisée par la diminution de la concentration en oxygène, alors la réaction anodique de dissolution du métal est également ralentie (A. Jayaraman et al., 1999b; Jayaraman et al., 1997b, 1997a; Nagiub and Mansfeld, 2002). Un article étudie ce mécanisme de MICI, avec la colonisation par *Pseudomonas fragi* ou *Bacillus brevis* sur un alliage d'aluminium 2024 dans un milieu Baar's modifié (A. Jayaraman et al., 1999b). Cette publication montre également qu'une étude effectuée en laboratoire n'est pas nécessairement transposable en milieu naturel en inoculant séquentiellement *Desulfovibrio vulgaris*, BSR ubiquitaire. Quand cette bactérie est ajoutée au milieu après formation du biofilm protecteur, la MICI est neutralisée et une augmentation de la réaction de corrosion est observée.

Un mécanisme équivalent a été observé avec trois biofilms, formés à partir de trois espèces du genre *Vibrio*, testés comme une barrière contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 5083. Les essais ont été effectués dans le milieu de culture 2216E similaire à de l'eau de mer synthétique (Gao et al., 2021). Ces biofilms ont limité la pénétration des chlorures et ont consommé l'oxygène à proximité de la surface, permettant de protéger la couche d'oxyde naturel et d'éviter l'initiation de piqûres. Bien qu'il soit intéressant d'étudier l'effet de barrière produit par le biofilm, il n'est probablement pas possible d'utiliser ce type de protection en milieu naturel car la population de bactéries au sein du biofilm est susceptible de varier. Dans le cas présent, il faudrait également étudier la résistance du biofilm, généré par les *Vibrio*, aux changements physico-chimiques du milieu dans lequel il est susceptible d'être utilisé, mais aussi son adaptation face à la flore microbienne indigène à laquelle il serait exposé.

Comme nous l'avons déjà constaté, les BSR sont souvent promotrices de MIC sur les alliages d'aluminium, cependant un effet antagoniste des BSR a été observé dans de l'eau de mer synthétique (de Andrade et al., 2020). Dans l'étude de la corrosion causée par les BSR sur l'alliage 5052, présentée dans la partie II.2.1, la formation de piqûres a été attribuée aux chlorures ainsi que la production d'acides par les bactéries. Dans un premier temps, la présence de BSR est donc délétère pour l'alliage d'aluminium, cependant il été observé que le biofilm généré protège ensuite l'alliage sur le long terme. Celui-ci présente une perte de masse plus faible et une résistance de polarisation plus élevée par rapport à l'échantillon témoin sans BSR. Si la corrosion générale est ralentie par le biofilm, l'étude manque d'informations sur l'évolution des piqûres déjà présentes qui pourraient continuer de se propager fragilisant localement l'alliage.

Un autre mécanisme de MICI est la biominéralisation d'une couche protectrice à la surface de l'alliage d'aluminium. La biominéralisation, à l'origine de la couche, peut être soit produite par les microorganismes (directe), soit influencée par les microorganismes (indirecte). Dans le cas d'une biominéralisation directe, les microorganismes utilisent les composés environnants et forment une couche minérale suite à leur activité métabolique (Frankel, 2003). Les exemples les plus courants sont la décomposition de l'urée, la réduction de sulfates et la dénitrification (Shen et al., 2020). Dans le cas d'une biominéralisation indirecte, les bactéries modifient le milieu, par exemple une augmentation du pH en sécrétant des bases, ce qui provoque une précipitation des minéraux (Little and Lee, 2007).
Les deux mécanismes ne sont pas toujours indépendants. Dans une étude effectuée avec l'alliage 2014 immergé dans de l'eau de mer synthétique (Shen et al., 2020), les auteurs suggèrent que les deux mécanismes ont lieu pour créer une couche protectrice. Ils écrivent de façon un peu abusive que de l'eau de mer est utilisée pour étudier la MICI, ce qui prête à confusion car jamais l'eau de mer n'est utilisée comme milieu d'expérience. Ils utilisent un milieu de culture 2216E, dont la composition est similaire à l'eau de mer (eau de mer synthétique). La modification de surface est causée par la bactérie *Pseudoalteromonas lipolytica*, isolée à partir d'un prélèvement de la Mer du Sud chinoise, ayant entrainé la formation d'une couche d'environ 30µm en seulement 5 jours. Cette bactérie produirait des EPS (mécanisme direct), adsorbant des ions calcium et magnésium servant de sites de nucléation pour la précipitation et la formation de la couche (mécanisme indirect). Il serait envisageable d'utiliser cette bactérie dans un procédé pour développer une couche protectrice sur alliage d'aluminium, cependant il est nécessaire de tester cette couche en milieu marin naturel, pour juger de l'efficacité réelle de la protection ainsi que la stabilité du film.

Un autre mécanisme de MICI concerne la production de métabolites par le biofilm (Örnek, 2002; Örnek et al., 2001). Dans ces études de Örnek, un biofilm de *Bacillus subtilis* et *Bacillus licheniformis* produit du poly-aspartate et gamma-poly-glutamate qui sont capables de réduire la vitesse de réaction de corrosion, grâce à leur groupe d'acide carboxylique qui chélate l'aluminium présent à l'interface. Après un certain développement du biofilm, celui-ci produit une enzyme, la gamma-poly-glutamate dépolymérase qui dégrade la matrice d'EPS et réduit sa capacité à protéger l'aluminium. L'autodestruction du biofilm après un certain stade de développement ne permet pas d'envisager son utilisation dans un procédé anticorrosion. Cependant, cette étude a permis de découvrir des composés susceptibles d'être utilisés comme inhibiteur de corrosion dans un revêtement protecteur.

La plupart des publications sur la MICI se concentrent sur l'inhibition de la corrosion générale ou par piqûre. Galyon Dorman et al. (2015) ont une approche plus originale. Ils étudient une protection contre la corrosion par fatigue avec des résultats proches de ceux obtenus en utilisant un traitement aux chromates. Le mécanisme de MICI par la bactérie *Ralstonia pickettii* utilisée n'est pas encore élucidé avec certitude mais plusieurs hypothèses ont été formulées :
- La bactérie pourrait piéger certains métaux, par exemple le cuivre provenant des particules intermétalliques, dans sa paroi cellulaire et stabiliser la couche passive.
- La production d'oxygène par le biofilm permettrait de réparer la couche d'oxyde.
- La bactérie pourrait protéger les fissures en relâchant des espèces inhibitrices.
- Le biofilm pourrait agir comme un revêtement protecteur.

Les auteurs se sont intéressés à la résistance de la bactérie dans divers milieux, en testant sa résistance à la salinité (jusqu'à 0.6M NaCl), à la désinfection (UV, javel, H_2O_2), aux basses températures, aux températures élevées et à l'exposition aux métaux lourds (eaux polluées). Ce sont des indices prometteurs de la tenue des bactéries en conditions réelles. Cependant dans une étude approfondie, il serait nécessaire d'exposer l'alliage ainsi protégé, aux différents milieux auxquels il est destiné, notamment pour les milieux riches en microorganismes comme dans le milieu marin. Il reste également à déterminer la résistance à la corrosion générale ou par piqûre de l'alliage protégé avec un tel biofilm.

2.2) MICI étudiée en milieu marin

Une publication chinoise (Liu et al., 2016) étudie l'influence de microorganismes issus de l'eau de mer, sur un alliage d'aluminium 5083. Des mesures sont effectuées avec une électrode d'alliage d'aluminium immergée 30 jours dans de l'eau de mer naturelle, renouvelée une fois par semaine. Elles sont ensuite comparées aux mesures relevées quand l'eau de mer a été préalablement stérilisée par filtration. Ces conditions expérimentales permettent ainsi de se rapprocher d'une étude en conditions réelles. Les mesures effectuées attestent de la MICI provoquée par le biofilm marin développé à la surface de l'alliage. Les hypothèses des mécanismes de MICI proposées rejoignent des mécanismes étudiés en laboratoire, décrits dans la partie II.3.1 : les bactéries consomment l'oxygène et le biofilm forme une barrière à sa diffusion, entravant la réaction cathodique et ainsi la dissolution anodique de l'alliage d'aluminium. Cette hypothèse est également avancée concernant la protection des intermétalliques, sites privilégiés de corrosion. La couche d'hydroxyde créée par biominéralisation est observée au MEB mais son mécanisme n'est pas abordé dans la publication. La formation d'hydroxyde est probablement causée par une hausse de pH, témoignant d'une biominéralisation indirecte.

Dans d'autres travaux, l'alliage d'aluminium 5083 est immergé pendant 8 jours dans 200L d'eau de mer naturelle, renouvelée avec un débit de 5 $L.min^{-1}$ (Delucchi et al., 2019). En parallèle, une plaque de cet alliage est immergée dans de l'eau de mer artificielle stérile. D'après l'OCP mesuré pendant immersion et les observations au SEM, les plaques immergées dans l'eau de mer naturelle ont eu une meilleure résistance à la corrosion. D'après les auteurs, cette protection est consécutive au développement des microorganismes marins qui sécrèteraient des inhibiteurs de corrosion. Des oscillations, observées lors de l'acquisition de l'OCP, seraient causées par l'activité photo-biologique, confirmant la colonisation des microorganismes sur la surface de l'alliage d'aluminium.

Il a également été observé que le biofouling développé en milieu marin, peut entrainer dans un premier temps la formation de piqûres (voir partie II.1.1) mais il peut ensuite avoir un effet antagoniste de MICI en formant un dépôt de minéraux qui empêche la création de nouvelles piqûres. Le développement de biofouling a donc un impact favorable sur la résistance à la corrosion au long terme (Sinyavskii and Kalinin, 2005). Paradoxalement, le sulfure d'hydrogène qui a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium en condition abiotique, peut également avoir un effet délétère car il est susceptible d'enlever le biofouling et les microorganismes qui inhibaient alors la corrosion (Sinyavskii and Kalinin, 2005).

3) Contexte de la thèse

Dans l'ensemble de la bibliographie disponible sur la MICI des alliages d'aluminium, seules 3 études ont été effectuées en milieu marin naturel. Ce faible nombre de publications disponibles, témoigne du manque de connaissances dans ce domaine. Il est nécessaire de réaliser un plus grand nombre d'études de la MICI et de son exploitation comme protection anticorrosion en milieu marin.

C'est l'objectif du projet MICOATEC (Microbially Inspired anticorrosion COating TEChnology) auquel cette thèse est rattachée. L'origine de ce projet, ainsi que de la thèse, est une étude préliminaire effectuée en 2017 par le LGC en France, le LNEG au Portugal et CNR-IAS en Italie (Marques et al., 2017). Le résultat de cette étude démontrait que les microorganismes du milieu marin avaient causé la formation d'une couche présumée protectrice, sur un alliage d'aluminium 5083. A terme, le projet MICOATEC a pour vocation de mettre au point un procédé innovant de protection anticorrosion, développé par biomimétisme des microorganismes marins.

Dans ce contexte, la thèse a pour objectif d'apporter les premiers éléments pour comprendre les mécanismes de formation d'une couche similaire en laboratoire. Le chapitre 3 de cette thèse est consacré à la reproduction d'une couche protectrice dans un milieu d'eau de mer et de sédiments de marais salants. Par la suite, ont été étudiées successivement l'influence de l'état de surface initial sur la formation de la couche (chapitre 4) et la cinétique de formation (chapitre 5). Enfin, le dernier chapitre est focalisé sur les propriétés de protection de la couche.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit l'ensemble du matériel employé au cours de la thèse, ainsi que les méthodes utilisées pour obtenir les divers résultats. La première partie détaille les systèmes expérimentaux ainsi que les techniques électrochimiques qui leur sont associées. Une seconde partie est consacrée à l'analyse du milieu. La troisième partie de ce chapitre concerne les observations effectuées avec un MEB (Microscope Electronique à Balayage), ainsi que différentes analyses de la surface. La dernière partie présente le protocole pour effectuer des analyses des populations microbiennes qui se sont développées lors de certaines des expériences.

I) Système expérimental

Le système expérimental décrit dans cette partie est principalement utilisé pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit. Il a été élaboré pour effectuer des mesures électrochimiques dans le but de suivre les modifications de surface d'une plaque d'alliage d'aluminium 5083 au cours de son immersion dans un milieu constitué d'eau de mer et de sédiments de marais salant.

1) Réacteur et mise en place des électrodes

Une bouteille en verre borosilicaté de 600mL est utilisée comme réacteur. Elle est fermée par un couvercle percé de trous permettant l'accès aux différentes électrodes :

- Une électrode de travail constituée d'une plaque d'aluminium de dimension 5x4x0,7cm, dans laquelle une tige en titane filetée est vissée sur le côté supérieur de la plaque. Une laque carbone (SPI) est appliquée sur le bout fileté de la tige de titane pour améliorer le contact électrique. Le reste de la tige situé dans le réacteur est recouvert d'une gaine thermorétractable pour empêcher le contact avec le milieu marin. Un vernis isolant (ELECTROFUGE 200-ND) est appliqué à la jonction entre la gaine et la plaque d'aluminium pour éviter une infiltration du milieu marin, pouvant causer une corrosion galvanique de l'aluminium par le titane. L'extrémité de la tige de titane, à relier au potentiostat, est poncée avec du papier de polissage en carbure de silicium grain 800, pour éliminer la couche d'oxyde de titane isolante qui se forme lentement au cours du temps. Dans la bouteille, l'électrode d'aluminium repose sur un support en plastique pour éviter qu'elle ne repose sur le fond.
- Deux contre-électrodes sont placées de part et d'autre de l'électrode de travail et sont reliées par un câble. Ces électrodes sont des DSA (Dimensionally Stable Anodes) de type iridium-tantale fournies par MAGNETO (Pays-Bas). Les DSA sont préalablement nettoyées en imposant une densité de courant anodique de 200 $A.m^{-2}$ dans une solution d'acide sulfurique à 0,1 mol/L pendant 5 heures. Dans le réacteur, le contact électrique est assuré par une tige en titane, vissée dans la DSA et recouverte d'une gaine thermorétractable pour empêcher le contact avec le milieu marin. Le filetage est recouvert de laque carbone pour améliorer le contact électrique, puis la zone est isolée par l'application d'un vernis.
- Une électrode de référence ECS (Electrode au Calomel Saturée). Avant d'utiliser une ECS, la solution à l'intérieur de l'électrode est vidée puis rincée et remplie avec une solution saturée en chlorure de potassium (KCl). Pour obtenir des valeurs stables, il est nécessaire que la solution reste saturée pendant la durée de l'expérience, ainsi un peu de KCl solide est introduit dans l'électrode. Enfin, cette électrode de référence est testée par rapport à une « référence des références », il s'agit d'une autre électrode neuve et uniquement utilisée pour comparer la différence de potentiel avec l'électrode de référence à tester. Si la différence de potentiel entre cette « référence des références » et une électrode de référence à tester, est inférieure à 5mV, alors la référence testée sera considérée en bon état pour être utilisée.

2) Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail utilisées dans le premier montage expérimental décrit dans la partie précédente, proviennent de plaques d'alliage Al-Mg 5083 H111 fournies par un laboratoire partenaire situé à Lisbonne, le LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia). La désignation H111 indique l'état métallurgique de l'alliage, qui correspond à un recuit puis un léger écroui par planage (AFNOR, 2017) (voir chapitre 1). La composition de ces plaques a été déterminée (Tableau 2-1) par le LNEG en utilisant la spectroscopie WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence), pour s'assurer de leur conformité avec la norme européenne prEN 573-3:2018 (AFNOR, 2019).

Tableau 2-1 : Composition élémentaire en pourcentage massique des échantillons d'alliage d'aluminium 5083 en comparaison avec la norme européenne prEN 573-3 :2018.

Élément	Concentration dans l'alliage 5083 analysé ($\%_{massique}$)	Concentration d'après la norme prEN 573-3 :2018 ($\%_{massique}$)
Magnésium	4,4 ± 0,08	4,0 – 4,9
Manganèse	0,64 ± 0,1	0,40 – 1,0
Fer	0,24 ± 0,05	0,4
Silicium	0,26 ± 0,08	0,4
Chrome	0,09 ± 0,02	0,05 – 0,25
Zinc	< 0,01	0,25
Titane	0,02 ± 0,01	0,15
Cuivre	< 0,02	0,10
Aluminium	Reste	Reste

Ces grandes plaques sont découpées par électroérosion, pour obtenir des électrodes de dimension 5cm x 4cm x 0,7cm. L'usinage par électroérosion est un procédé utilisant des décharges électriques très précises, pour enlever localement la matière d'un matériau conducteur, immergé dans un milieu isolant. Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport à une découpe classique avec une tronçonneuse. La très grande précision de l'usinage permet d'obtenir des découpes nettes et les électrodes obtenues ont toutes rigoureusement la même dimension. Il n'est pas nécessaire d'utiliser de l'huile lors de la découpe, qui est effectuée dans de l'eau ultra-pure, refroidissant le matériau et préservant l'échantillon.

Pour effectuer le contact électrique, un trou est percé sur la tranche supérieure de chacune des électrodes, puis il est taraudé pour pouvoir y visser une tige en titane filetée.

Enfin, toutes les surfaces de l'électrode sont nettoyées avec de l'eau ultra-pure pour éliminer les poussières, puis en utilisant un papier imbibé d'alcool et puis d'acétone pour éliminer les traces de graisse. Les bains d'acétone/éthanol sont à proscrire car une immersion prolongée fragilise la couche d'oxyde à la surface de l'alliage d'aluminium et entraine des phénomènes de corrosion.

La surface des plaques reçues a subi un fraisage grossier en sortie d'usine, la surface des électrodes est donc très hétérogène, avec de nombreuses rayures. Certaines expériences nécessitent de contrôler l'état de surface avant l'immersion dans le milieu marin. Le polissage souhaité est effectué en utilisant successivement les différents papiers de polissage (PRESI) en carbure de silicium (SiC) à usage unique, du plus grossier au plus fin, en utilisant des papiers grain 80, 240, 400, 800 et 1000. Le papier est fixé sur le plateau d'une polisseuse Mecatech 234 (PRESI). Pour chaque papier, le polissage dure au moins 100 secondes sur les deux faces de l'électrode, avec une vitesse de rotation du plateau de 200trs/min.

Les côtés de l'électrode sont également polis. Pour refroidir l'électrode pendant le polissage, l'eau ultra-pure est préférée aux lubrifiants à base d'alcool, qui peuvent déstabiliser la couche d'oxyde d'aluminium.
S'il est nécessaire d'obtenir un polissage plus fin, après avoir utilisé le papier SiC grain 1000, il est possible d'utiliser différents tissus de polissage associés à des pâtes de diamant (STRUERS). Les tissus de la marque STRUERS utilisés sont les tissus « MD-Dur », « MD-Mol » et « MD-Nap » avec respectivement la pâte diamanté 6 µm, 3 µm et 1 µm. Ce dernier polissage donne un aspect de miroir à la plaque d'aluminium. Le polissage avec les tissus est effectué à une vitesse de rotation du plateau de 300 tr/min, pendant au moins 100 secondes sur les deux grandes faces de l'électrode. Le lubrifiant utilisé est de l'eau ultra-pure. A la fin du polissage, la plaque d'aluminium est rincée à l'eau ultra-pure et séchée avec de l'air comprimé ou un papier spécial qui ne raye pas la surface. Les tissus de polissage sont nettoyés à l'eau et au liquide vaisselle.

3) Milieu et inoculum

Le milieu est composé de 600mL d'un mélange d'eau de mer et sédiments de marais salant, prélevés à Gruissan, dans une zone repérée par GPS. L'eau de mer est stockée dans une chambre froide à 4°C. Avant d'être utilisée, elle est grossièrement filtrée avec un filtre à café. Les sédiments de marais salant sont stockés dans un bidon de 50L et peuvent être conservés plusieurs mois. Une étude antérieure de la population microbienne initiale a montré qu'elle reste stable sur cette longue période (Rousseau et al., 2014). Ce milieu a déjà été utilisé dans une étude effectuée au LGC pour obtenir des biocathodes catalysant la réduction de l'oxygène (Rimboud et al., 2020).
Lors du stockage des sédiments de marais salants, une partie « solide » constituée de boue sédimente au fond du bidon et une partie « liquide » correspond au surnageant. Il est important de distinguer ces deux phases car la partie sédimentée devrait fournir les nutriments et contenir des bactéries plutôt anaérobies alors que le surnageant contiendrait majoritairement des bactéries aérobies. La boue sédimentée est grossièrement filtrée avec une grille en plastique pour éliminer les gros résidus tel que des branches ou des cailloux, qui fausseraient le volume réel de sédiments de marais salants « solide » introduit.
Dans le cas où l'expérience est utilisée comme référence abiotique, la partie solide des sédiments de marais salants est stérilisée avec un autoclave vertical AVX (SMI) à une température de 121°C et une pression de 1bar, pendant 20min. Le milieu est introduit dans le réacteur, sans les électrodes, au moins 4h avant le début de l'expérience pour permettre aux sédiments de marais salant de décanter à nouveau.

Pour les expériences nécessitant de stériliser de l'eau de mer par filtration, une membrane de 0,2µm en PES (polyéthersulfone) a été utilisée avec un système de filtration par surpression (Figure 2-1). L'eau de mer à filtrer contenue dans un réservoir sous pression (air comprimé à 2 bars) est alors envoyée dans un tuyau et traverse le filtre. L'eau de mer naturelle étant fortement chargée en diverses particules, le filtre est rapidement saturé et il est nécessaire de le changer régulièrement au cours de la filtration.

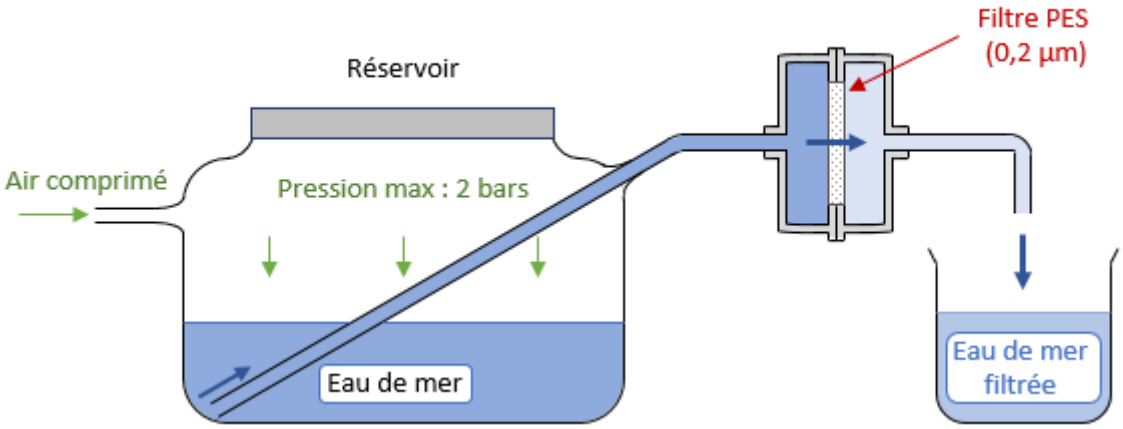


Figure 2-1 : Système de filtration de l'eau de mer par surpression, avec une membrane en PES (0,2 µm).

4) Apport d'oxygène dans le réacteur

Le milieu dans le réacteur est oxygéné en utilisant une pompe NW22 (NEWAIR) avec un débit d'air maximal de 100L/h, relié à un système de bullage circulaire situé au fond de la bouteille (Figure 2-2). L'apport d'air est nécessaire pour fournir de l'oxygène aux microorganismes aérobies, notamment lors des expériences utilisant du sédiment de marais salant. La fabrication de ce bulleur à usage unique nécessite :

- Une grande grille de plastique de 26,5x2,2cm, dont les extrémités sont reliées avec des colliers de serrage en plastique, pour former un cercle.
- Une petite grille de plastique de 9x1,5cm dont les extrémités sont également reliées pour former un cercle. Cette petite grille est maintenue au centre de la grande grille de plastique à l'aide de colliers de serrage, formant le support pour l'électrode de travail en alliage d'aluminium.
- Un tuyau TYGON (ref : ACF00012-C avec $Ø_{int}$ = 4,8mm et $Ø_{ext}$=7,9mm) d'une longueur de 22,8cm, dont les deux extrémités sont reliées à un raccord triple en Y. Ce tuyau est percé de trous réalisés à intervalles réguliers à l'aide d'une aiguille de 0,9mm puis il est fixé avec plusieurs colliers de serrage, sur le bord de la grande grille de plastique en cercle.
- Un tuyau TYGON d'une longueur approximative de 15cm est inséré au raccord en Y et sera raccordé plus tard à la pompe.

Le système de bullage est alors inséré dans le réacteur de 600mL rempli d'eau ultra-pure, puis raccordé à une pompe pour tester l'efficacité et l'homogénéité du bullage. Au besoin, des trous supplémentaires sont percés, ou bouchés en utilisant un bout de tuyau coupé, maintenu avec un collier de serrage. Après ce « calibrage », le système de bullage est prêt à l'emploi.

Pour limiter les pertes d'eau causées par le bullage, un flacon laveur est installé entre la pompe et le système de bullage circulaire, humidifiant l'air envoyé dans le réacteur.

Dans le réacteur, le bullage entraine la formation de gouttelettes contre les parois et contre le couvercle, entrainant des fuites. Pour éviter ces pertes, le couvercle est scellé avec un joint de silicone et un tuyau de sortie d'air est inséré dans le couvercle de la bouteille.

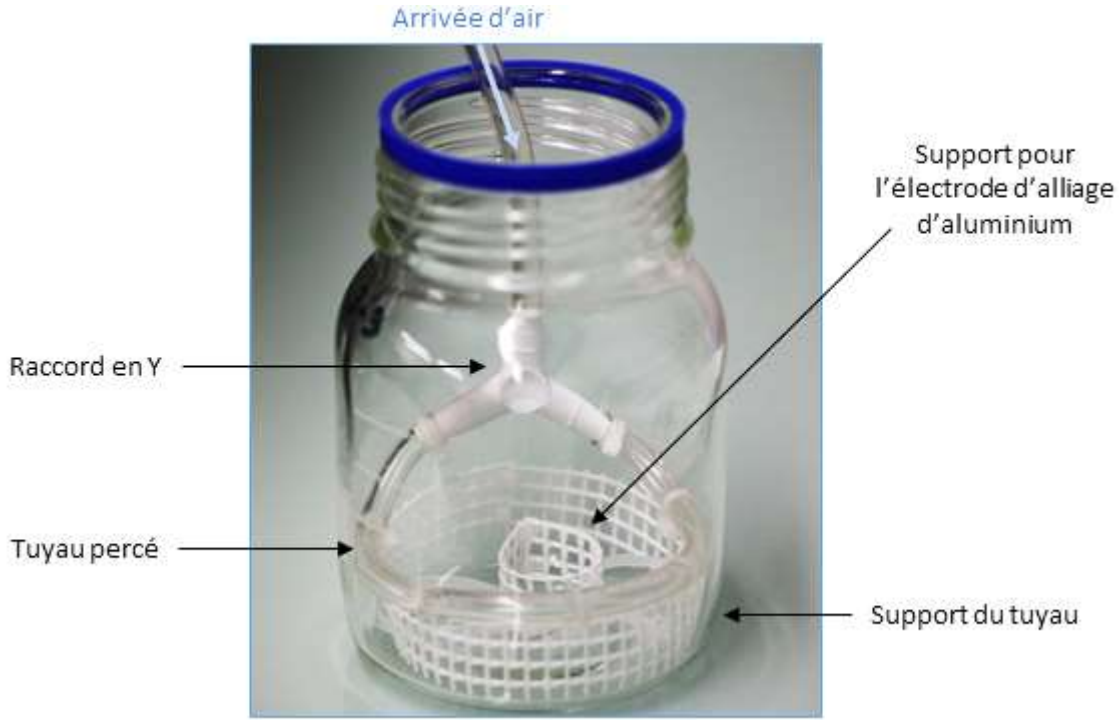


Figure 2-2 : Système de bullage circulaire dans le réacteur.

5) Assemblage du montage expérimental

La construction du montage expérimental commence par l'insertion du système de bullage dans le réacteur en verre de 600mL, suivie de l'introduction du milieu constitué d'eau de mer et de sédiments de marais salants. Après environ 4 heures, la majorité des sédiments marins solides a décanté au fond de la bouteille. L'électrode d'alliage d'aluminium et les DSA sont alors plongées dans le milieu et le réacteur est fermé (Figure 2-3).Le réacteur est plongé dans un bain marie thermostaté à 30°C, température favorable pour la cinétique de développement des bactéries (Rimboud et al., 2020).L'électrode de référence ECS est ajoutée au travers du dernier trou disponible sur le couvercle et le tuyau d'entrée d'air est raccordé à la pompe. Le montage final est présenté sur la Figure 2-3, avec également une photo du système expérimental avant l'ajout du milieu, pour plus de clarté.
Le système à trois électrodes (alliage d'aluminium, DSA et ECS) est alors relié à un potentiostat (Biologic VMP 2 ou un Biologic VSP 3 ou un Gamry 600 couplé à un ECM8 Electrochemical Multiplexer selon les essais) (Figure 2-4). Le fil « Ground » de chacune des voies de potentiostat utilisées est relié à la terre pour éliminer les perturbations électromagnétiques. L'acquisition des données peut alors commencer, en suivant une suite de techniques électrochimiques, établie au préalable.
Après avoir vérifié le montage et le bon déroulement des acquisitions, le couvercle est scellé avec du silicone, pour forcer l'air à sortir par le tuyau de sortie. L'air humide et chaud sortant du réacteur condense alors sur les parois du tuyau, limitant d'autant plus la perte en eau.
A la fin de l'expérience, l'électrode d'alliage d'aluminium est nettoyée avec un papier spécial qui ne raye pas la surface, rincée à l'eau ultra-pure et séchée, sauf en cas de prélèvement du biofilm (voir partie IV). Cette électrode est ensuite stockée dans un dessiccateur. Les DSA sont nettoyées selon le protocole décrit précédemment. Le système de bullage est jeté, il n'est pas réutilisé pour éviter tout risque de contamination. Les autres éléments sont nettoyés au liquide vaisselle, puis avec du désinfectant Aniospray quick, ANIOS et enfin rincés à l'eau ultra-pure.

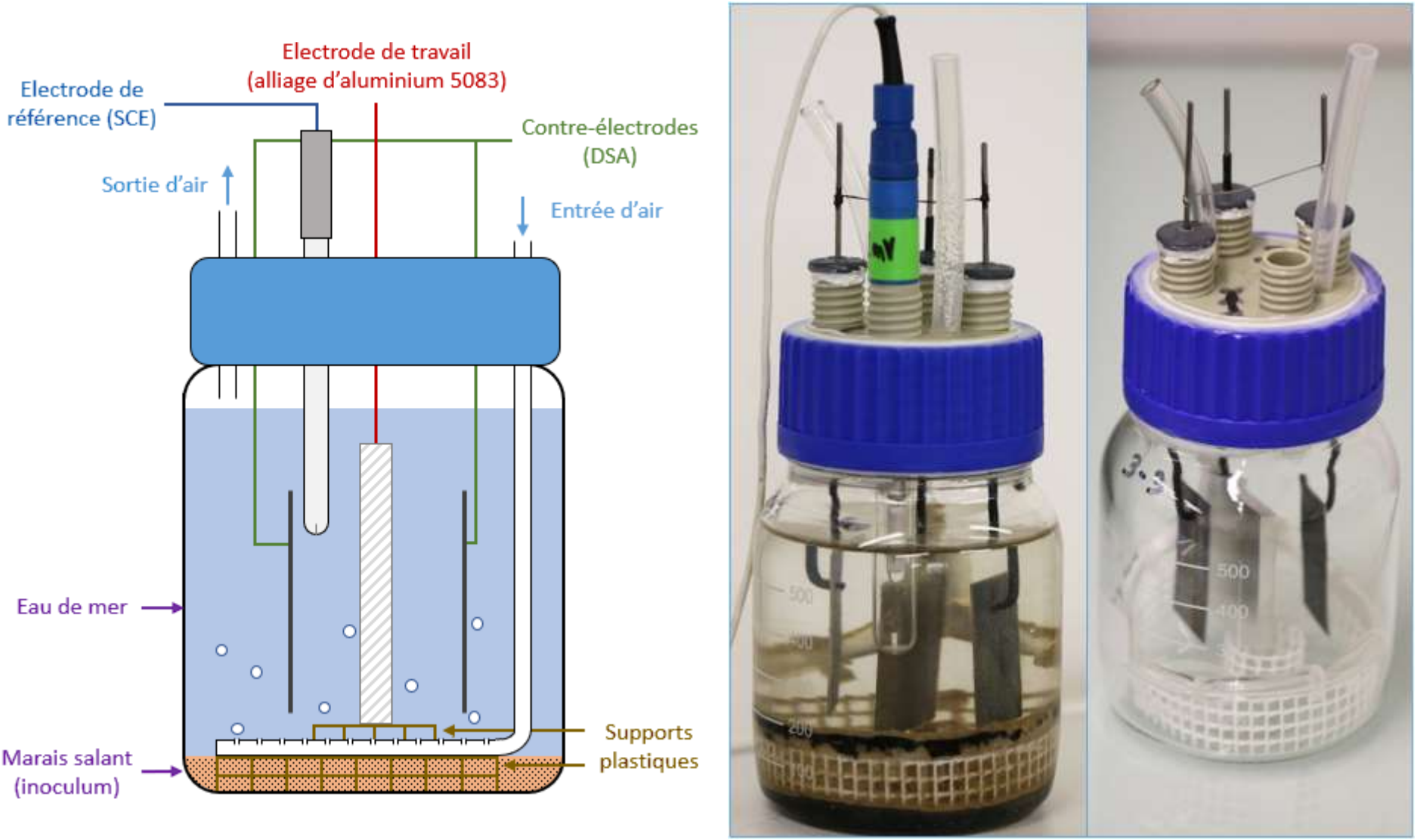


Figure 2-3 : Schéma et photos (avec ou sans milieu) du réacteur utilisé pour étudier les modifications de surfaces provoquées par les microorganismes issus des sédiments de marais salants, sur un échantillon d'alliage d'aluminium.

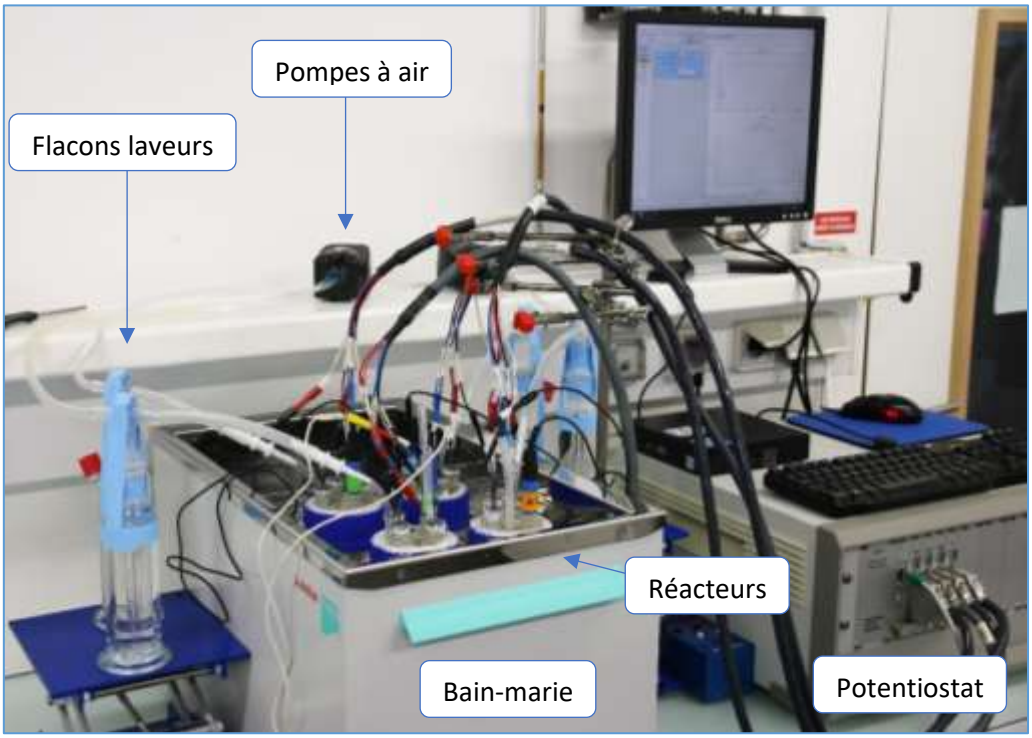


Figure 2-4 : Système expérimental dans son ensemble, avec 4 réacteurs plongés dans un bain-marie et raccordés à un potentiostat VMP 2. Le système de bullage est visible : les pompes sont raccordées aux réacteurs par l'intermédiaire d'un flacon laveur.

II) Analyses et mesures associées au système expérimental

1) Mesures électrochimiques

1.1) Mesure de l'évolution du potentiel libre (OCP)

Le potentiel libre ou encore potentiel de corrosion, le plus souvent désigné par OCP (Open Circuit Potential), correspond à la mesure du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence lorsqu'aucun courant n'est imposé. Le potentiel mesuré est un potentiel mixte, résultant de toutes les réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface de l'électrode, à la fois anode et cathode. Des électrons circulent entre les sites cathodiques et anodiques, créant un courant d'échange équivalent au courant anodique, lui-même égal à l'opposé du courant cathodique : le courant global est donc nul (Figure 2-5). Le courant d'échange est appelé courant de corrosion lorsque la réaction anodique est l'oxydation du métal.

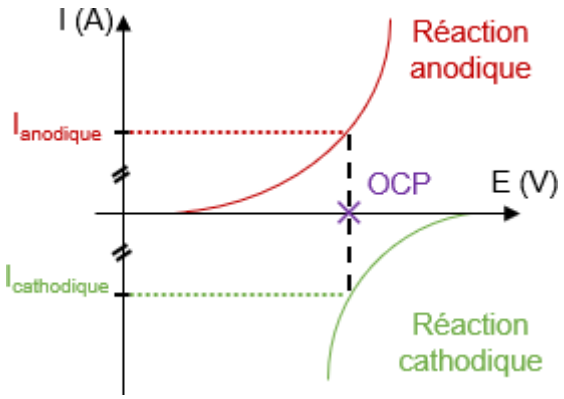


Figure 2-5 : Définition de l'OCP, à partir des courbes intensité-potentiel correspondant aux réactions anodiques et cathodiques

1.2) Détermination de l'inverse de la résistance de polarisation (LSV)

La résistance de polarisation (R_P) correspond à la résistance opposée au passage des électrons entre le milieu extérieur et la surface de l'électrode de travail. Cette résistance est largement utilisée dans les études de corrosion, pour évaluer le courant de corrosion. L'équation de Stern-Geary, établie au voisinage de l'OCP pour des réactions en régime d'activation, permet de relier cette résistance au courant de corrosion (Normand et al., 2016) :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_P}$$

i_{corr}	Densité de courant de corrosion (A.m^{-2})
B	Constante de Tafel
R_P	Résistance de polarisation (ohm)

La valeur de la constante B de Tafel est difficilement accessible car elle est calculée à partir des coefficients de Tafel des réactions anodique et cathodique. Pour connaitre ces derniers, il est nécessaire d'effectuer des polarisations loin de l'OCP, ce qui ne peut être envisagé sans altérer l'électrode. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas déterminer cette constante et par conséquent de ne pas calculer le courant de corrosion. L'évolution du courant de corrosion sera suivie par la mesure de $1/R_P$, qui lui est proportionnelle. En pratique, $1/R_P$ est calculée à partir de la pente de la courbe intensité-potentiel dans la zone linéaire proche de l'OCP (Figure 2-6).

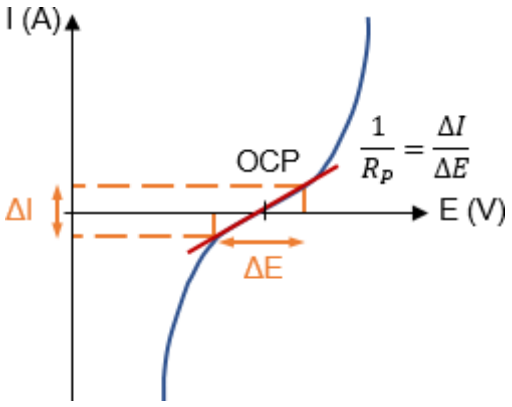


Figure 2-6 : Détermination de $1/R_P$ par calcul de la pente de la courbe intensité-potentiel de la zone linéaire, autour de l'OCP.

Pour déterminer l'inverse de résistance de polarisation notée $1/R_p$, il est nécessaire de réaliser une LSV (Linear Sweep Voltammetry). Cette technique électrochimique consiste à mesurer le courant lors d'un balayage du potentiel, depuis un potentiel initial jusqu'à un potentiel final, pour une vitesse de balayage définie. Pour obtenir $1/R_p$, le balayage est effectué depuis l'OCP jusqu'à -0,020 V/OCP, à la vitesse de 0,167 mV/s (soit 10 mV/min). Le balayage est uniquement effectué du côté cathodique pour éviter de favoriser l'oxydation de l'alliage d'aluminium dont la couche d'oxyde est sensible en milieu chloruré. Des tests préliminaires de calcul de $1/R_P$ à partir des LSV ont été effectués en amont, pour s'assurer que les résultats soient équivalents, en utilisant la partie cathodique, la partie anodique ou les deux parties de la courbe linéaire autour de l'OCP.

1.3) Mesure de l'impédance (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique ou EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) est une technique électrochimique permettant de déterminer les différents phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à l'interface entre l'électrode de travail et la solution. Pour réaliser cette analyse, l'état stationnaire du système est déstabilisé en imposant une perturbation sinusoïdale de potentiel à différentes fréquences et de suivre le retour à l'état stationnaire. Le courant mesuré lors de la perturbation du potentiel, est également une sinusoïde, qui est déphasée. Chaque phénomène électrochimique répondra sur la base de sa constante de temps.

Potentiel appliqué :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t)$$

E_0 : amplitude du potentiel
ω : fréquence radiale

Courant mesuré :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$$

I_0 : amplitude du courant
Φ : Déphasage

Pour une fréquence de variation sinusoïdale définie, on obtient la valeur de l'impédance Z en ohm, qui peut être décomposée selon une partie réelle et une partie imaginaire :

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = Re(Z) - j\, Im(Z) = |\mathrm{Z}|(\cos\Phi - j \sin\Phi)$$

Module d'impédance : $|\mathrm{Z}| = \sqrt{\mathrm{Re(Z)}^2 + \mathrm{Im(Z)}^2}$

Phase de l'impédance : $\Phi = \arctan\frac{\mathrm{Im(Z)}}{\mathrm{Re(Z)}}$

Les paramètres à déterminer pour effectuer une EIS, sont la fréquence initiale, la fréquence finale, le nombre de fréquences intermédiaires (nombre de mesures) et l'amplitude de la sinusoïde. Les phénomènes physicochimiques rapides sont détectés aux fréquences élevées et les phénomènes lents, aux basses fréquences. La mesure progresse donc des hautes fréquences vers les basses fréquences, pour éviter que l'impédance mesurée des phénomènes lents empiètent sur l'impédance des phénomènes rapides. L'amplitude sinusoïdale doit être suffisamment basse, de l'ordre de 10-20 mV pour que le système soit dans un état pseudo-linéaire. Cependant, si l'amplitude est trop basse, le

système n'est pas suffisamment excité. Des tests préliminaires ont été effectués pour déterminer l'amplitude optimale, correspondant à 15 mV pour notre étude.
La variation sinusoïdale est généralement effectuée autour de l'OCP, mais il est possible d'appliquer un potentiel constant superposé à cette variation, pour effectuer la mesure du côté cathodique ou anodique. Il est alors possible de déterminer si l'impédance est influencée par des phénomènes cathodique ou anodique. Quand l'EIS est effectuée à l'OCP, l'impédance globale mesurée correspondra à la plus faible impédance parmi ces deux phénomènes. (Normand et al., 2016).

Les mesures d'impédance obtenues par EIS sont souvent représentées soit par un diagramme de Nyquist dans le plan complexe avec Re(Z) en abscisse et -Im(Z) en ordonnée, soit par un diagramme de Bode dont l'abscisse correspond au $\log_{10}$ de la fréquence et l'ordonnée est le $\log_{10}$ du module de l'impédance |Z| ou la phase Φ.

Pour interpréter ces mesures, il est possible de les associer à un circuit équivalent. Chaque élément de ce circuit électrique (résistance, capacité, inductance) correspond à une caractéristique physico-chimique du système étudié (Huang et al., 2016). L'exemple le plus simple est une réaction électrochimique avec transfert de charge, dont le circuit équivalent est donné Figure 2-7.a. Les éléments constituant ce circuit sont les suivant :

-R_e : Résistance de l'électrolyte $Z_e = R$
Il s'agit de la résistance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, caractéristique de l'électrolyte. Cette résistance, toujours présente, correspond à la première valeur de Re(Z) mesurée à hautes fréquences pour Im(Z)=0.

-R_{tc} : Résistance aux transferts de charges
Lorsque la cinétique de la réaction à l'électrode de travail est contrôlée par le transfert de charge (régime d'activation), une résistance apparaît qui s'oppose au passage des électrons à l'interface entre le milieu extérieur et l'électrode de travail. Cette résistance est appelée résistance aux transferts de charges.

-C_{dc} : Capacité de double couche $Z_c = \frac{1}{j\omega C}$
Cette capacité est associée à la double couche de charges présentes à l'interface entre l'électrode et le milieu, avec une répartition des charges semblable à celles d'un condensateur.

Le diagramme de Nyquist correspondant est donné Figure 2-7.b. Le tracé des données d'impédance obtenues par EIS correspond alors à un demi-cercle centré sur l'axe des réels.
Plusieurs points remarquables sur ce cercle permettent de calculer les valeurs des éléments du circuit équivalent. Les intersections avec l'axe Re(Z) permettent de calculer les résistances R_e et R_{tc}. La fréquence de l'impédance avec -Im(Z) maximale correspond à la fréquence de coupure f_c (fréquence au sommet du demi-cercle). En ce point, la capacité du condensateur peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\omega_c R_{tc} C_{dc} = 1$$

R_{tc} = Résistance aux transferts de charges (Ω)
C_{dc} = Capacité électrique de la double couche (F) $\omega_c = 2\pi f_c$
f_c = Fréquence de coupure (Hz)

Pour interpréter correctement le diagramme de Nyquist il est indispensable que le repère soit orthonormé car l'aplatissement du demi-cercle, c'est-à-dire le fait que le cercle soit décentré en dessous de l'axe des abscisses, signifie qu'il y a une dispersion en fréquence des temps de réponse. La capacité du condensateur associé à ce cercle change en fonction de la fréquence. Le condensateur modélisant ce phénomène est alors remplacé par un CPE (Constant Phase Element) : $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}}$
Cet élément modélise le comportement d'une double couche qui agit comme un condensateur imparfait. Le plus souvent, un CPE témoigne d'une hétérogénéité du système, provoqué par un matériau dont la surface n'est pas homogène, par l'adsorption spécifique d'anions, un couplage entre un courant faradique et la double couche, un courant influencé par la géométrie des électrodes et donc une distribution non homogène du potentiel.
Dans l'expression d'un CPE, Q ($s^{\alpha}.\Omega^{-1}$) est le coefficient du CPE. A partir de Q, il est possible de calculer une capacité équivalente C_{eq}. Dans le cas d'un CPE en parallèle avec une résistance, la capacité équivalente peut être calculée d'après la formule :

$$C_{eq} = \frac{(QR)^{-\alpha}}{R}$$

La valeur de α, exposant du CPE, définit le décalage par rapport à un condensateur parfait : si α tend vers 1, alors l'impédance Z_{CPE} tend vers l'impédance d'un condensateur et si α tend vers 0, Z_{CPE} tend vers l'impédance d'une résistance (Jorcin, 2007).

L'interprétation des données avec un diagramme de Nyquist peut parfois être compliquée par le fait que les données en haute fréquence ont une impédance très faible et apparaissent donc très petites par rapport aux basses fréquences. Pour interpréter correctement les mesures d'impédance, le diagramme de Nyquist est souvent accompagné d'un diagramme de Bode, dont l'ordonnée est soit le $\log_{10}$ du module de l'impédance |Z| (Figure 2-7.c), soit la phase (Figure 2-7.d). L'utilisation du $\log_{10}$ pour représenter les fréquences, permet d'observer facilement les variations des données simultanément pour les hautes et basses fréquences. Il est également possible de trouver les valeurs des éléments du circuit équivalent avec un diagramme de Bode.

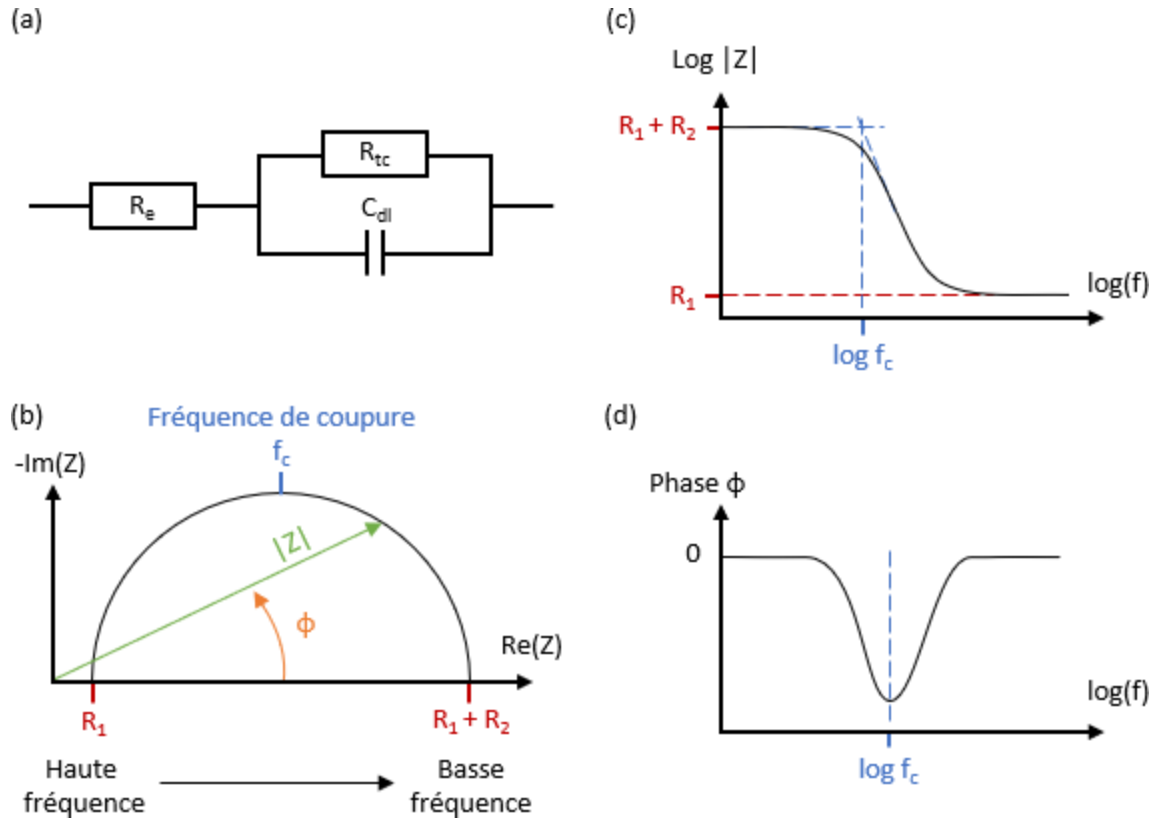


Figure 2-7 : Exemple de circuit équivalent (a) avec ses diagrammes d'impédance correspondant : Nyquist (b), Bode selon le module (c) et Bode selon la phase (d)

Le traitement des données est effectué avec le programme EC-Lab de Biologic. Lorsque le circuit équivalent pour modéliser l'interface est choisi, le programme tend à le faire correspondre aux mesures expérimentales, en modifiant les valeurs caractéristiques des composants. Pour parvenir à réaliser une simulation la plus fidèle aux mesures, l'écart entre les mesures et le modèle est minimisé selon un calcul de l'erreur, d'après l'équation :

$$\chi^2/|Z| = \sum_{i=1}^{n} \frac{|Z_{mesuré}(i) - Z_{simulé}(f_i, paramètre)|^2}{|Z_{mesuré}(i)|}$$

$Z_{mesuré}(i)$: Impédance mesurée à la fréquence f_i
$Z_{simulé}(f_i, paramètre)$: Impédance calculée, fonction du modèle choisi
f_i : Fréquence i
$paramètre$: Paramètre du modèle choisi (R1, C1, Q1, …)

La valeur de $\chi^2/|Z|$ correspond à l'erreur du modèle par rapport aux données mesurées, pondérée par la valeur du module de l'impédance. L'erreur par rapport aux faibles valeurs de Re(Z) est donc minimisée. Il est également possible d'attribuer un poids équivalent à toutes les valeurs pour calculer χ^2 et dans ce cas, $|Z_{mesuré}(i)|$ est remplacé dans l'équation, par l'écart type. Le modèle utilise l'équation du calcul d'erreur pour diminuer l'écart avec les valeurs et il a été remarqué qu'en utilisant l'équation pour calculer $\chi^2/|Z|$, le modèle parvient plus facilement à correspondre aux mesures. Il est considéré que le modèle s'accorde convenablement aux valeurs, quand $\chi^2/|Z|$ est de l'ordre de 10^{-3} Ω.

1.4) Test de sensibilité à la piqûre (CPP)

Le test par CPP (Cyclic Potentiodynamic Polarization) est utilisé pour déterminer la résistance à la corrosion locale et en particulier à la corrosion par piqûre. Le principe de cette technique est de balayer le potentiel depuis le potentiel libre (OCP), vers des potentiels plus élevés, en mesurant la densité de courant (Esmailzadeh et al., 2018). Le but de ce test étant d'atteindre un potentiel suffisamment élevé pour causer la rupture de la couche de protection, il est donc destructif et effectué en dernier, sur un échantillon dédié. Plusieurs valeurs reliées à la sensibilité à la corrosion locale, sont mesurées au cours de la CPP, tel qu'illustré sur la Figure 2-8 :

- Le test commence à l'OCP et le potentiel est balayé vers les potentiels positifs. Le courant augmente légèrement pour atteindre un courant de passivation qui reste stable dans le domaine de passivation.
- Le potentiel augmente alors jusqu'à atteindre le potentiel de piqûre noté E_{piq}, caractérisé par l'augmentation brutale du courant. La couche de passivation devenue instable ne protège plus la surface de l'échantillon. La valeur de ce potentiel est importante car plus E_{piq} est élevée par rapport à OCP, plus la couche de passivation protège efficacement le métal. Pour comparer la sensibilité à la piqûre de différents matériaux, on utilise la valeur de (OCP-E_{piq}).
- Le courant augmente jusqu'à atteindre une valeur seuil de 100µA, pour laquelle on considère que les piqûres formées sont stables, par opposition à des piqûres métastables qui peuvent apparaitre à des potentiels inférieurs mais qui se repassivent spontanément.
- Le sens de balayage du potentiel est alors inversé et la courbe alors forme une boucle d'hystérésis. La taille (ou l'aire sous la courbe) de l'hystérésis augmente lorsque la couche de passivation a été fortement endommagée et que la repassivation est difficile. Le balayage vers les potentiels négatifs continue jusqu'à atteindre l'intersection avec la courbe de polarisation obtenue précédemment lors du balayage du potentiel au début de l'expérience. Cette intersection correspond au potentiel de repassivation E_{rep}.

La position de E_{rep} permet de définir plusieurs zones. Si OCP< E_{rep}, la région entre OCP et E_{rep} est appelée zone de passivation parfaite. La couche de passivation est stable, les piqûres existantes ne se propagent pas et aucune piqûre n'est amorcée. Il existe également une région de passivité imparfaite entre E_{rep} et E_{pit} où les piqûres déjà présentes peuvent progresser mais aucune nouvelle piqûre n'est initiée. Si OCP> E_{rep} alors il n'y a pas de passivité parfaite dans ces conditions et les piqûres existantes continuent d'évoluer. De manière générale, plus la différence E_{piq}-E_{rep} et l'aire de l'hystérésis sont élevées plus la résistance à la corrosion localisée est faible (Atapour et al., 2016).

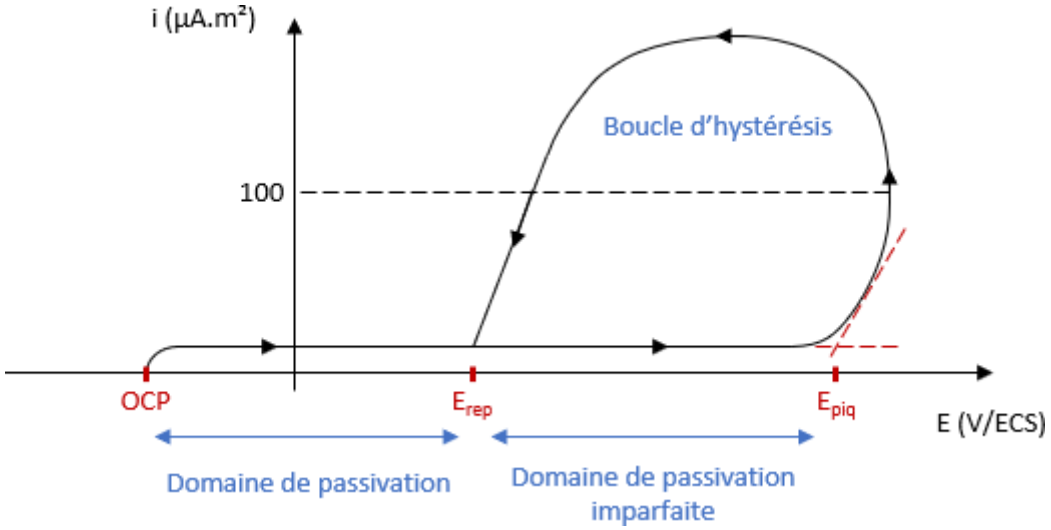


Figure 2-8 : Schéma d'une courbe intensité-potentiel obtenue par CPP (Cyclic Potentiodynamic Polarization), avec ses différentes caractéristiques

Pour réaliser ce test, le système à trois électrodes, décrit dans les parties précédentes, est utilisé avec comme électrode de travail la plaque d'alliage d'aluminium à tester. Le but étant d'évaluer la résistance à la corrosion localisée des électrodes d'aluminium dans un environnement marin, l'électrolyte utilisé est de l'eau de mer grossièrement filtrée à l'aide d'un filtre à café. La présence des ions chlorure dans l'eau de mer a une incidence directe sur la résistance à la corrosion car ils sont capables de pénétrer et d'altérer la couche de passivation, provoquant des piqûres. En effet, il existe une relation directe entre l'augmentation de la concentration en chlorure et une diminution de E_{piq} ainsi qu'un courant de corrosion plus élevé (Loto, 2013). La présence d'oxygène influence également la corrosion par piqûre (voir chapitre 1, partie I). Lors des essais, l'eau de mer n'est pas désoxygénée pour rester dans les conditions d'environnement marin naturel.

La vitesse de balayage doit être suffisamment basse pour déterminer E_{pit} avec précision et éviter qu'il soit masqué par un courant capacitif. La vitesse de balayage du potentiel utilisée est de 0,167mV/s. Cette valeur est récurrente dans plusieurs études de la corrosion. Cette vitesse de balayage a également été utilisée pour les LSV, pour qu'il soit possible de comparer les résultats obtenus lors des différentes analyses.

La température influence le nombre, la taille et la profondeur des piqûres (Ismail and Suhairi, 2014). Les mesures sont effectuées à température ambiante dans une salle dont la température est régulée par un thermostat.

Pour effectuer plusieurs mesures par plaque d'alliage d'aluminium (5x4cm), un vernis isolant (ELECTROFUGE 200-ND) a été appliqué pour exposer trois zones de la plaque, chacune d'une surface de 2,25cm², successivement immergées puis isolées pour effectuer chaque acquisition sur une seule des trois zones. Pour isoler efficacement une partie de la plaque, deux couches de vernis sont appliquées et les mesures ont été effectuées au minimum 24h après l'application de la dernière couche.

Le protocole pour réaliser le test de sensibilité à la piqûre, est le suivant :
- Tout de suite après immersion, l'OCP est mesuré pendant 22h et 45 minutes avec un point enregistré toutes les 60 secondes. Lors des essais préliminaires, il a été observé que la durée d'immersion influence grandement le comportement électrochimique de l'échantillon dont l'OCP se stabilise après environ 18h. La durée de cette mesure d'OCP a donc été déterminée pour prendre en compte ce temps nécessaire à sa stabilisation mais également pour que la dernière mesure, la CPP, débute après environ 24h d'immersion.
- Une LSV est réalisée avec les mêmes paramètres que ceux décrits dans la partie 4.2.
- Une mesure d'OCP de 30 minutes, avec un point enregistré toutes les 30 secondes est de nouveau effectuée pour permettre au système de retourner à l'équilibre (OCP stable).
- Une EIS est réalisée avec les mêmes paramètres que ceux décrits dans la partie 4.3.
- Une OCP de 30 minutes, avec un point enregistré toutes les 30 secondes est de nouveau effectuée pour permettre au système de retourner à l'état stationnaire (OCP stable).
- La CPP est effectuée après environ 24h d'immersion, avec les paramètres suivants : le balayage du potentiel commence à OCP, jusqu'à une valeur maximale de 2V/OCP, avec une vitesse de 0,167mV/s. Le potentiel de 2V/OCP n'est généralement pas atteint car les alliages d'aluminium piquent avant d'atteindre cette valeur. Lorsque la piqûre se produit, le courant mesuré augmente rapidement jusqu'à atteindre la valeur seuil 100µA et le sens du balayage est alors inversé jusqu'à atteindre un courant de 100nA.

2) Mesure de la concentration en oxygène

Les mesures de concentration en oxygène sont effectuées avec un système numérique portatif Multi 3410 (WTW) relié à un capteur d'oxygène dissous FDO 925 (WTW).

3) Détermination de la concentration en aluminium dans le milieu

La totalité de l'aluminium présent dans le milieu est dosé par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry), utilisant un équipement Ultima 2 (HORIBA). Cette technique consiste à ioniser un échantillon liquide vaporisé dans un plasma d'argon. Les atomes alors ionisés retournent à l'état fondamental en émettant des photons qui sont captés, permettant de déterminer la composition de l'échantillon par spectrométrie d'émission atomique. Dans notre cas, le milieu étant constitué d'eau de mer, il est difficile d'obtenir des résultats très précis sur le dosage de l'aluminium. En effet, il est nécessaire de diluer l'échantillon (dilution par 5) pour diminuer la concentration importante en chlorure et sodium, avec le risque que la concentration en aluminium soit inférieure à la limite de détection.

III) Observation et caractérisation de la surface

1) Principe de l'observation au MEB

Des observations sont effectuées en utilisant un Microscope Electronique à Balayage (MEB) doté d'un canon à émission de champ, JSM-7100F (JEOL) avec une pointe en tungstène.

Afin de pouvoir réaliser les observations, les échantillons sont préparés à partir des plaques d'alliage d'aluminium de 4cm x 5xm x 0,7cm. L'échantillon peut être observé en surface ou en coupe.
Lorsque les différentes zones à observer sont définies (Figure 2-9), la plaque d'alliage d'aluminium est découpée en utilisant une tronçonneuse de précision Mecatome T210 (PRESI). Le disque de découpe est un disque 30A20 (STRUERS) en oxyde d'aluminium.
Lors de la découpe, ce disque a une vitesse de rotation de 2200 trs.min^{-1} et avance à 0,050 mm.s^{-1}.
Pour éviter d'utiliser un liquide de refroidissement (huile) qui contaminerait la surface de l'échantillon, la coupe est impulsionnelle : le disque avance pendant 1 seconde, puis arrête de se déplacer pendant 0,5 seconde en continuant de tourner pour permettre le refroidissement de l'échantillon et du disque.

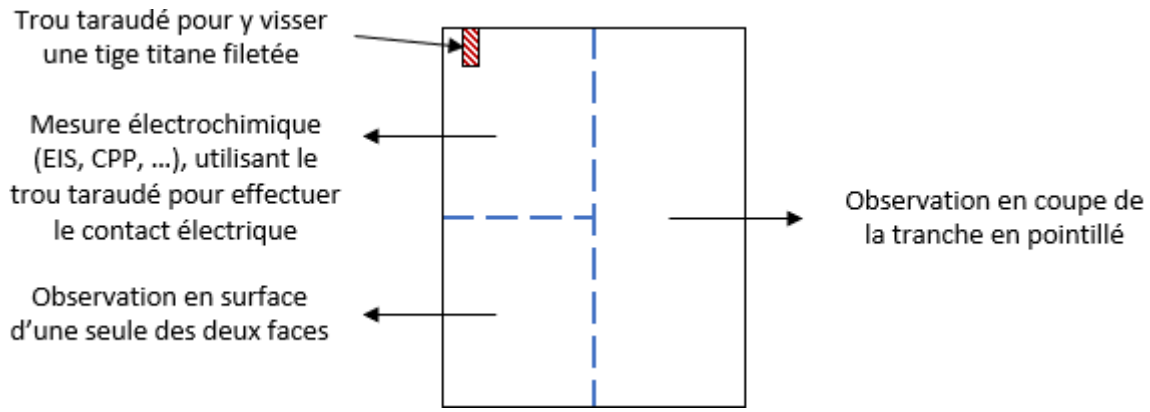


Figure 2-9 : Exemple de découpes le plus souvent effectuées sur une plaque d'alliage d'aluminium à la fin d'une expérience. Les zones découpées sont délimitées par les traits bleus en pointillé.

La partie de l'échantillon à observer en coupe est placée dans un moule cylindrique de 5cm de diamètre. Un mélange de 33,5mL de résine époxy EpoFix (STRUERS) et 4,5mL de durcissant sont versés délicatement dans le moule. Après 12 heures de repos, la résine est complètement polymérisée et peut être retirée du moule.
La face du cylindre de résine avec la tranche de la plaque d'alliage d'aluminium à observer en coupe, est alors polie en utilisant la polisseuse Mecatech 234 (PRESI). Un premier polissage est effectué successivement avec des papiers en carbure de silicium STRUERS, de grain 240, 400, 800 et 1000. Le polissage est effectué pendant au moins 100 secondes, avec chaque papier (usage unique). Le plateau tourne à une vitesse de 200trs/min. Le liquide de refroidissement utilisé est de l'eau ultra-pure, distribuée avec un débit de 2mL toutes les 2 secondes.
Le polissage obtenu après avoir utilisé le papier grain 1000, n'est pas suffisant pour effectuer une observation au MEB. Il est nécessaire d'obtenir une surface avec un polissage dit « miroir ». Pour parvenir à cette finesse de polissage, les tissus de polissage Dur, Mol et Nap de STRUERS sont successivement utilisés, avec respectivement de la pâte diamantée STRUERS de 6µm, 3µm et 1µm. Le polissage est effectué pendant au moins 100 secondes, avec chaque tissu de polissage et une vitesse de rotation du plateau à 300trs/min.

A la fin des polissages, l'échantillon est nettoyé avec de l'eau ultra-pure, puis séché avec de l'air comprimé. Les tissus de polissage sont lavés au liquide vaisselle, pour être réutilisés.

Les échantillons, qu'ils soient observés en surface ou en coupe, doivent être métallisés car il est nécessaire que les électrons envoyés sur l'échantillon pendant l'observation MEB, puissent s'évacuer le plus efficacement possible. Si les électrons s'accumulent sur la surface de l'échantillon, l'échantillon « charge » et l'image est dégradée.
Un métalliseur EM ACE200 (LEICA) est utilisé avec une cible en platine, pour déposer une couche de 4nm de platine sur toute la surface de l'échantillon.
Après les préparatifs décrits ci-dessus, l'échantillon est collé sur le porte échantillon du MEB, en utilisant un scotch carbone double face. Le contact électrique entre la face métallisée à observer et le porte échantillon est effectué en utilisant de la laque carbone. Une fois que l'échantillon est introduit dans la chambre du MEB, un vide stable $<10^{-4}$ Pa est maintenu tout au long de l'observation.

L'observation au MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à observer et utiliser différents détecteurs pour capter les émissions en réponse. La Figure 2-10 représente l'interaction du faisceau d'électrons sur l'échantillon lors d'une observation MEB, avec les différentes particules émises. La taille de la zone d'interaction, nommée « poire d'interaction », définie en grande partie la précision de l'observation et des mesures.

La pénétration maximale Z_m des électrons peut être calculée par la formule de Castaing :

$$Z_m = 0{,}033 \left(E_0^{1,7} - E_C^{1,7}\right) \frac{A}{\rho\, Z}$$

E_0 : Tension d'accélération (kV)
E_C : Tension d'émission minimum (keV)
A : Masse atomique moyenne
ρ : Densité locale (g.cm^{-3})
Z : Numéro atomique moyen

La tension d'accélération des électrons est fixée à 10 kV pour toutes les observations et analyses. En considérant un échantillon d'aluminium pur, on obtient une poire d'interaction dont la profondeur est la suivante :

$$Z_m = 0{,}033\ (10^{1,7} - 1{,}486^{1,7})\ \frac{26{,}98}{2{,}70 \times 13} = 1{,}22 \mu m$$

Il est souhaitable de minimiser la profondeur de la poire d'interaction en réduisant la tension d'accélération, d'après la formule de Castaing. Cependant si cette tension est trop faible, la matière n'est pas assez excitée et trop peu d'information est reçue aux détecteurs.
Un autre paramètre à prendre en compte est la distance de travail, c'est-à-dire la distance entre le canon à électrons et la surface de l'échantillon. Cette distance est fixée à 10 mm pour toutes les observations MEB. Cette distance doit être minimale, pour obtenir un signal plus intense et une meilleure résolution. En effet, une fois que les électrons quittent le canon du MEB, ils sont rapidement perturbés. Une distance focale trop courte peut nuire à la netteté de l'ensemble de l'image.

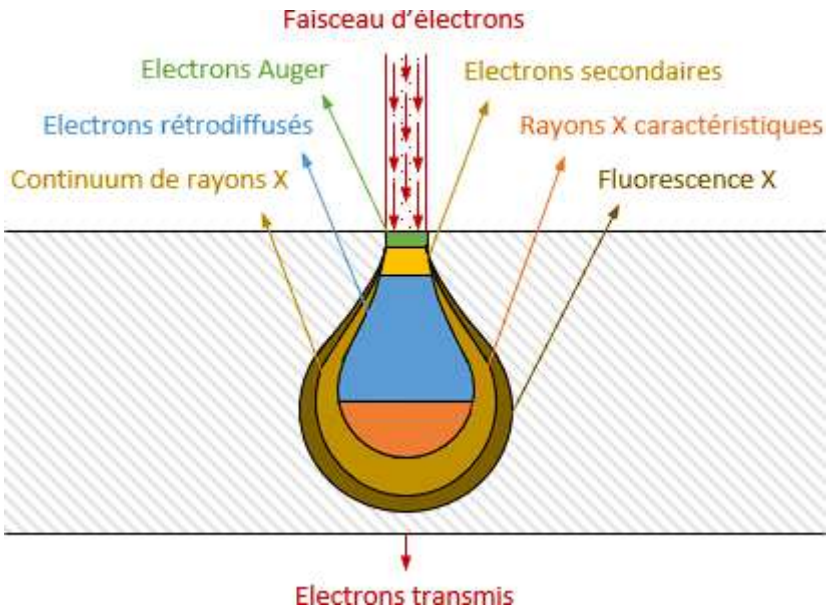


Figure 2-10 : Poire d'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon, lors d'une observation MEB

Les électrons secondaires sont émis par l'échantillon suite à son ionisation, proche de sa surface. La détection de ces électrons est fortement influencée par l'angle d'incidence du faisceau. Sur l'image obtenue, on observe alors un contraste lié à la topographie à l'extrême surface de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés correspondent à des électrons issus du MEB, avec suffisamment d'énergie pour atteindre le noyau des atomes de l'échantillon et être déviés par celui-ci. La détection de ces électrons est influencée par la topographie de la surface mais également par l'interaction électron-noyau. Ainsi, le contraste de l'image obtenue est causé non seulement par la topographie, mais également par le numéro atomique du noyau.

Une comparaison des images obtenues avec les électrons secondaires et rétrodiffusés, Figure 2-11, permet de mettre en évidence les différences entre ces deux modes d'observation. Il s'agit d'une observation de la surface d'une plaque d'alliage d'aluminium, recouverte d'une couche composée d'aluminium, oxygène, silicium et magnésium.

Les électrons secondaires émis sont très proches de la surface, ainsi seule la topographie à l'extrême surface est révélée. Un effet de bord est visible au niveau des fissures dans la couche.
Cet effet de bord n'est pas visible en observant les électrons rétrodiffusés et la topographie profonde de l'échantillon est révélée car ces électrons pénètrent profondément l'échantillon. L'image obtenue avec ces électrons permet également de mettre en évidence des différences de composition. Des inclusions de fer et manganèse sont visibles et apparaissent plus lumineuses que le reste de la couche.
Lors des observations effectuées au MEB, les électrons secondaires et rétrodiffusés peuvent être détectés simultanément mais le plus souvent, ce sont les images obtenues avec les électrons rétrodiffusés, qui seront utilisées.

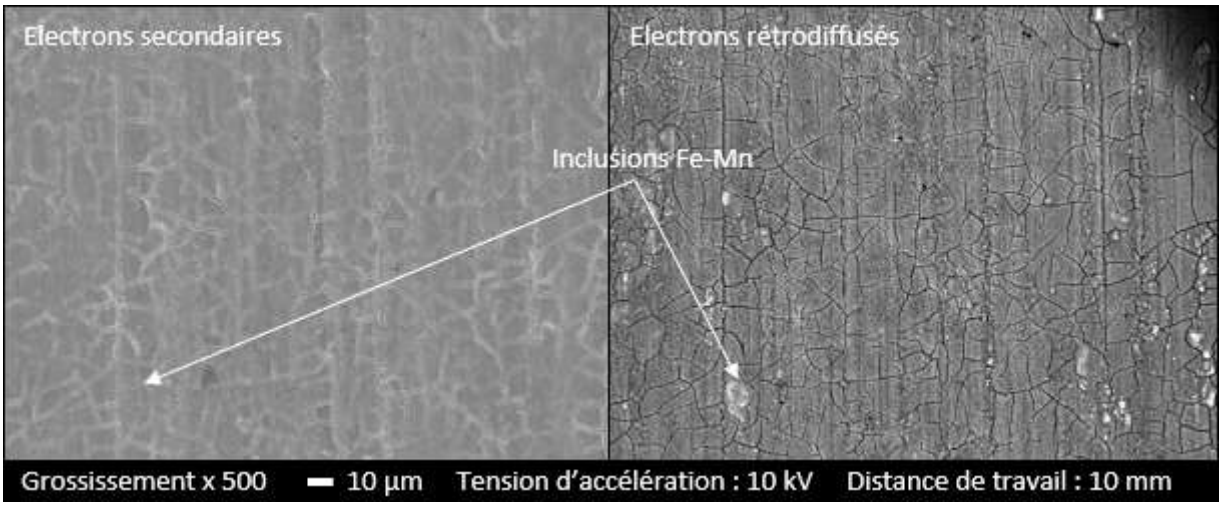


Figure 2-11 : Comparaison entre une image MEB obtenue avec un détecteur d'électrons secondaires et une image obtenue avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés, sur un échantillon d'alliage d'aluminium recouvert d'une couche. Sur l'image obtenue avec les électrons secondaires, le bord des fissures dans la couche apparaît lumineux à cause d'un effet de charge.

2) La caractérisation par EDX

L'analyse EDX (ou EDS pour Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) est effectuée avec un détecteur EDS X-Max, OXFORD captant les rayons X émis par l'échantillon (Figure 2-10), parmi lesquels les rayons X caractéristiques qui permettent de déterminer la composition élémentaire des échantillons. Ces rayons X caractéristiques sont émis lorsque un électron émis par le canon du MEB a suffisamment d'énergie cinétique pour éjecter un électron des couches électroniques internes du noyau de l'atome de l'échantillon (Figure 2-12). Un électron des couches externes comble le vide alors créé, en émettant des rayons X caractéristiques.
Les raies caractéristiques K, L et M associées à chaque élément, correspondent aux rayons X émis lorsqu'un électron comble une lacune sur ces couches électroniques.
Le détecteur capte les rayons X caractéristiques mais également du bruit de fond comme le continuum. Le continuum de rayons X est émis lorsque les électrons sont décélérés en traversant le nuage électronique d'un atome, sans percuter d'électron (Figure 2-12). Ces rayons X ne contribuent pas à l'analyse et constituent un bruit de fond des données obtenu par EDX.

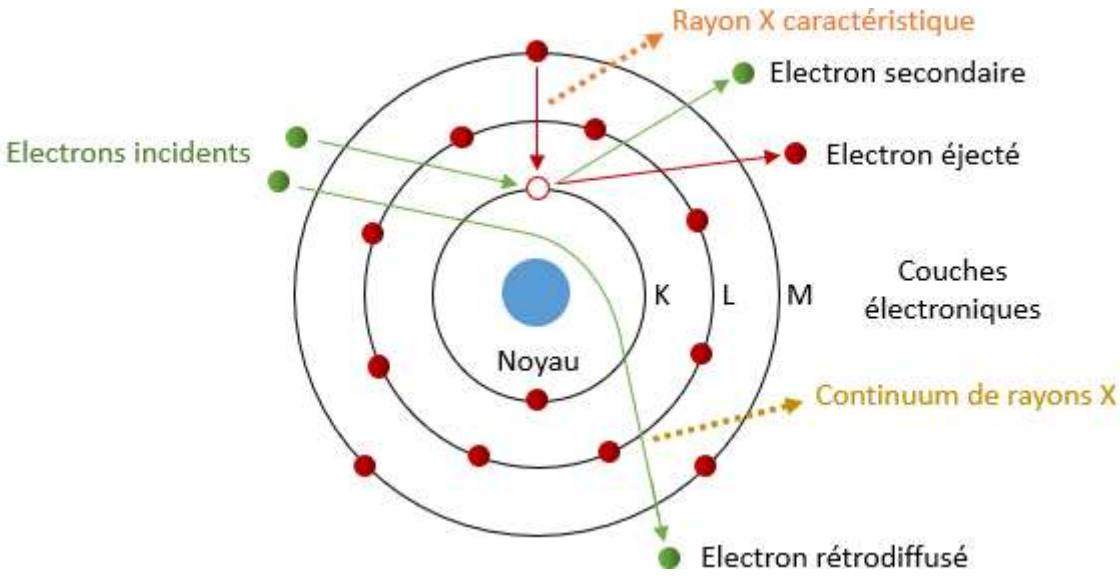


Figure 2-12 : Schéma de l'interaction entre un atome et des électrons incidents émis par le canon d'un MEB. Dans cet exemple, le rayon X caractéristique correspond à une raie K.

A partir des rayons X caractéristiques, l'analyse EDX permet de déterminer l'abondance relative des éléments chimiques. Cependant, les rayons X captés sont émis par l'ensemble de la poire d'interaction. Ainsi, dans le cas d'un composé à analyser avec un volume inférieur à celui de la poire d'interaction, les rayons X sont émis par le composé mais également la matière présente à proximité, située dans le volume de cette poire. L'analyse EDX du composé est alors faussée et il est nécessaire d'adapter le volume de la poire d'interaction.
Il est possible de réduire la poire d'interaction en diminuant la tension d'accélération, cependant la valeur minimale de la tension doit être au moins égale à deux fois la tension d'émission de la raie la plus énergétique à analyser. On considèrera le plus souvent l'analyse comme étant semi-quantitative. Pour obtenir une analyse quantitative il serait nécessaire d'adapter le volume de la poire, utiliser un échantillon poli, parfaitement plan et un étalon de l'élément à mesurer.

Les analyses EDX sont effectuées sur un point donné, le long d'une ligne ou sur une surface définie :
- Quelle que soit la méthode d'acquisition (point, ligne ou surface), les données obtenues par EDX sont le plus souvent représentées par un graphique avec le nombre de coups (nombre de photons X captés) en ordonnée et l'énergie mesurée en abscisse. Des raies d'énergie caractéristiques de chaque élément, permettent de déterminer leurs abondances relatives selon le nombre de coups mesurés.
- L'analyse EDX le long d'une ligne permet d'obtenir un graphique de l'abondance des éléments en fonction de leur position sur cette ligne.
- Les données obtenues par l'analyse EDX d'une surface peuvent être présentées sous la forme d'une cartographie. L'image MEB de la surface à analyser est superposée à une couleur dont l'intensité est proportionnelle à l'abondance de l'élément qui lui est associé.

3) Micro-usinage avec un FIB pour observation et caractérisation au MET-STEM

L'observation au MEB-FEG (Field Electron Gun) permet d'obtenir des images à fort grossissement, cependant la préparation nécessaire pour effectuer une observation en coupe altère l'échantillon. La découpe avec la tronçonneuse de précision et le polissage peuvent effectivement endommager les parties les plus sensibles de l'échantillon, par exemple lorsqu'une couche est présente à sa surface. Enfin, les mesures EDX effectuées au MEB ont une précision limitée par la poire d'interaction.
Pour s'affranchir de ces contraintes, certains échantillons sont observés avec un MET (Microscope Electronique à Transmission) à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing, Toulouse.

Pour utiliser un MET efficacement, les électrons doivent être capables de traverser l'échantillon à observer. Ainsi, il est nécessaire d'obtenir une tranche de l'échantillon, d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre. L'usinage de cette lame mince est effectué avec un MEB avec un canon à émission de champ FEI 600i (HELIOS), équipé d'un canon à ions gallium (FIB pour Focus Ion Beam) pour réaliser le micro-usinage (Figure 2-13).
- L'échantillon est préalablement métallisé avec une couche de carbone pour que toute sa surface soit conductrice.
- Un dépôt de platine est réalisé par CVD (Chemical Vapor Deposition) au niveau de la lame à extraire, pour consolider la lame et la protéger lors du micro-usinage (image 2).
- Un faisceau de galium vaporise la matière des deux côtés de la lame (image 3 et 4).
- Une tige est insérée dans la chambre et collée à la lame par un dépôt de platine. Cette tige servira à extraire la lame.
- Un faisceau de galium coupe le bas de la lame pour la séparer du reste de l'échantillon.
- La lame fixée à la tige est placée à côté d'un support sur lequel l'échantillon est fixé par un dépôt de platine. Le lien entre la tige et la lame est vaporisé par le faisceau de galium (image 5).
- A cette étape, la lame est toujours trop épaisse pour être utilisée au MET. Un faisceau de galium balaye alors toute la surface de la lame pour réduire son épaisseur. La lame apparait très claire lorsqu'elle est suffisamment fine pour que les électrons passent au travers. La lame est prête à être observée au MET (image 6).

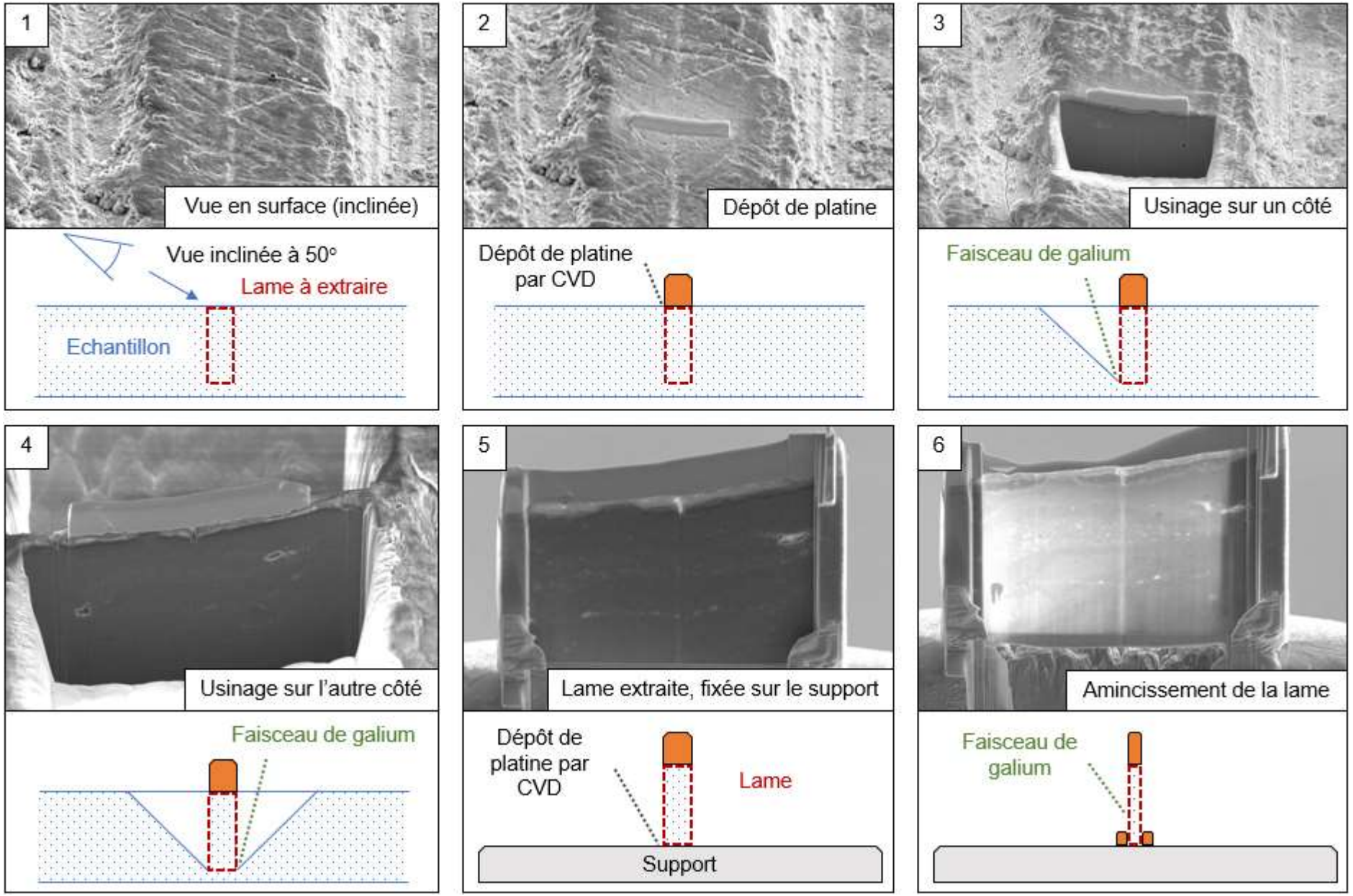


Figure 2-13 : Micro-usinage d'un échantillon d'alliage d'aluminium, pour extraire une lame par FIB. Pour chaque étape, un schéma est présent avec une vue en coupe.

Le MET utilisé est un JEM-2100F (JEOL) équipé d'un étage STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) couplé à un détecteur EDX SDD (BRUKER). Il est également possible de déterminer la diffraction des électrons par SAED (Selected Area Electron Diffraction).

Les images MET sont obtenues en champ sombre, c'est-à-dire que les électrons non diffractés sont exclus. Cette sélection des électrons permet d'obtenir un résultat semblable à l'image obtenue au MEB avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Les zones épaisses apparaissent plus sombres. Les éléments dont le numéro atomique est élevé diffractent intensément les électrons et apparaissent ainsi plus clairement sur l'image. Contrairement au MEB, les zones cristallisées peuvent apparaître en noir sur l'image, selon l'orientation du cristal. La tension d'accélération maximale est de 200kV, permettant d'obtenir une résolution de 2,3 Å.

Le mode STEM permet de réaliser des mesures EDX, similaires à celles obtenues au MEB. L'avantage de ces mesures, est de pouvoir s'affranchir de la poire d'interaction, grâce à la faible épaisseur de l'échantillon. Il est donc possible de réaliser une cartographie de la répartition des éléments bien plus précise qu'avec un MEB, cependant un étalon resterait nécessaire pour obtenir des valeurs quantitatives.

Le MET peut être utilisé en mode diffraction, par SAED (Figure 2-14). Dans ce mode d'observation, les rayons diffractés par la matière cristalline convergent vers des points précis selon l'agencement du cristal, permettant de déterminer les paramètres de maille par la transformée de Fourrier. Lorsque la matière est amorphe, aucun point n'apparaît.

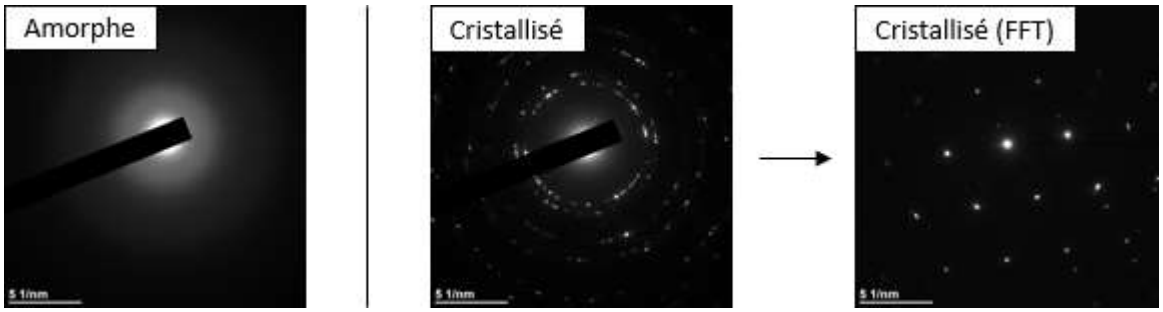


Figure 2-14 : Image obtenue avec le MET en mode diffraction par SAED, d'une zone amorphe, d'une zone cristallisée avant et après un traitement par la transformée de Fourrier (FFT)

4) Mesure de rugosité

Les mesures de rugosité sont réalisées par interférométrie, avec un microscope optique S-Neox (SENSOFAR) au CIRIMAT (Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) avec l'aide de Vincent Baylac. La mesure par interférométrie nécessite dans un premier temps de réaliser une mise au point très précise sur l'ensemble de l'image. Des franges apparaissent au niveau des zones sur lesquelles la mise au point a été effectuée. Lorsque la mesure démarre, la hauteur du plateau varie selon une valeur définie, le plus souvent de -10 µm à +10 µm par rapport au point de départ. Lors de ce balayage, le programme réalise une représentation en 3 dimensions de la topologie de la surface (Figure 2-15).

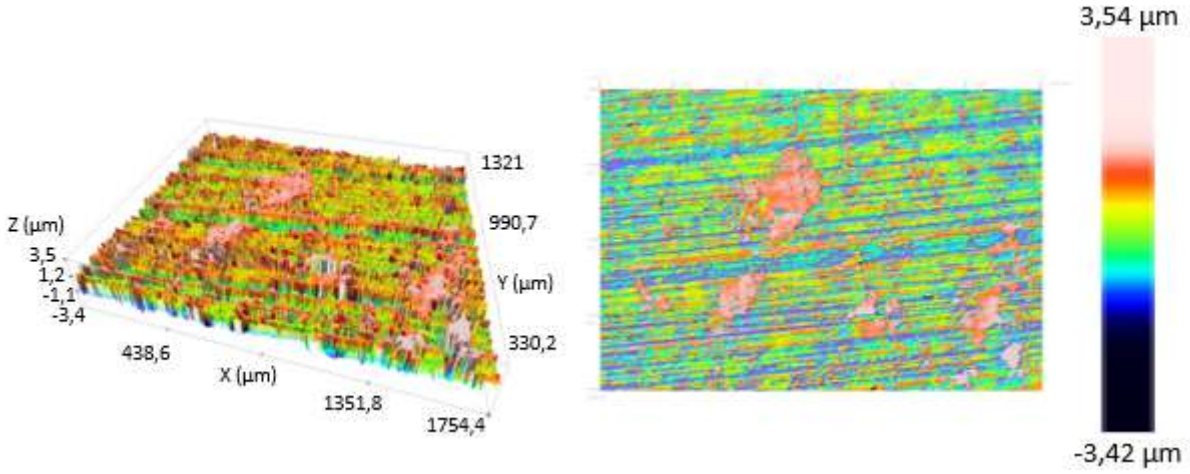


Figure 2-15 : Visualisation en 3 dimensions de la topologie de la surface d'une plaque d'alliage d'aluminium à la fin d'une expérience.

Sur une plaque d'alliage d'aluminium, 6 mesures sont effectuées sur chaque face. Pour chaque mesure, la rugosité moyenne Sa de toute la surface observée (1754µm x 1321µm) est déterminée. Un patron est utilisé pour délimiter les 6 zones sur lesquelles auront lieu la mesure, permettant de d'effectuer deux mesures sur la même zone, avant et après une expérience d'immersion.

IV) Analyse de la population microbienne

La diversité des populations des communautés microbiennes a été caractérisée pour quelques essais. Le biofilm microbien, généré à la surface des plaques d'alliage d'aluminium immergées dans le milieu eau de mer et sédiments de marais salant, a été analysé. Les populations ont été identifiées par pyroséquençage de l'ADN après amplification PCR par le laboratoire Research and Testing Laboratory (RTLab - Lubbock, Texas - USA).

Pour récupérer le biofilm, la surface des plaques a été grattée avec un étaleur stérile forme L (VWR) puis rincée avec une solution de NaCl à 35% au-dessus d'un tube Falcon de 50 mL.
Après centrifugation à 4000 g pendant 10 minutes, le biofilm se trouve dans le culot formé au fond du tube. Une partie du surnageant est retirée et on garde environ 5 mL au-dessus du culot.
Les échantillons ont été stockés avant extraction de l'ADN. Pour protéger les cellules lors du stockage par congélation (-18°C), on ajoute un volume équivalent d'une solution de glycérol à 20% préparée avec une solution de NaCl à 35%. Le culot est resuspendu dans la phase liquide avant la congélation.
Avant l'analyse de la population microbienne, l'extraction de l'ADN est effectuée au laboratoire grâce au kit PowerBiofilm de QIAGEN en suivant les étapes décrites dans le protocole fourni. Les échantillons sont alors envoyés en express chez RTLab pour l'étude génomique : amplification de l'ADNr 16S, pyroséquençage et analyse bio-informatique des données.
L'amplification de l'ADNr 16S est réalisée en utilisant le couple d'amorces V1-V3, régions discriminantes pour la détermination des espèces. Le pyroséquençage consiste à déterminer l'ordre d'enchaînement des nucléotides. Il permet d'identifier les niveaux taxonomiques par comparaison du pourcentage d'identité entre les séquences obtenues et celles disponibles dans des bases de données. La classe, l'ordre, la famille, le genre et jusqu'à l'espèce des micro-organismes peuvent être déterminés selon le niveau d'homologie. Les données obtenues sont traitées pour afficher l'abondance relative des espèces présentes et accéder ainsi à la diversité des populations des communautés microbiennes.

CHAPITRE 3

MODIFICATIONS DE SURFACE RÉSULTANTES DE L’ACTIVITÉ MICROBIENNE

Le premier objectif de la thèse est de démontrer que les microorganismes issus du marais salant influencent le comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium 5083. Il est donc nécessaire dans un premier temps de déterminer le système expérimental permettant le suivi de ce comportement, en particulier le suivi des modifications de surface qui conduisent à la formation d'une couche sur les plaques d'alliage Al-Mg. Les expériences préliminaires, regroupées dans la seconde partie de ce chapitre, sont effectuées pour déterminer les paramètres expérimentaux pour atteindre cet objectif. Dans une troisième partie, les premiers résultats attestant de l'activité microbienne sur la surface de l'alliage d'aluminium sont présentés sous la forme d'une publication. La quatrième partie de ce chapitre, concerne les ajustements effectués suite à ces premiers résultats, permettant de perfectionner le système expérimental qui sera alors utilisé pour toutes les expériences ultérieures.

I) Mise en place d'un montage expérimental pour suivre une modification de surface

Des expériences antérieures à cette thèse ont montré qu'une couche protectrice s'est formé sur des plaques d'alliage d'aluminium 5083 immergées dans l'estuaire du fleuve Tage à Lisbonne (Marques et al., 2013). L'objectif de ce chapitre est de réussir à reproduire une couche similaire en laboratoire, dans un environnement contrôlé. Une plaque d'alliage aluminium est immergée dans un milieu naturel, composé de sédiments marais salant et d'eau de mer. Le choix des sédiments de marais salant, comme source de microorganismes, est expliqué dans la partie suivante. Pour suivre les modifications de surface, un montage à 3 électrodes est utilisé, illustré par le schéma de la Figure 3-1 :

- L'électrode de travail est une plaque d'alliage d'aluminium 5083 de dimension 4x5x0,7cm. Une grande surface d'électrode de travail a été privilégiée car les mesures d'impédance sont plus stables et un plus grand nombre d'analyses sont réalisables en fin d'expériences.
- Deux électrodes auxiliaires DSA (Dimensionally Stable Anodes) en iridium-tantale sont placées de part et d'autre de l'électrode de travail, pour mesurer le courant provenant des deux grandes faces de l'électrode de travail.
- Une électrode de référence au calomel saturée est placée entre l'électrode de travail et une des électrodes auxiliaires, pour mesurer et contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

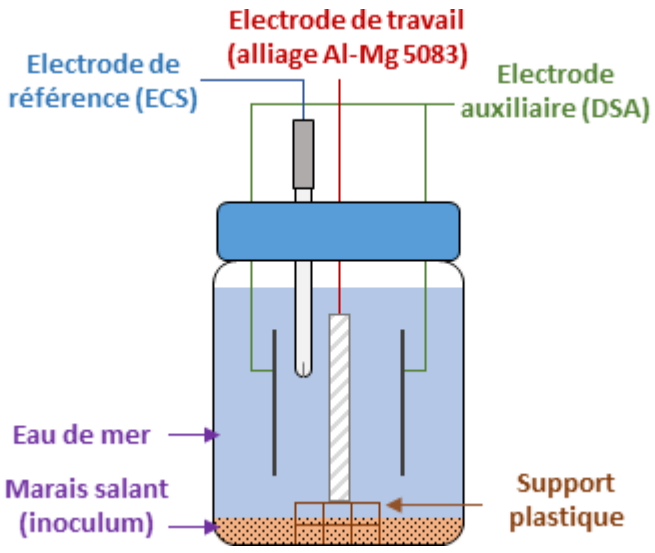


Figure 3-1 : Schéma du système expérimental utilisé pour étudier la modification de surface dans un milieu sédiments de marais salant - eau de mer

Ce système expérimental est utilisé pour effectuer des mesures électrochimiques durant toute la durée de l'immersion :
- Le suivi de l'OCP (Open Circuit Potential) permet de mesurer, pendant l'immersion, un changement du potentiel libre pouvant être la conséquence de la formation d'une couche à la surface de l'électrode.
- Une LSV (Linear Sweep Voltametry) est effectuée toutes les 24h pour calculer l'inverse de la résistance de polarisation, $1/R_P$, proportionnelle au courant d'échange. Plus ce courant est élevé, plus l'activité électrochimique à la surface de l'électrode est importante. La formation d'une couche isolante devrait modifier cette résistance de polarisation.
- Une mesure de l'impédance, effectuée ponctuellement, permet d'étudier les propriétés électriques de l'interface entre l'électrode et son milieu. Il sera, par exemple, possible de déterminer si une couche isolante s'est formée à la surface.

II) Essais préliminaires : mise au point des conditions expérimentales

Dans la partie précédente, nous avons défini le système expérimental permettant de suivre la formation d'une couche sur la plaque d'alliage Al-Mg. Il est maintenant nécessaire de choisir la composition du milieu pour obtenir cette couche.
Dans l'étude effectuée à Lisbonne (Marques et al., 2013), la couche a été formée sur les plaques d'alliage Al-Mg immergées dans le Tage pendant deux à trois ans. Pour obtenir un résultat similaire, le milieu pourrait donc seulement être composé d'eau de mer. Cependant quelques litres d'eau de mer ne contiennent pas suffisamment de microorganismes endogènes pour développer un biofilm électroactif efficace (Faimali et al., 2010). Pour utiliser uniquement de l'eau de mer, il serait nécessaire de recourir à un réacteur ouvert avec un renouvellement de l'eau ou à un réacteur fermé d'un volume d'eau supérieur à 200L.
Pour ce travail, le volume du réacteur ne peut excéder quelques litres et il n'est pas possible de mettre en place un système ouvert avec un renouvellement d'eau de mer. Il est donc nécessaire d'introduire une autre source de microorganismes dans le milieu.
Dans une étude effectuée au LGC (Rimboud et al., 2020), des biocathodes catalysant la réduction de l'oxygène sont obtenues en utilisant un milieu composé d'un mélange volumique de 90% d'eau de mer et 10% de sédiments de marais salant. Les sédiments constituent l'inoculum, apportant une quantité et une diversité importante de bactéries. Ce milieu a donc été utilisé avec le système expérimental présenté à la Figure 3-1. Les sédiments sont prélevés et stockés dans un bidon étanche de 50L. Pendant le stockage, un phénomène de décantation se produit laissant apparaitre deux phases : une phase solide constituée de boues se dépose au fond du bidon et une phase liquide, presque limpide, reste à la surface. Il est probable que la partie solide apporte essentiellement des éléments nutritifs ainsi que des bactéries anaérobies et la partie liquide contiendrait plutôt les bactéries aérobies capables de catalyser la réduction de l'oxygène (Rimboud et al., 2020).

1) Premiers essais et définition de l'expérience abiotique

La première série d'expériences, qui regroupe 6 conditions résumées dans le Tableau 3-1, vise à observer si des modifications de surface de l'alliage d'aluminium à partir de sédiments de marais salants dans l'eau de mer sont possibles. Il a été mis au point une expérience abiotique de référence pour comparer les résultats et vérifier que les modifications de surface observées sont effectivement provoquées par les microorganismes. La réplique abiotique permettra de conclure sur l'influence des microorganismes.
Le milieu utilisé dans les expériences suivantes est constitué de 10% de sédiments de marais salant (liquide + solide) et de 90% d'eau de mer. Le prélèvement issu du marais salant étant un mélange biphasique, pour ces essais préliminaires, il a été choisi de préparer le milieu par pesée. Dans ce cas, les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques. L'eau de mer et le marais salant utilisés ont été prélevés la veille de ces expériences. Chaque condition est réalisée en tripliquat. L'immersion a duré 50 jours.

Tableau 3-1 : Détail des expériences des premiers essais avec le milieu composé d'eau de mer et de sédiments de marais salant

Expérience	Marais salant	Marais salant autoclavé	Eau de mer	Eau de mer autoclavée	Eau de mer filtrée
1	x		x		
2		x	x		
3	x			x	
4		x		x	
5	x				x
6		x			x

- Expérience 1 : Le marais salant et l'eau de mer sont utilisés tels qu'ils ont été prélevés. Cette première expérience permet de déterminer si le marais salant et/ou l'eau de mer sont capables de provoquer une modification de la surface de l'alliage d'aluminium.
- Expérience 2 : Le marais salant est autoclavé (voir chapitre 2). Cette expérience sera comparée à l'expérience 1 pour valider l'influence des microorganismes apportés par le marais salant sur la modification de surface.
- Expériences 3 à 6 : L'eau de mer est stérilisée soit par autoclavage soit par filtration avec une membrane 0,22µm. Dans chacun des deux cas, un essai a été effectué avec du marais salant « actif » et un autre avec du marais salant autoclavé. Il est possible de vérifier si les microorganismes apportés par l'eau de mer influencent la modification de surface, ainsi que la pertinence des méthodes de stérilisation de l'eau.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences indiquent qu'il n'y a pas de différence quelles que soient les conditions testées. Les mesures électrochimiques et l'inspection visuelle des états de surface sont similaires pour tous les essais (biotiques et abiotiques). Pour comprendre ces résultats, les conditions expérimentales ont été comparées à celles des travaux de Rimboud et al. (2020) article de référence pour le choix du milieu. Après discussion avec les auteurs, il s'est avéré que le problème pouvait provenir d'une trop faible quantité de sédiments de marais salant introduite dans le réacteur. En effet, la proportion d'inoculum s'est révélée différente. Dans notre cas, il a été ajouté 10% massiques d'une boue plutôt dense, alors que M. Rimboud a utilisé 10% volumiques. Cela correspond à 4 fois moins de sédiment de marais salants introduit dans nos réacteurs. Il a donc été décidé de corriger la quantité de sédiment de marais salants à introduire dans le milieu et d'inoculer à 10% volumiques pour toutes les expériences suivantes.

Cet ensemble d'expériences permet néanmoins de conclure sur la mise au point de l'expérience abiotique de contrôle. Il n'y a pas eu de modification de surface significative en présence de sédiment de marais salants autoclavé quel que soit l'état de l'eau de mer. Cette dernière ne contient pas assez de microorganismes indigènes pour entrainer une modification de la surface. Cela est cohérent avec le fait que 10% massiques de sédiments ne se sont pas avérés suffisants pour entrainer une modification. Il n'est donc pas nécessaire de stériliser l'eau de mer pour le témoin de contrôle.
De plus, il est apparu que l'autoclavage de l'eau de mer peut modifier ses caractéristiques physicochimiques. Après autoclavage de l'eau de mer, il a été remarqué la présence de précipités blancs en suspension. Les essais avec l'eau de mer autoclavée ont néanmoins été réalisés. Une recherche bibliographique a permis de confirmer que des ions sont effectivement susceptibles de précipiter lors d'un autoclavage (Jones, 1967). Il est donc recommandé de ne pas stériliser de l'eau de mer par autoclavage. La filtration permet d'éviter la formation des précipités. L'eau de mer contenant une quantité importante de diverses microparticules, la filtration effectuée par membrane (0,22µm) nécessite un temps de filtration élevé.

En conclusion, pour réaliser les expériences de « référence abiotique », il suffit d'autoclaver les sédiments de marais salant.

2) Nécessité d'oxygéner le milieu

Une nouvelle série d'expériences est alors effectuée avec un apport de sédiment de marais salants à 10% volumiques. La surface de la plaque immergée en condition biotique (Figure 3-2) est recouverte par endroits d'une couche noire et présente quelques points de corrosion par piqûre. On observe également quelques points blancs de corrosion par piqûre sur la plaque témoin correspondante.

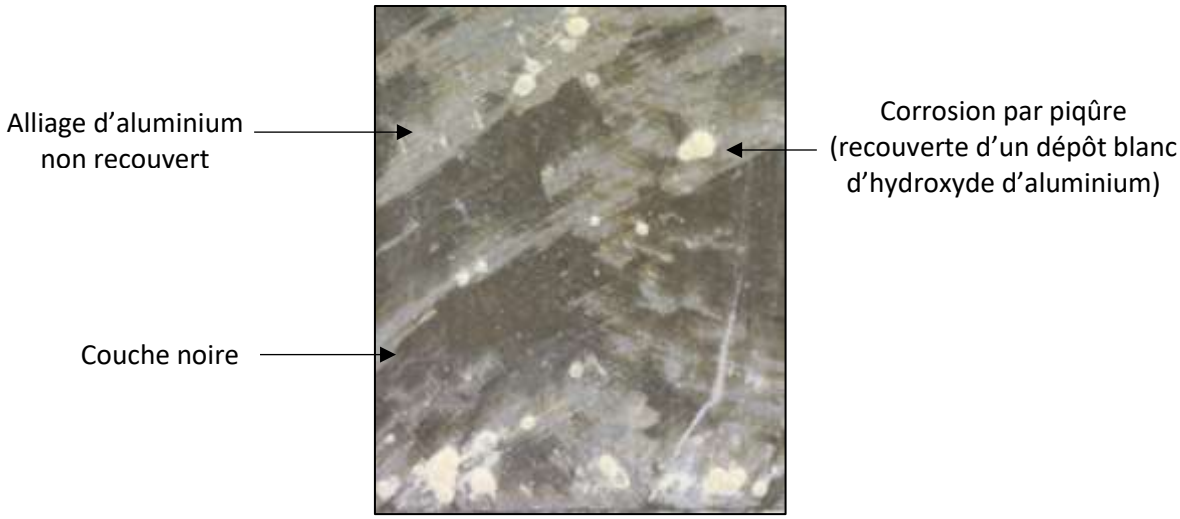


Figure 3-2 : Photo d'une plaque immergée dans de l'eau de mer et des sédiments de marais salants pendant 50 jours, sans apport d'air

L'eau de mer est un milieu naturellement oxygéné et le marais salant contient des microorganismes aérobies capables de catalyser la réduction de l'oxygène (Rimboud et al., 2020). Pour expliquer les résultats obtenus, il a été supposé que les bactéries responsables de la modification de surface ne se sont pas suffisamment développées par manque d'oxygène, lié à une consommation importante de l'oxygène dissous dans le milieu. Si les bactéries responsables de la modification de surface sont aérobies, il sera nécessaire de compenser leur consommation en oxygène.
Le montage expérimental est alors modifié pour permettre un apport d'oxygène par bullage d'air à l'aide d'un fritté et d'une pompe à air. Le bullage d'air provoque également de la convection permettant de renouveler l'oxygène à la surface de l'électrode et de transporter nutriments et bactéries depuis les sédiments de marais salants au fond du réacteur. Les résultats obtenus avec ce nouveau montage expérimental sont décrits dans la partie suivante.

III) Premières preuves de l'influence de l'activité microbienne

Les tests concernant l'oxygénation du milieu, la quantité de sédiment de marais salants à introduire et les expériences de références abiotiques, ont permis d'obtenir les premiers résultats attestant de la formation d'une couche protectrice par les microorganismes issus du marais salant. Ces résultats ont été présentés au congrès européen sur la corrosion EUROCORR 2019 (Jaume et al., 2019) et ont été publiés dans un article paru dans le journal *Corrosion Science* (DOI : 10.1016/j.corsci.2021.109934), présenté ci-dessous.

Le système expérimental, utilisé pour cette publication, est celui décrit Figure 3-1, auquel a été ajouté un fritté relié à une pompe à air. Les électrodes sont immergées dans le milieu d'eau de mer et de sédiment de marais salant, ajouté en pourcentage volumique. Trois conditions ont été testées (Figure 1 de la publication), correspondant à trois milieux de compositions différentes (% volumique) :
- Condition biotique 1 : Eau de mer 90% + Marais salant « solide » 5% + Marais salant « liquide » 5%
- Condition biotique 2 : Eau de mer 90% + Marais salant « solide » 10%
- Condition de référence : Eau de mer 90% + Marais salant « solide » autoclavé 10%

La durée d'immersion des électrodes d'alliage d'aluminium dans leur milieu est de 50 jours. Au terme de l'immersion, les électrodes sont retirées, nettoyées avec un papier spécial qui ne raye pas la surface,

rincées à l'eau ultra-pure et séchées. Les principaux résultats présentés dans cette publication sont les suivants :

- Après immersion, la plaque d'alliage Al-Mg de référence présente une surface fortement corrodée, alors que les plaques en conditions biotiques montrent une couche d'aspect noir qui semble avoir protégé leurs surfaces contre la corrosion (Figure 5 de la publication).
- Le suivi du potentiel libre (OCP), pendant l'immersion, permet d'observer une différence de comportement entre la condition abiotique et les deux conditions biotiques. L'OCP reste stable pour le témoin alors qu'une baisse de potentiel est observée après environ 5 jours pour toutes les expériences en conditions biotiques.
- Les mesures effectuées par LSV tous les deux jours pendant l'immersion, permettent de déterminer la valeur de l'inverse de la résistance de polarisation $1/R_P$, proportionnelle à la réactivité de la surface. On remarque que la valeur de $1/R_P$ est significativement plus élevée pendant les 20 premiers jours d'immersion pour les références, indiquant dans ce cas, une plus grande sensibilité à la corrosion.
- La mesure par torche à plasma (ICP) indique qu'il y a 4,6 fois plus d'aluminium en solution quand les sédiments sont autoclavés que dans la condition biotique 1. La surface de l'alliage d'aluminium témoin a donc subi une dissolution plus importante. L'écart entre la condition abiotique et biotique 2 est bien moins important, seulement 1,3 fois plus d'aluminium. Les modifications de surface obtenues avec les conditions biotiques 1 et 2 diffèrent significativement.
- Les observations effectuées avec un microscope électronique à balayage (MEB) permettent d'obtenir des images de la surface (Figure 6, 9 et 12 de la publication) et en coupe (Figure 7, 10 et 13 de la publication) des plaques d'aluminium : la couche recouvrant la surface de la plaque est homogène en condition biotique 1 et cette couche est également présente dans la condition biotique 2 mais certaines zones ne sont pas recouvertes. Il n'y a pas de couche en condition abiotique et on observe une corrosion importante de l'aluminium.
-L'observation (Figure 15 de la publication) au microscope électronique à transmission (MET) permet de déterminer que la couche créée en condition biotique est en réalité composée de deux couches : une couche interne dense, formée à la surface de l'alliage d'aluminium, et une couche externe poreuse, formée au-dessus de la couche interne. L'observation au MET en mode diffraction permet de conclure sur la nature amorphe de ces deux couches (Figure 18 de la publication).
- La cartographie des éléments chimiques obtenue par EDX (Figure 16 et 17 de la publication) permet de déterminer les composés majoritaires dans ces deux couches :

La couche interne est composée d'oxygène, de silicium, de calcium et d'aluminium.

La couche externe est composée d'oxygène, de magnésium et de silicium.

Plusieurs composés connus pour leurs propriétés protectrices sont alors envisagés après une étude bibliographique : alumine Al_2O_3 et mullite $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (Yang et al., 2016), spinelles $MgAl_2O_4/AlO_x$ $MgAl_2O_4/MgO_x$ (Tacikowski et al., 2019), dolomite $CaMg(CO_3)$ (Shen et al., 2020), et carbonate de calcium (Dupraz et al., 2004). Une étude approfondie est nécessaire pour déterminer quels composés sont présents dans ces couches.

En conclusion, cette publication apporte la confirmation que des microorganismes issus des sédiments de marais salant sont capables de modifier la surface de l'alliage d'aluminium 5083 pour former une couche protectrice. Le milieu avec 90% d'eau de mer, 5% de marais salant « solide » et 5% de marais salant « liquide » permet d'obtenir une couche plus homogène.

Il est supposé que les microorganismes aérobies du marais salant soient responsables de la formation de cette couche suite à une augmentation du pH provoquée par la catalyse de l'oxygène. Les ions (Al, Mg, Ca, Si, …) en solution précipiteraient à la surface de l'alliage d'aluminium.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

Surface modification of 5083 aluminum-magnesium induced by marine microorganisms

J. JAUME[a], M.J.F. MARQUES[a,b], M.L. DÉLIA[a], R. BASSÉGUY[a]

a. Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France
b. LMR – Laboratório de Materiais e Revestimentos, LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Lisboa/Portugal

Abstract

The influence of microorganisms from a salt marsh in the surface modification of 5083 aluminium alloy (Al-Mg) in seawater was evaluated. An immersion test performed for 50 days in biotic and abiotic conditions, with electrochemical monitoring and surface/cross-section characterization by SEM/EDX and TEM after exposure, showed that microorganisms induced the formation of a homogenous layer on the Al-Mg surface. This layer, which proved to be composed of a double-structure: a dense, amorphous inner layer and a more porous outer layer, was demonstrated to influence the corrosion resistance of the Al-Mg alloy in seawater.

1. Introduction

Aluminium alloys are widely used for marine craft because of their high corrosion resistance, lightness, easy workability and recyclability [1]. The 5000 series Al-Mg alloys are particularly recommended for this purpose. However, the use of aluminium alloy does not make processing and maintenance unnecessary in a marine environment [2]. Under certain circumstances, even the most corrosion-resistant aluminium alloys may develop pitting corrosion as well as galvanic corrosion in seawater. Although a thin protective oxide film forms spontaneously on the surface of the aluminium alloy, chlorides are able to break this layer and thus allow corrosion to spread [3–5].

Furthermore, materials exposed to the natural environment are covered by microorganisms forming a biofilm on their surface. The biofilm is made up of a community of microorganisms embedded in extracellular polymeric substances (EPS), attached to a solid surface [6, 7]. In the case of metallic materials susceptible to corrosion, the presence of biofilm can accelerate their degradation. This phenomenon is known as MIC, for Microbiologically Influenced Corrosion [8–11], and is particularly promoted in seawater, which is an aggressive medium due to the high concentration of chloride and the presence of a broad indigenous microbial flora. Numerous microorganisms are known to catalyze corrosion reactions include metal-reducing bacteria, metal-depositing bacteria, acid-producing bacteria, and fungi [8, 9]. The most common are mentioned below. Under aerobic conditions, some microorganisms, like *Pseudomonas aeruginosa,* which produces the pyocyanin mediator, are able to catalyze the oxygen reduction [12, 13] via direct (DET) or mediated electron transfer (MET) [14]. For oxygen reduction catalysis, it has been shown that a multispecies biofilm is more efficient than a single species [12, 15]. Moreover, the diversity of the biofilms that develop in the marine environment depends on the nature of the immersed material. For example, the dominant genera have been shown to differ when samples are made of copper, steel or aluminium [16], which will certainly lead to various MIC mechanisms.

Most MIC studies in an anaerobic environment have focused on Sulfate-Reducing Bacteria (SRB), which lead to the formation of FeS that catalyzes water reduction on steel [9]. In the case of Al alloys, MIC caused by SRB in seawater has been studied on 5052 aluminium alloy. Localized corrosion was observed with and without SRB because of the presence of chloride ions in seawater, but pitting corrosion was greatly enhanced by metabolites (acid or other) produced by the microorganisms [17].

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

MIC on aluminium alloys has also been reported in other environments, such as aircraft tanks, where the 2024 aluminium alloy was attacked by a fungus, *Hormoconis resinae*, capable of growing on a hydrocarbon-rich substrate [18]. Several studies have pointed out the relevant fact that microorganisms involved in MIC act synergistically in multi-species biofilm, causing more damage than when only a single species is present [9,19,20].

Some microorganisms are also able to inhibit corrosion. This phenomenon is known as MICI, for Microbiologically Influenced Corrosion Inhibition [21–23]. Mechanisms inducing MICI are various, for example, in the formation of a protective layer, *Pseudomonas putida* RSS can produce a stable Fe-EPS complex inducing the formation of a vivianite layer protecting mild steel from corrosion [24]; *Geobacter sulfurreducens is known to reduce Fe(III) to Fe(II), also leading to the formation of a vivianite layer on steel in a medium containing phosphate compounds* [23]. *A recent study showed the protective effect of Bacillus subtilis on 2024 aluminium alloy in a marine environment through the formation of a layer of* $CaMg(CO_3)_2$ [25]*, while another mechanism consists in the depletion of oxygen* at the metal surface: aerobic bacteria such as *Pseudomonas fragi* can inhibit the corrosion of steel by consuming oxygen [26]. A long term immersion test shown the beneficial effect of the biofouling that limited the exfoliation corrosion [27]. However, MICI is highly dependent on the nature of the material, for example, *Bacillus mycoides* causes MIC on zinc, MICI on aluminium and has no effect on steel [28]. It is also noteworthy that most of the research reported on MICI concerns laboratory studies involving only a single species; generally, no multi-species consortium was used. Nevertheless, a study from a National Joint Industry Project on corrosion protection for aluminium boats showed that a protective layer against corrosion developed on 5083 aluminium alloy immersed in an estuarine environment (field conditions) for 2 and 3 years [29]. This protective coating, formed as result of interactions between microorganisms and the metal, was characterized by SEM/EDS and electrochemical techniques [30] and the corrosion resistance behavior was evaluated by an accelerated aging test [31]. This work suggests that understanding the mechanism through which the MICI phenomena linked to a multi-species consortium increase the Al-Mg corrosion resistance in marine environment could be envisaged as an innovative way of considering the development of anti-corrosion solutions. In this context, the present work is the first step in an attempt to reproduce the protective phenomenon in controlled laboratory conditions using a multi-species source of microorganisms drawn from a salt marsh. The salt marsh is interesting for its wild microbial population [32, 33] that will be selected and will develop according to the conditions to which it is exposed [34, 35]. For instance, salt marsh has already been studied for its ability to grow a biofilm catalyzing oxygen reduction on a carbon felt electrode [34]. This catalytic property was correlated to the presence of Gammaproteobacteria strain(s) related to *Thiohalobacter thiocyanaticus*, which were considerably enriched in the best performing biocathodes. Moreover, a stringent selection of two microbial genera of *Marinobacter spp* and *Desulfuromonas* spp was observed when salt marsh was used to form bioanodes [35].
The aim of the present work is to study the influence of the marine microbial population on the corrosion behavior of Al-Mg alloy immersed in seawater in the laboratory, using short time scales. For this purpose, electrochemical measurements were performed during 50 days on 5083-H111 aluminium alloy immersed in biotic conditions with active microorganisms from the salt marsh and in an abiotic condition using autoclaved salt marsh. At the end of the exposure period, the amount of dissolved aluminium in solution was measured by ICP-AES analysis and Al-Mg alloy samples exposed in biotic and abiotic conditions were examined and characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-Ray analysis (EDX). Additionally, a detailed study of the morphological, structural and local chemical composition of the layer formed at the surface of the Al-Mg alloy exposed to marine microbial influence was made using TEM examination of a cross-section.

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

2. Materials and methods

2.1. Electrode materials

Electrodes were made of aluminum-magnesium alloy 5083-H111. Their dimensions were 4 cm x 5 cm with a thickness of 0.7 cm. Four samples of the Al-Mg alloy were analyzed by WDXRF spectrometry (Table 1) to ensure compliance with the European standard prEN 573-3:2018 [36].

Element	Mean value (wt %)	Standard (wt %)
Magnesium	4.4 ± 0.08	4.0 – 4.9
Manganese	0.64 ± 0.1	0.40 – 1.0
Iron	0.24 ± 0.05	0.4
Silicon	0.26 ± 0.08	0.4
Chromium	0.09 ± 0.02	0.05 – 0.25
Zinc	< 0.01	0.25
Titanium	0.02 ± 0	0.15
Copper	< 0.02	0.10
Aluminium	Remainder	Remainder

Table 1: Elemental composition (wt %) of samples from the 5083alloy and comparison with Standard EN 573

Al-Mg alloy electrodes were cut from a larger plate by electro-erosion. Before use, they were cleaned by spraying first ethanol then acetone on the electrode and drying with a soft paper towel.

2.2. Immersion conditions

Natural seawater was used as the liquid medium to study the corrosion behavior of the aluminium alloy. Salt marsh was used as the source of microorganisms. Seawater and salt marsh were harvested near the coast at Gruissan, France. The composition of the salt marsh has been shown not to vary over time [35]. Before use, salt marsh was stored to allow the solid sludge sediments to settle at the bottom of the container, leaving the liquid part above.
Different mixtures of seawater and salt marsh (vol/vol) (Figure 1) were prepared, with a total volume of 600 mL:
-Biotic condition 1: Seawater 90% + Solid sludge of salt marsh 5% + Salt marsh liquid 5%.
-Biotic condition 2: Seawater 90% + Solid sludge of salt marsh 10%.
-Abiotic condition: Seawater 90% + Sterilized solid sludge of salt marsh 10%.

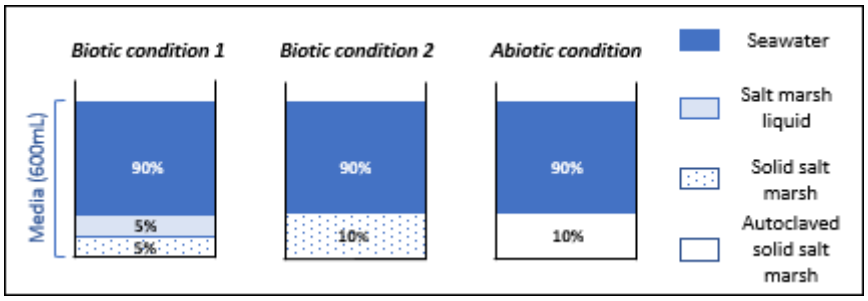


Figure 1: Different immersion conditions

Two biotic conditions, using various amounts of liquid and solid sludge from the salt marsh, were considered to determine the influence of the different populations. It was assumed that the liquid part contained a higher proportion of aerobic bacteria than the solid sludge part.
To obtain the abiotic condition, the salt marsh was sterilized by autoclaving for 20 minutes at 121°C.

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

Seawater was not sterilized, as a few liters of seawater do not contain enough endogenous microorganisms to develop an electroactive marine biofilm in a closed container [37] and consequently to have an impact on the corrosion behavior. Indeed, preliminary tests (not shown) using sterilized seawater by autoclave or 0.2µm filter, leads to the same results as the abiotic condition used here.

2.3. Experimental setup

The reactors consisted of borosilicate glass flasks with a three-electrode system (Figure 2):
- The working electrode (4 x 5 x 0.7 cm) made of aluminium alloy 5083-H111 (see part 2.1.) was placed in the center of the bottle, on a plastic support.
- The counter-electrode consisted of two iridium-tantalum dimensionally stable anodes (DSA from Magneto) with a surface area of 5 cm x 3 cm, placed on either side of the working electrode. This setup ensured that the electrochemical conditions were the same on both sides of the aluminium alloy electrode.
- A saturated calomel reference electrode (SCE)
- A frit nozzle, connected to an aquarium pump, aerated the medium continuously. The air passed through a pre-bubbler beforehand to humidify the air and thus avoid evaporation in the reactor.

The working electrode was immersed in this medium for 50 days.

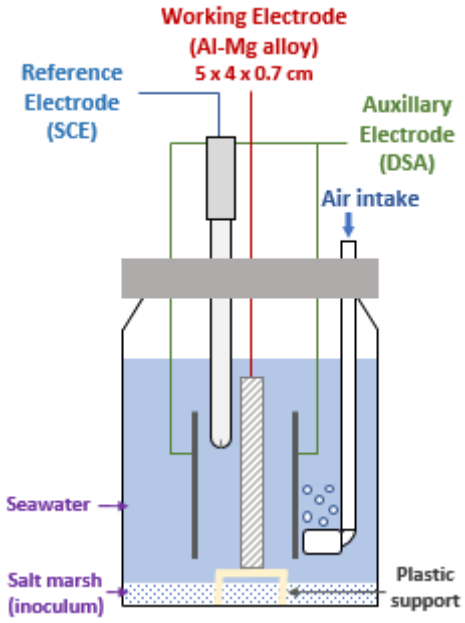


Figure 2: Experimental setup of the three-electrode system

2.4. Electrochemical experimentation

To perform electrochemical measurements, the experimental setup was connected to a Biologic VMP2 or a Gamry 600 potentiostat with an ECM8 Electrochemical Multiplexer.
The open circuit potential (OCP) was recorded when no other electrochemical measurements were being conducted.
Linear sweep voltammetry (LSV) was performed after 2 hours of immersion and then every two days. The potential of the LSV started from the open circuit potential (OCP) and varied to -0.020 V/OCP with a scan speed of 0.167 mV/s. The LSV was performed only on the cathodic side in order not to alter the Al-Mg electrode when applying an anodic potential. Thus, the inverse of the polarization resistance, $1/R_P$, was calculated using the linear regression on the LSV in the vicinity of the OCP.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

2.5. ICP-AES analysis

After 50 days of immersion, the liquid medium was sampled from the glass flasks and analyzed by ICP-AES with an Ultima Expert (Horiba) at the wavelength of 237.312 nm to determine the amount of dissolved aluminium present in each medium. The samples were diluted 5 times with ultrapure water for analysis.

2.6. SEM/EDX characterization

After 50 days of immersion, the Al-Mg electrodes were carefully rinsed with flowing distilled water and dried under controlled atmospheric conditions before surface and cross-section preparation for SEM/EDX characterization. The observations were performed using a SEM TM3000 (Hitachi) scanning electron microscope paired with a SwiftED3000 EDX (Hitachi) energy dispersive X-ray spectrometer to perform elementary chemical analysis.
The metallographic samples were prepared using a cold mounting epoxy resin. The cross-sections were then ground (SiC abrasives with several grain sizes up to 1000 grit) and polished (diamond paste up to 1 µm grain size). All prepared samples, surface and cross section, were metallized with gold (Au) prior to SEM observation in order to reduce charging effects.

2.7. TEM analysis of Al-Mg alloy after biotic immersion

Cross-section TEM preparation by focused ion beam (FIB) extraction was performed for a detailed characterization in terms of morphology, structure and chemical composition of the protective layer formed on the Al-Mg alloy surface exposed to marine microbial influence.

A thin cross-section lamella, as small as 15 µm×10 µm, was obtained from the Al-Mg electrode immersed in biotic condition 1 using a FIB FEI 600i (HELIOS), following a dedicated sample preparation procedure. The TEM investigation, carried out with a JEM 2100F (JEOL) coupled to energy dispersive X-ray spectrometer EDX (Brucker), included TEM imaging, EDX analysis with acquisition of elemental maps and selected area electron diffraction (SAED) patterns.

3. Results

3.1. Electrochemical study

Experiments were carried out in duplicate for each of the three media available. The open circuit potential (OCP) was measured for 50 days (Figure 3). The OCP remained stable in the abiotic condition (around -0.7 V/SCE), whereas a drop of the recorded potential from -0.8 to -1 V/SCE was observed after around 5 days for experiments in presence of active salt marsh (biotic conditions 1 and 2). The LSV data were processed to obtain the inverse of the polarization resistance, $1/R_p$, which varied in the same way as the exchange current density and gave an estimation of the surface reactivity. In our experiments, it was not possible to access the value of i_{corr} from $1/R_p$ because the conditions for determining the Tafel constants were not met. However, since all aluminium alloy electrodes had the same dimensions, it was possible to compare the $1/R_p$ among them and thus to obtain the evolution of the exchange current during the 50 days of immersion (Figure 4):
- At the very beginning of immersion, a high corrosion current was observed in media containing the active salt marsh (biotic conditions 1 and 2). A high corrosion rate was expected when the aluminium alloy electrode was immersed in a high chloride environment. However, the trend was quickly reversed and the exchange current decreased rapidly, with $1/R_P$ settling down to around 1.10^{-4} ohm^{-1} on day 5. The decrease in $1/R_p$ at 5 days for active salt marsh might be related to the decrease in the open circuit potential observed on the same day (Figure 3).

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

- In experiments with sterilized salt marsh, $1/R_p$, that represent the corrosion current, first increased to 7.8 Ω^{-1}, remained at a high value for at least 9 days, and then decreased to stabilize after 20 days at the same value as in non-sterile conditions. However, this decrease was not related to a drop of potential as seen with active salt marsh (Figure 3).

From this electrochemical study, it was established that there were two different behaviors depending on whether the Al-Mg alloy electrode was immersed in presence of active or sterilized salt marsh.

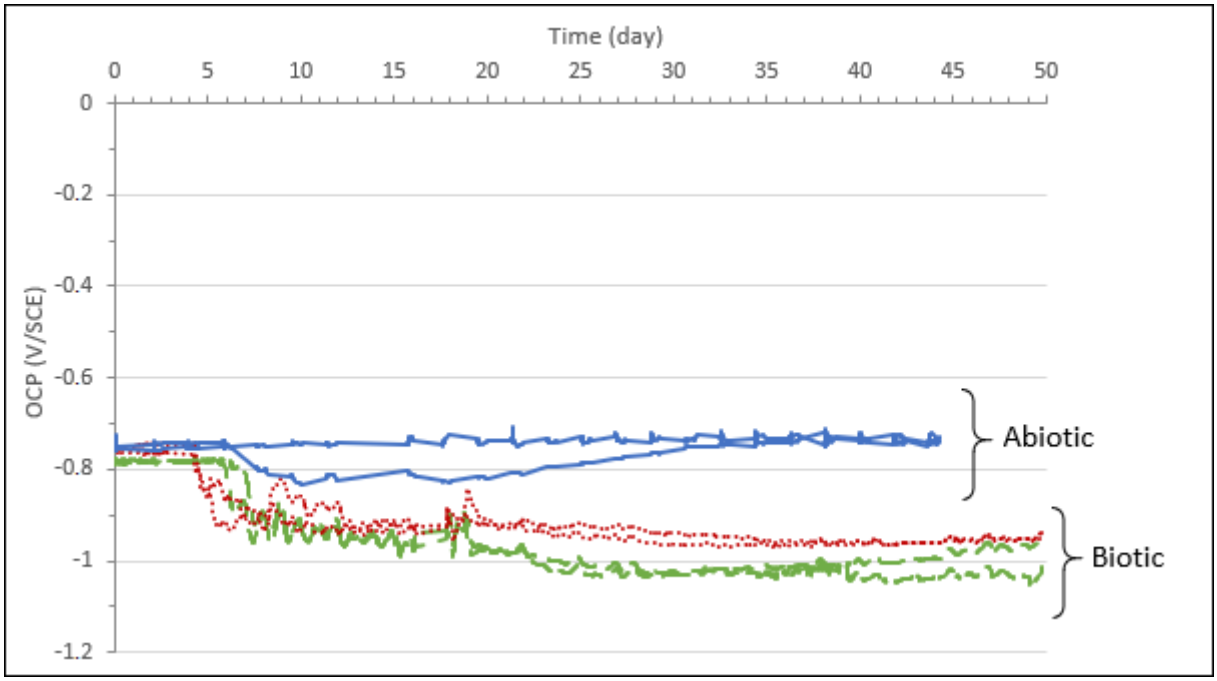


Figure 3: Open circuit potential (OCP) recorded during 50 days of immersion for biotic condition 1 (green dashes), biotic condition 2 (red dots) and abiotic condition (blue solid line)

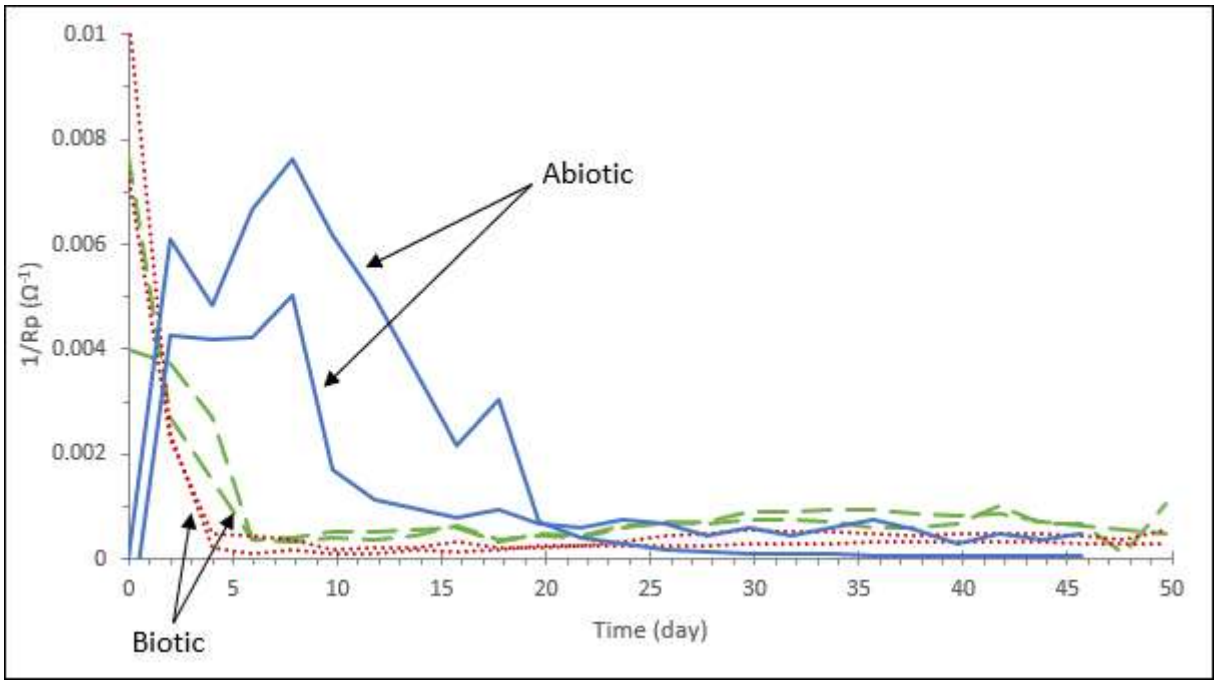


Figure 4: Evolution of $1/R_p$ during 50 days of immersion for biotic condition 1 (green dashes), biotic condition 2 (red dots) and abiotic condition (blue solid line)

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

3.2 ICP-AES analysis

The results obtained by ICP-AES for the amount of aluminium dissolved after 50 days of immersion in the different conditions tested are shown in Table 2. The concentration of dissolved aluminium was higher for the abiotic condition than with the biotic conditions. The greatest difference was observed between biotic condition 1 and the abiotic condition, where the amount of aluminium measured was reduced by a factor of around 4.6.

Sample	Dissolved aluminium
Biotic condition 1	130 µg/L
Biotic condition 2	470 µg/L
Abiotic condition	610 µg/L

Table 2: Dissolved aluminium analyzed by ICP-AES in the seawater after 50 days of immersion.

These results are consistent with the $1/R_p$ values observed in Figure 4. The lower quantity of dissolved aluminium found in biotic conditions 1 and 2 can be related with the low corrosion currents reached very early, after only 5 days. The high corrosion current observed over several days in the abiotic condition (Figure 4) was correlated with the higher amount of dissolved aluminium measured by ICP.

3.3. SEM/EDX characterization

Figure 5 shows the visual aspect of the Al-Mg electrode surface before and after 50 days of immersion in biotic and abiotic environments. Before immersion, the morphology presented by the aluminium alloy was the result of the surface preparation by a grinding process (Figure 5.A). After 50 days of exposure, it was possible to observe a visible surface modification of the aluminium alloy electrodes in the different testing conditions.
After immersion of the aluminium alloy in biotic condition 1 (Figure 5.C), a homogeneous black deposit covered the whole surface. A similar phenomenon was observed on the surface of the electrode immersed in biotic condition 2 (Figure 5.D) but some areas of the electrode were less covered. Finally, the electrode immersed in the abiotic condition (Figure 5.B) showed a more significant corrosion attack with many white deposits distributed over the entire surface.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934



Figure 5: Photographs of aluminium alloy before and after 50 days of immersion in various conditions

After visual inspection, the surface and the cross-section of these samples were observed and analyzed by SEM/EDX.

3.3.1 Biotic condition 1

Figure 6 shows deposit morphology and its distribution on the Al-Mg alloy surface in biotic condition 1, revealing a homogeneous distribution.
SEM observation of the cross-section confirmed that a thin layer was formed along the aluminium alloy surface with a thickness distribution that was not totally uniform (Figure 7). Figure 7.A and 7.B correspond to areas with low surface roughness, where presence of the homogenous layer was observed. Figure 7.C (zoom in on Figure 7.A) shows the good adhesion of the layer to the aluminium alloy surface and its ability to slightly decrease the surface roughness. Figure 7.D corresponds to an area with higher surface roughness where, despite its heterogeneous thickness, the presence of the layer on the surface of the Al-Mg alloy is still visible. The cross-sectional observation of the sample confirmed the absence of localized attack on the aluminium alloy.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

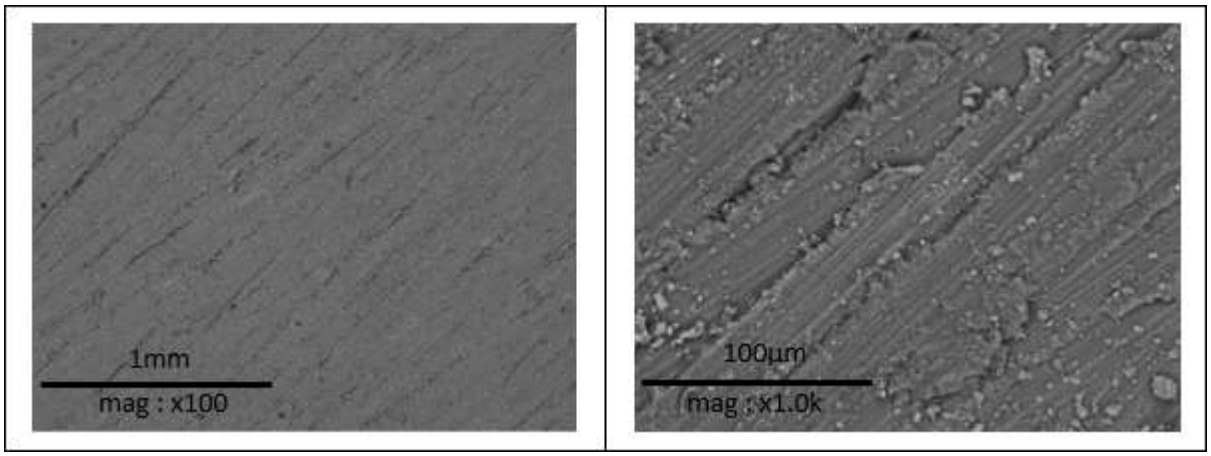


*Figure 6: Surface SEM observation of a sample immersed in **biotic** condition 1*

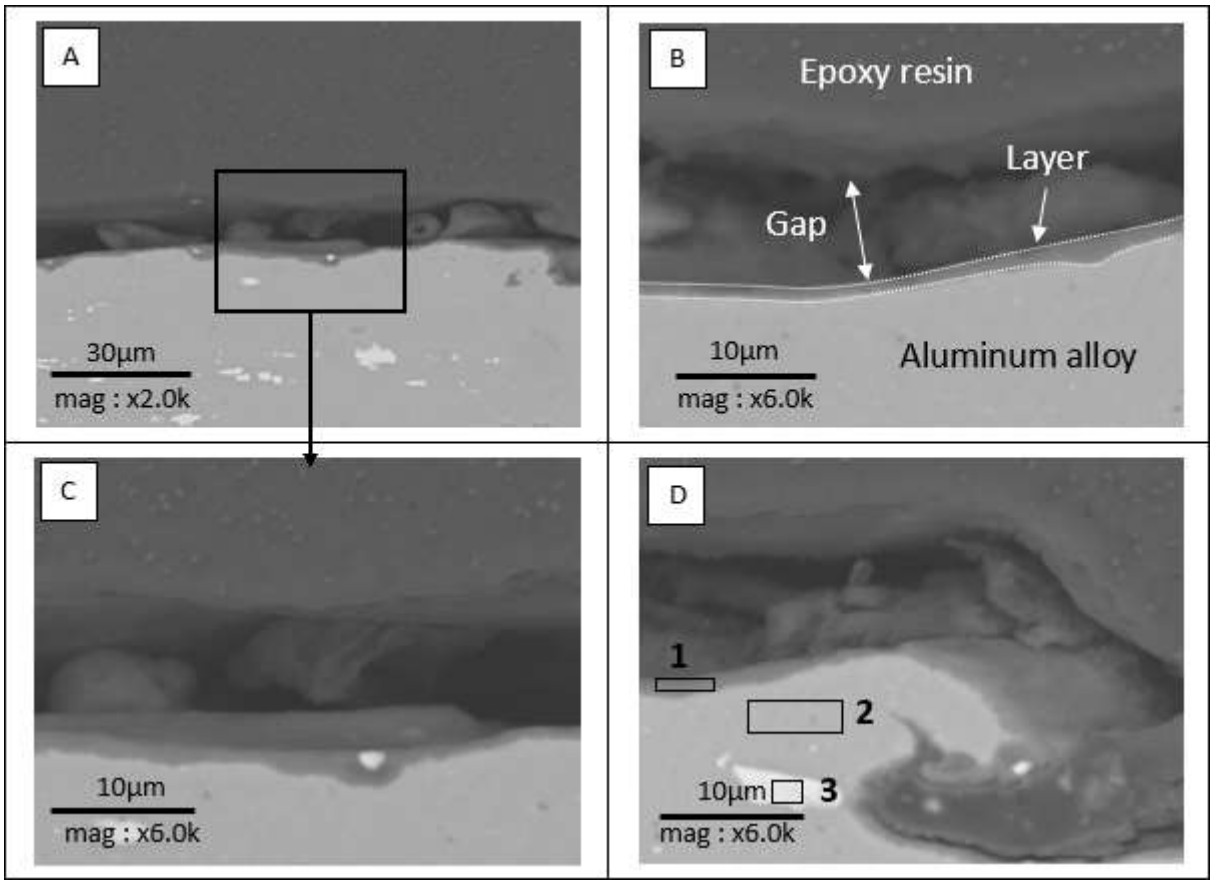


*Figure 7: Cross-sectional SEM observation of a sample immersed for 50 days with **biotic** condition 1. A and B reflect areas with less roughness than D. Framed areas on image D were analyzed by EDX and associated spectra are grouped in Figure 8*

EDX analysis was performed on the areas shown on Figure 7.D and the associated spectra are presented in Figure 8.

Spectrum 1 shows that the layer formed on the surface of the aluminium alloy is composed mainly of aluminium and oxygen but also contains significant amounts of silicon, carbon and magnesium. A residual presence of calcium was also detected.

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

Spectrum 2, performed at the matrix of the Al-Mg alloy, reveals the proportion of aluminium and magnesium expected for the Al-Mg alloy under study (Table 1).
Spectrum 3 corresponds to an intermetallic particle inside the Al-Mg matrix. The main elements detected are aluminium, iron and manganese, with some chromium.

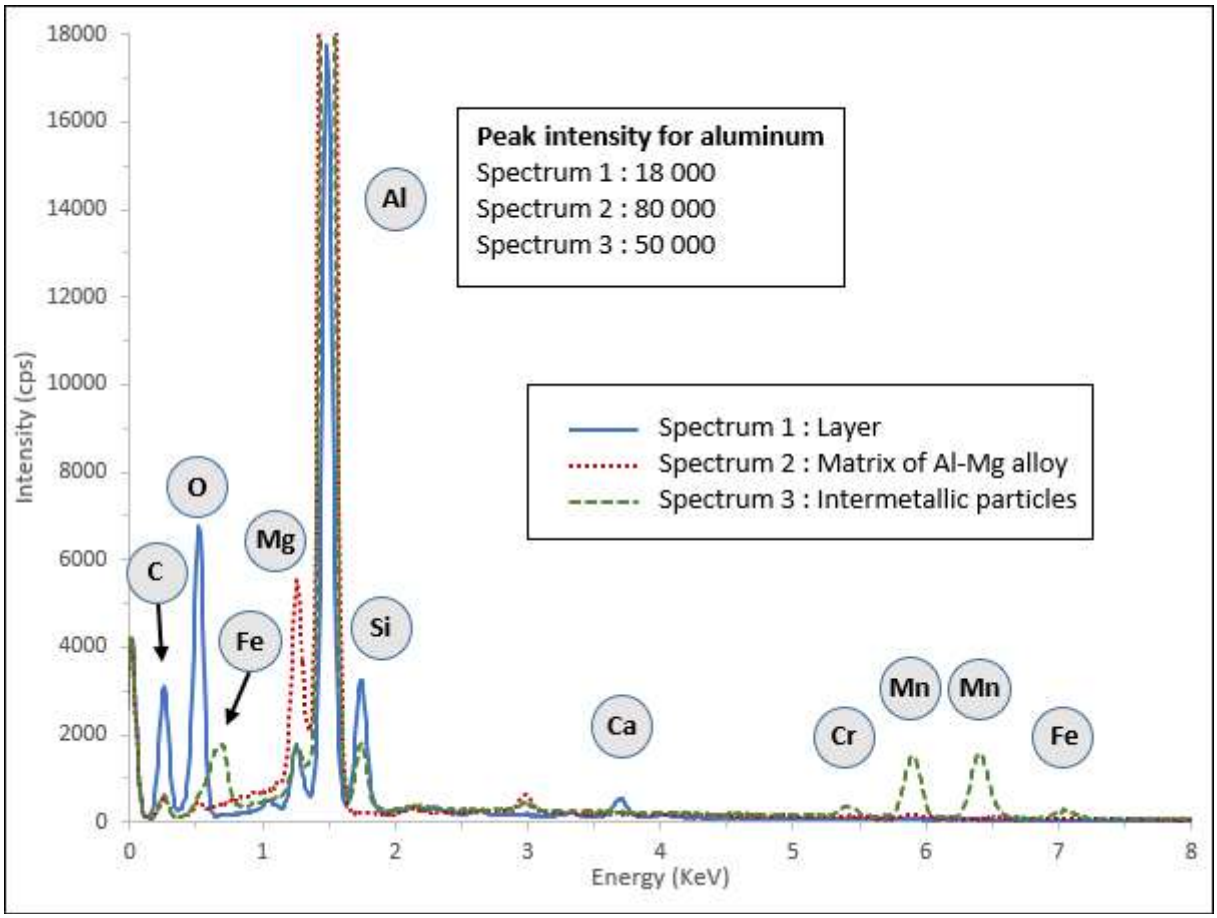


Figure 8: EDX analysis of the sample in biotic condition 1, for areas framed in Figure 7.D: zone 1 (Layer), zone 2 (Matrix of Al-Mg alloy) and zone 3 (Intermetallic particles)

3.3.2 Biotic condition 2

The SEM observations of the Al-Mg surface modification after 50 days of immersion in biotic condition 2 showed similarities with the observations performed on the aluminium alloy exposed in biotic condition 1 but, in this case, the layer presented less homogeneous coverage of the surface (Figure 9). The cross-section observation confirmed the presence of the layer on the Al-Mg surface which, although showing a relatively homogeneous distribution, revealed some discontinuities where localized aluminium alloy corrosion was observed (Figure 10).

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

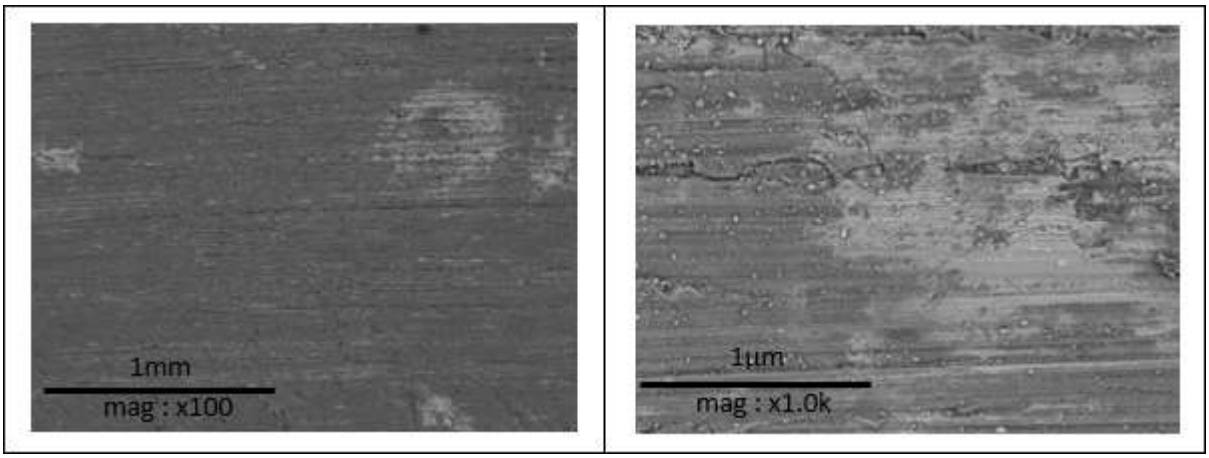


*Figure 9: Surface SEM observation of a sample immersed in **biotic** condition 2.*

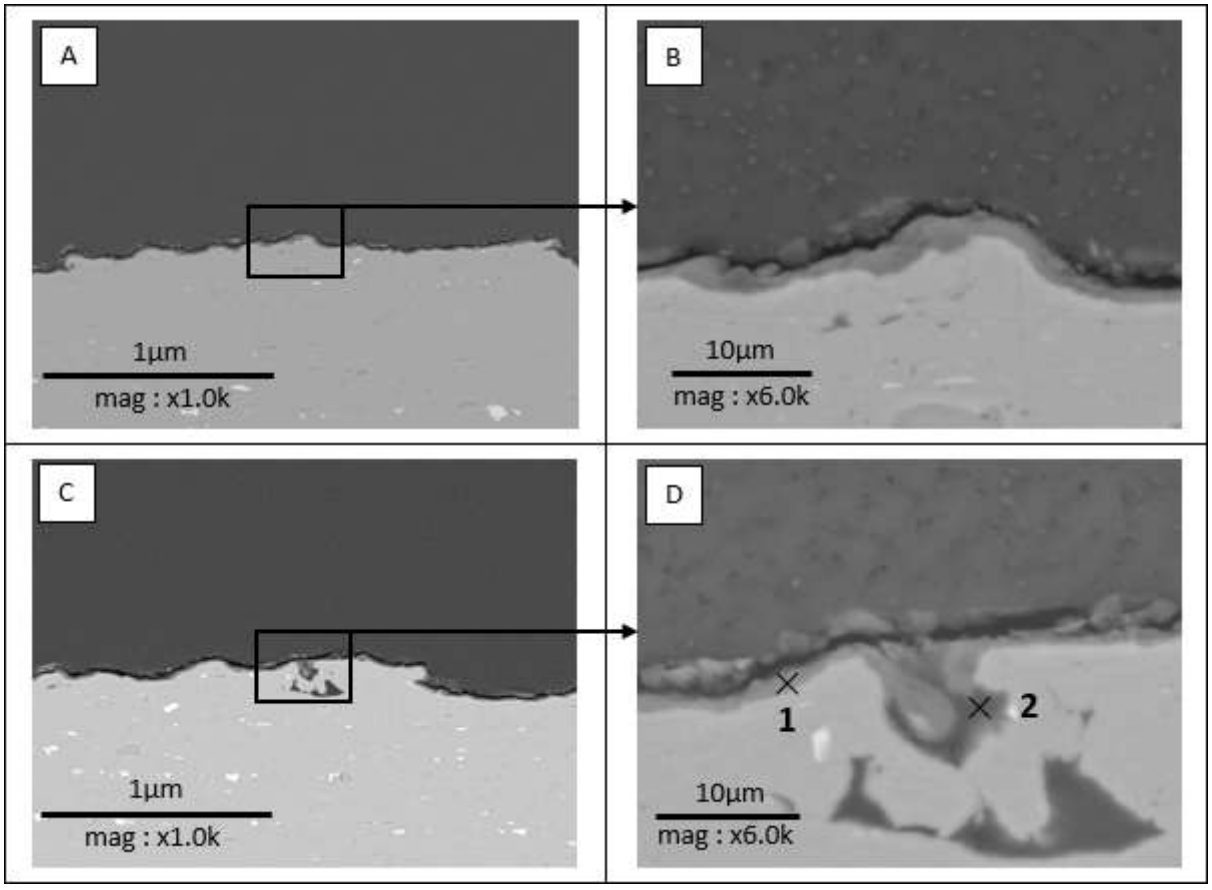


*Figure 10: Cross-sectional SEM observation of a sample immersed for 50 days with **biotic** condition 2. Images A and B show the shape of the layer, while images C and D reveal a defect in this layer. Areas indicated by crosses on image D were analyzed by EDX.*

EDX analysis was performed on the areas indicated by crosses in Figure 10.D. The corresponding spectra are compared in Figure11.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

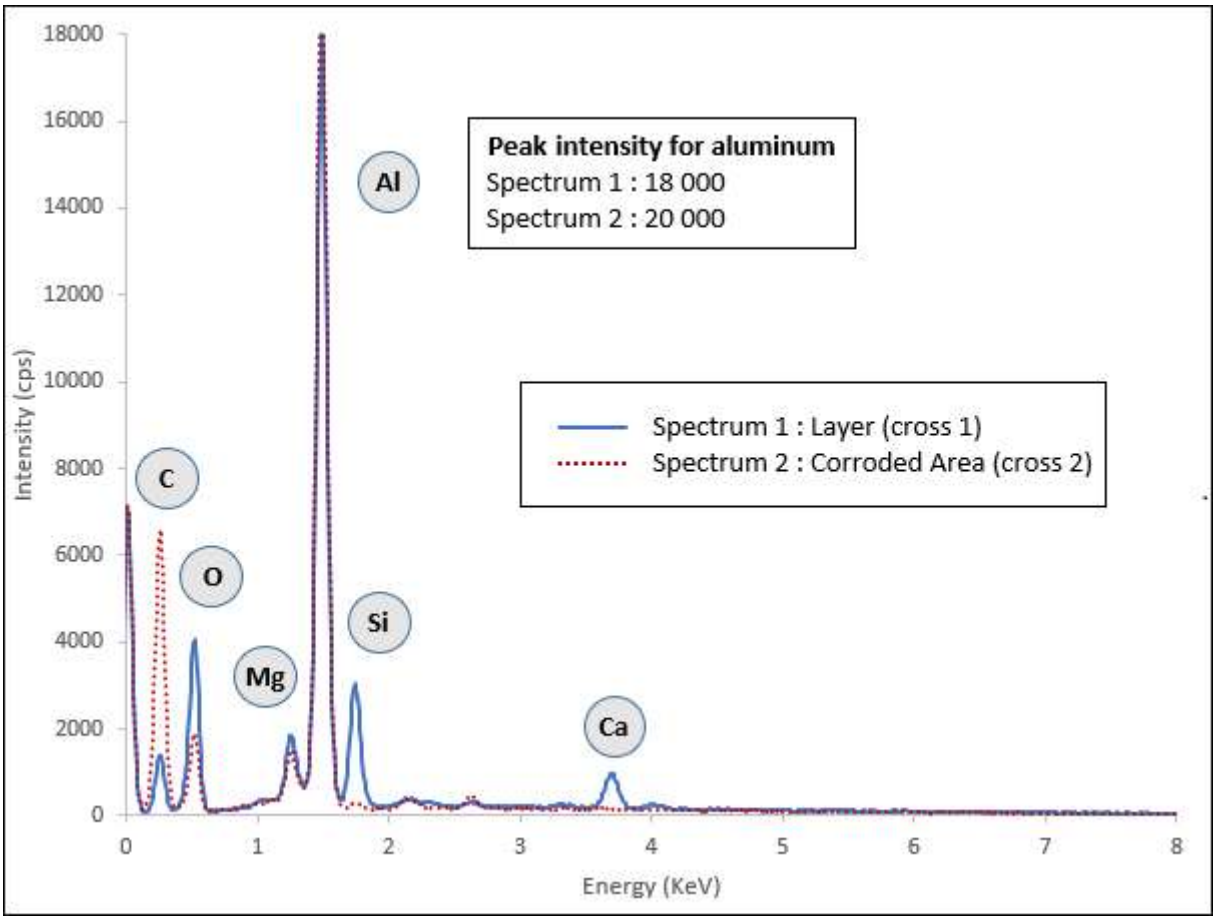


*Figure 11: EDX analysis of the sample in **biotic** condition 2, Figure 10.D, spectrum at cross 1 (Layer) and spectrum at cross 2 (Corroded area)*

Spectrum 1 shows that the layer above the Al-Mg matrix was composed mainly of aluminium, oxygen, silicon, and magnesium, with some carbon and calcium. This spectrum and that of the layers developed under biotic condition 1 are close. Layers grown under biotic conditions 1 and 2 had similar compositions.

Spectrum 2 shows the products of localized corrosion, mainly aluminium, oxygen and magnesium. The difference between this spectrum and that of the layer (spectrum 1) is the absence of silicon and calcium.

3.3.3 Abiotic condition

The Al-Mg samples immersed in abiotic conditions showed different behavior from that observed under biotic conditions. The SEM observations reveal a surface randomly covered with deposits, in which the initial surface roughness associated with the grinding process is still visible (Figure 12). Through cross-sectional observation (Figure 13), it was possible to verify the beginning of the corrosion process of the aluminium alloy, which seems to develop, not in the form of pitting, but in planes parallel to the surface. When present in a more advanced state, this type of corrosion is known as exfoliation corrosion.

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

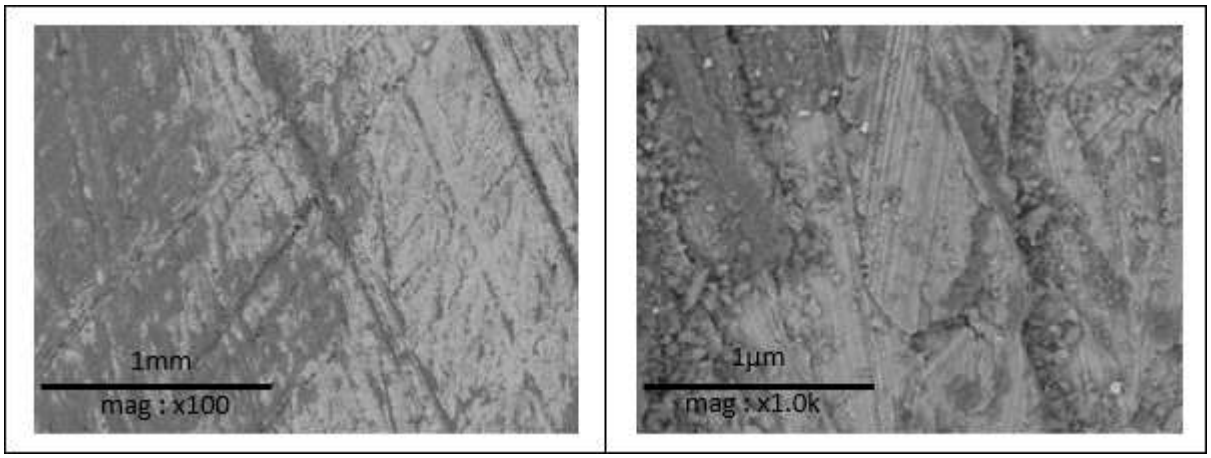


*Figure 12: Surface SEM observation of a sample immersed in **abiotic** condition*

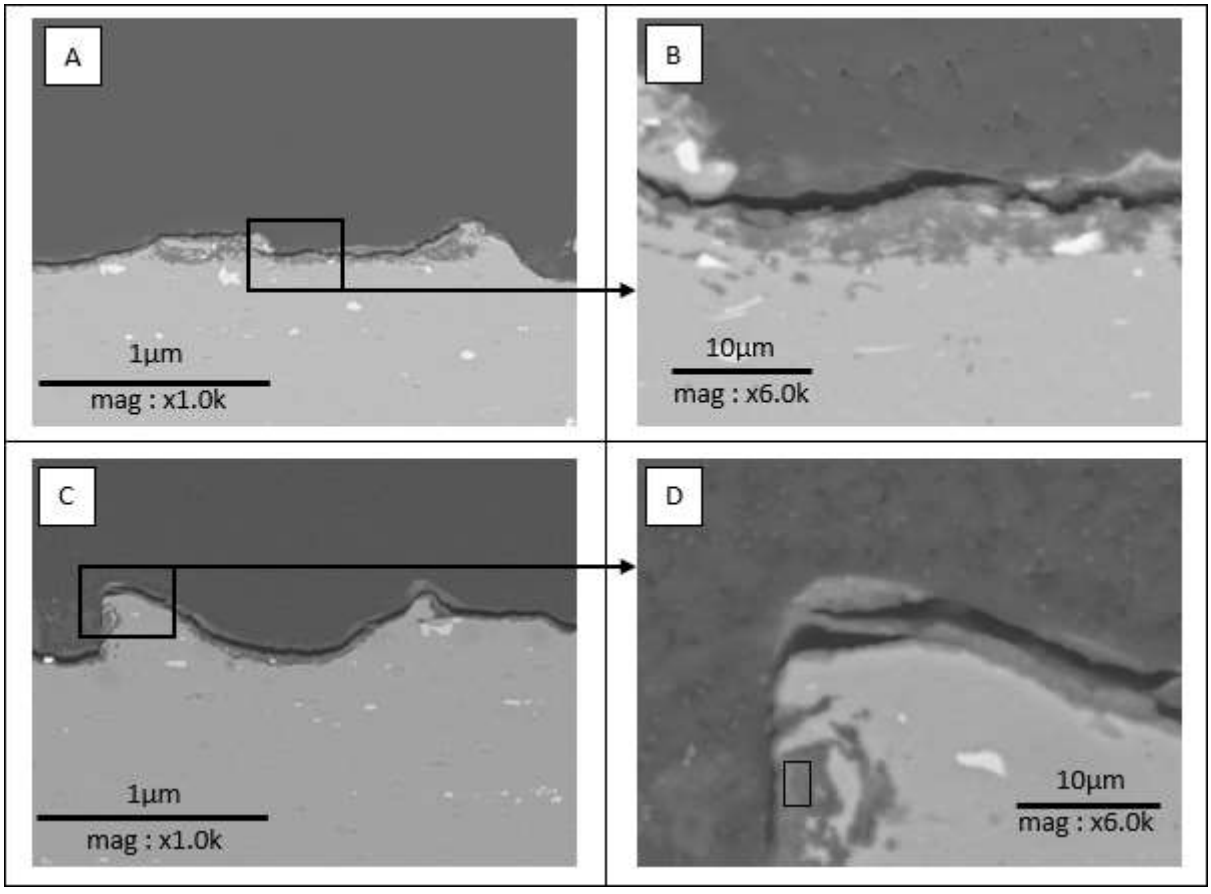


*Figure 13: Cross-sectional SEM observation of a sample immersed for 50 days in **abiotic** condition. A and C show corrosion at the surface of the aluminium alloy. The framed area on image D was analyzed by EDX.*

An EDX analysis was performed (Figure 14) on this sample, at the corroded area framed in Figure 13.D. The corrosion products were mainly composed of aluminum, oxygen, carbon, magnesium, and silicon, with some sulfur and calcium.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

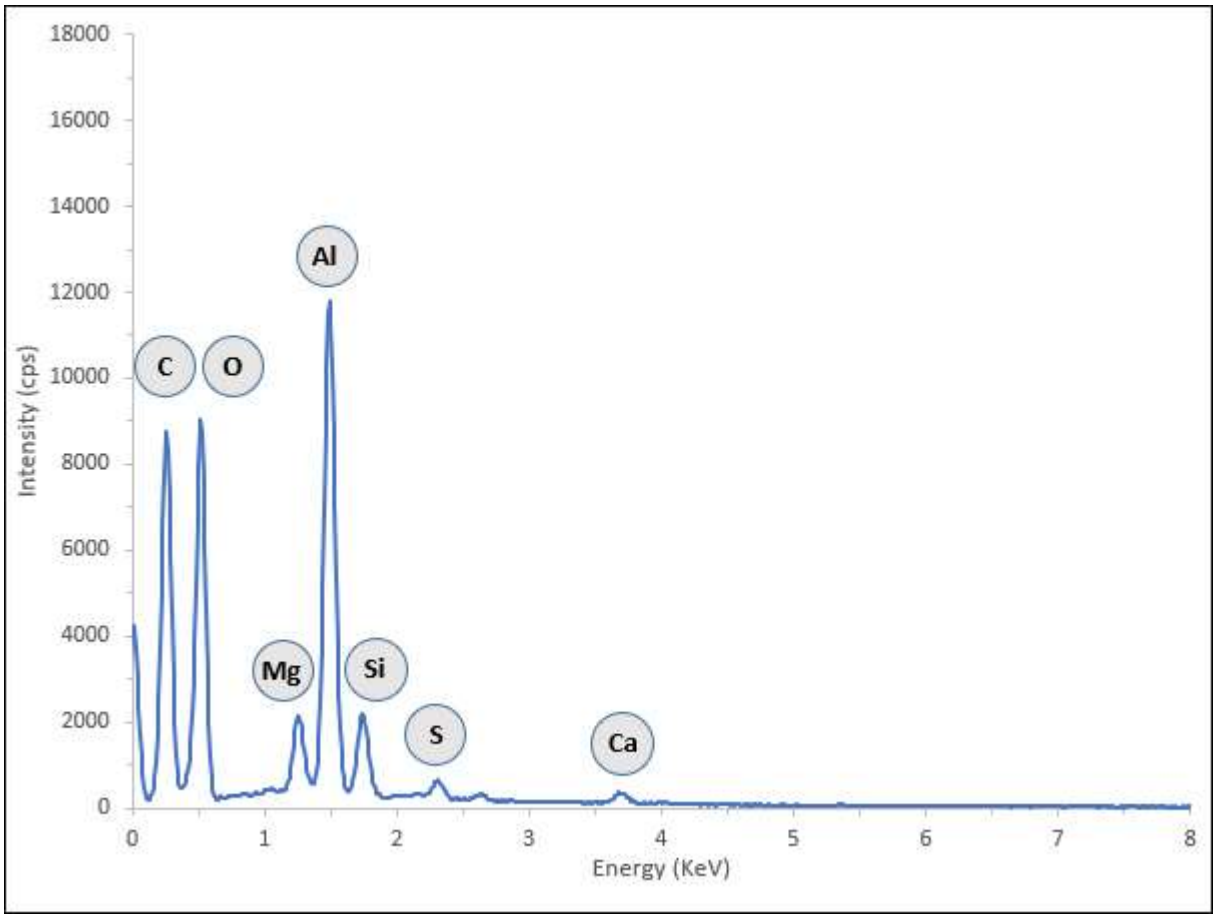


*Figure 14: EDX analysis of the sample immersed in **abiotic** condition, on the framed zone of Figure 13.D*

3.4. TEM analysis of Al-Mg exposed to marine microbial influence (biotic condition 1)

A detailed characterization of the layer formed on the Al-Mg surface immersed in biotic condition 1, which had an average thickness of about 1 µm, was performed by TEM with a cross-section sample obtained by FIB extraction (Figure 15.A). The layer revealed a two-layered structure, comprising a dense inner layer not uniformly distributed on the substrate, with an average thickness of 553 nm (standard deviation of 250 nm), and a porous outer layer on top, showing a homogeneous distribution with an average thickness of 478 nm (standard deviation of 87 nm). In Figure15.B, it can be seen that the interface between the aluminium alloy and the inner layer has no gaps, showing excellent adhesion. The same behavior is observed at the interface between the inner and outer layers, despite their morphological differences.

The X-ray element maps and the distribution profile of the elements drawn up for the two layers (Figure 16 and Figure17) indicate that the differences of morphology observed in the two layers are also associated with their distinct elementary compositions. The porous outer layer reveals a more significant presence of magnesium (Mg) than the inner, dense layer, which presents higher aluminium (Al), oxygen (O), silicon (Si) and calcium (Ca) contents. Notwithstanding these results, it should be noted that the apparently lower density of the outer layer compared to the inner layer may have an influence on the detection of some chemical elements, since a smaller amount of X-rays will be emitted from the same analyzed volume.

Additionally, TEM diffraction mode was used for the structural characterization of the two layers (Figure 18). The selected area electron diffraction (SAED) pattern revealed that the dense layer was amorphous (absence of spots in the SAED pattern, Figure 18.B), while the electron beam did not interact with enough matter in the porous layer for any information to be obtained about its structure.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

In the case of the Al-Mg alloy, the appearance of spots in the SAED pattern corroborated the presence of crystalline phases (Figure 18.C).

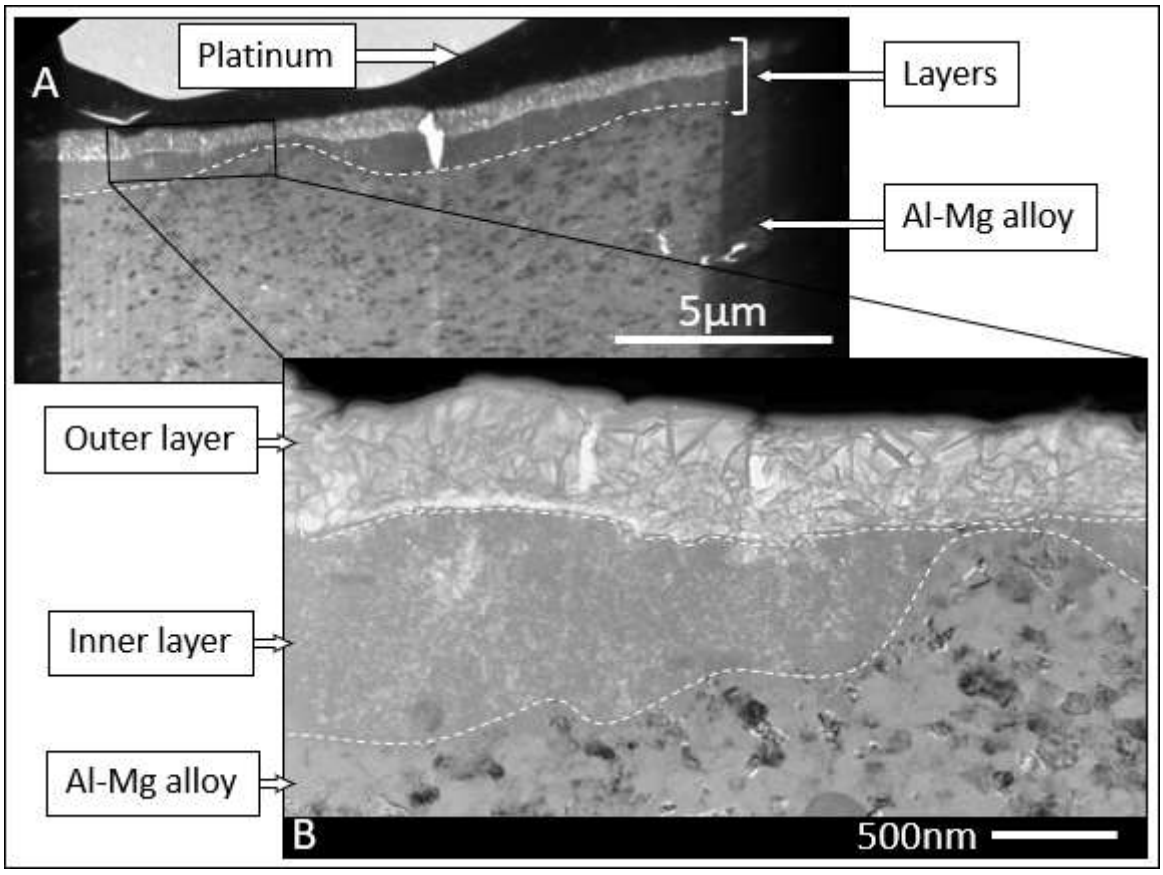


Figure 15: Cross-sectional bright-field TEM image of the layer formed at the Al-Mg electrode surface after 50 days of immersion in biotic condition 1. (A) Detail showing a two-layer structure: an inner dense layer and outer porous layer (B).

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

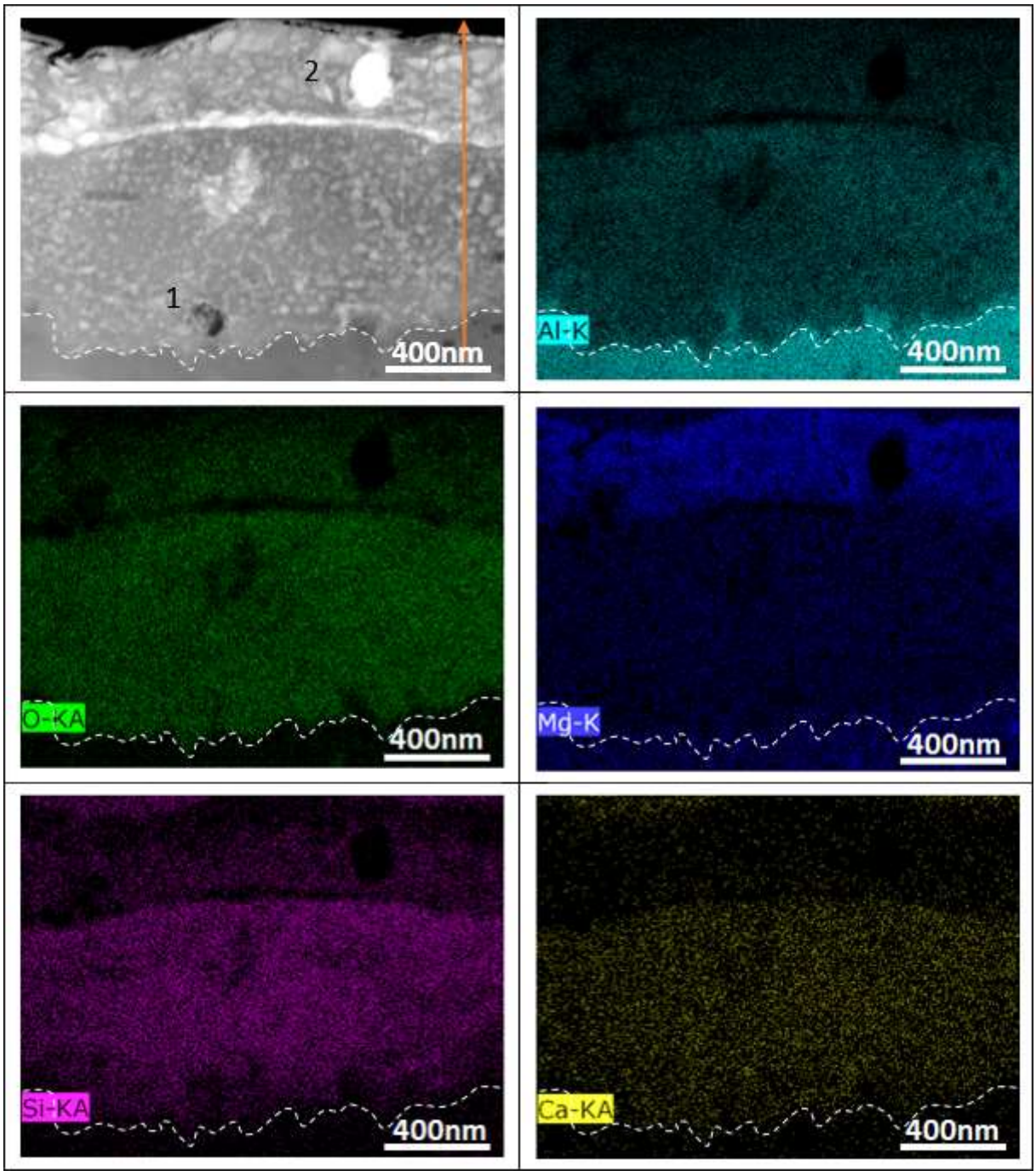


Figure 16: EDX mapping of main elements present in the two-layered structure. On the TEM image, the zone indicated as 1 corresponds to a Fe-Mn inclusion and the zone indicated as 2 corresponds to a hole made in the outer layer by the electron beam during observation and analysis, due to its low porosity.

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

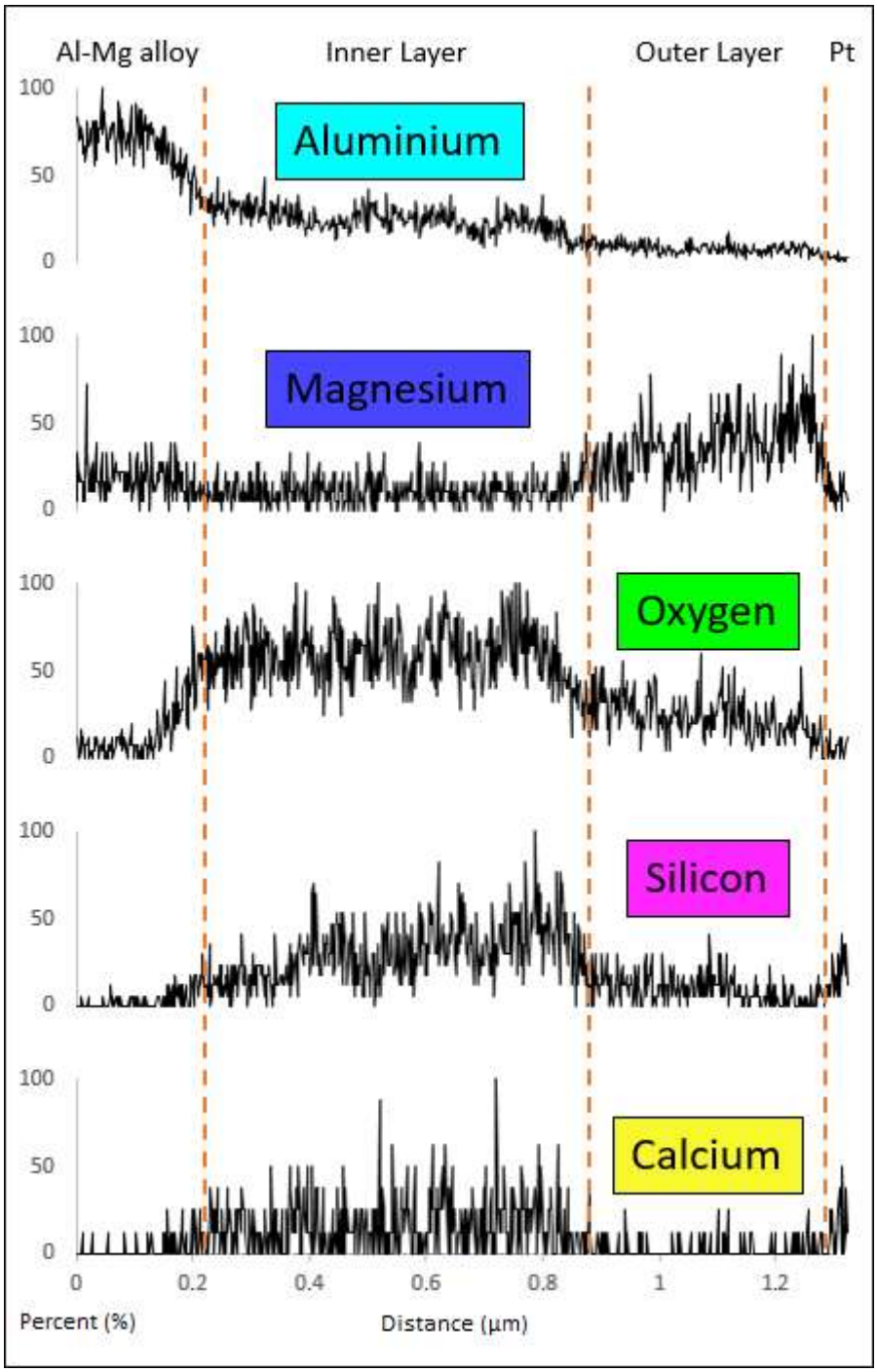


Figure 17: EDX line scan of the main elements along the double-structure (orange arrow on the TEM image, Figure 16)

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

DOI : https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934

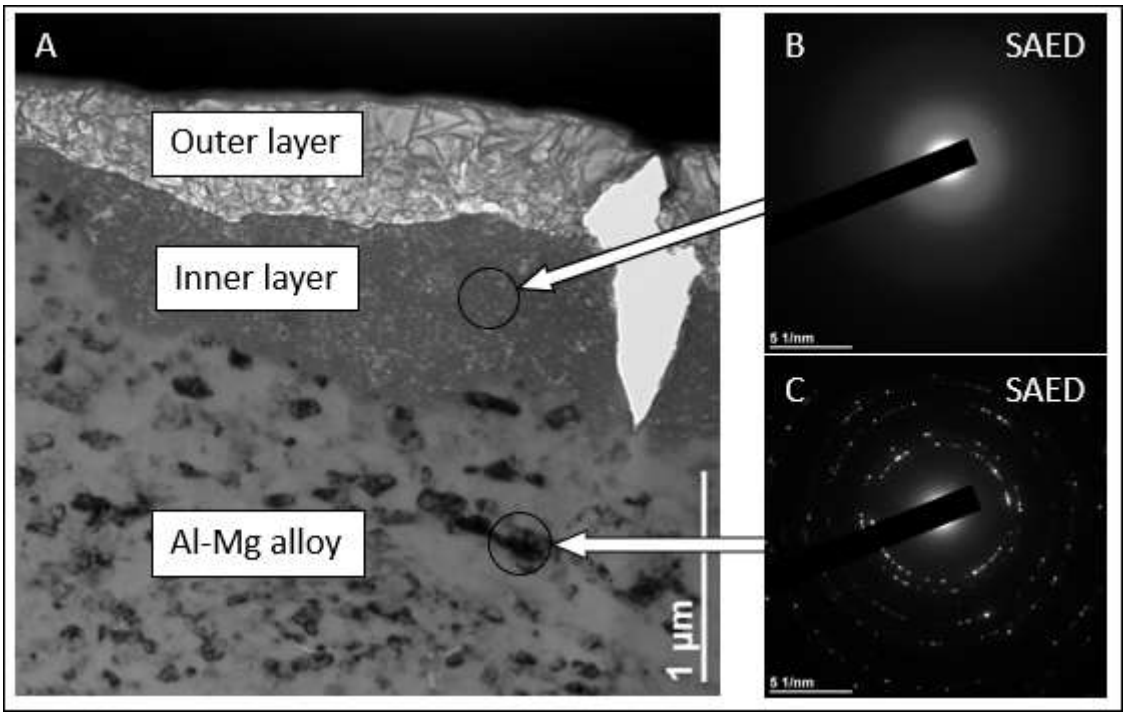


Figure 18: Bright-field TEM image (A) and selected area electron diffraction patterns for the inner layer (B) and the Al-Mg alloy (C)

4. Discussion

Comparisons of the results in biotic and abiotic environments show that salt marsh microorganisms played a role in the surface modification of the aluminium alloy. Under the abiotic condition, the Al-Mg electrode was shown to be corroded (SEM surface and cross-section observations, Figure 5), with significant amounts of aluminium detected in the solution after the 50 days of immersion (ICP, Table 2). In biotic conditions, microorganisms interacted with the aluminium alloy to form a homogeneous layer on its surface, which was demonstrated to have a corrosion inhibiting effect (SEM cross-section observations, Figure 7). The amount of aluminium measured in solution for biotic condition 1 (ICP, Table 2) was about a quarter of that in the abiotic condition. A more detailed TEM characterization of the layer observed in biotic condition 1 verified that, despite its thickness of only about 1 micron, the layer presented a double-layer structure with elemental chemical composition differences in each (Figure 15).

An inner layer, denser and amorphous (Figure 18), showed excellent adhesion to the substrate and the amount of aluminium present in it was more significant than in the outer layer, which was more porous and significantly richer in magnesium (Figure 16 and Figure17).

A decreasing gradient of aluminium content can be seen from the Al-Mg alloy to the outer layer (Figure 17). This suggests that the formation of the inner layer, adjacent to the Al-Mg surface, may be the result of a precipitation reaction between the Al dissolved from the Al-Mg alloy and the chemical elements present in the biotic solution, such as oxygen, silicon, and calcium. Functioning as a barrier to ion exchange, the inner layer would enable the development of a second layer, richer in magnesium and in direct contact with the medium.

The chemical elements identified in the double structure layer are the same as those also detected in some aluminum-based mineral compounds reported in the literature as having corrosion protection properties. Yang et al. presented a coating composed of α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, and $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ that improved the corrosion resistance of the magnesium alloys in 3.5 wt. % NaCl solution [38]. Al-Mg spinels, such as $MgAl_2O_4/AlO_x$ and $MgAl_2O_4/MgO_x$ obtained by several surface treatments on magnesium alloys have also proved to be resistant to corrosion in 0.5 M NaCl solution [39]. In the

Corresponding author : Régine Basséguy (regine.basseguy@toulouse-inp.fr)

present study, it is possible that similar layers could be produced by a biomineralization process using ions in solution and the microorganisms of the salt marsh. Silicon and magnesium are abundant in seawater and OH^- ions can be produced by oxygen reduction. The presence of calcium in the inner layer may also suggest the precipitation of calcium carbonate, which is consistent with the increase in pH as well as the presence of calcium in the medium. T*his biomineralization process could be an indirect, biologically-influenced mineralization (passive precipitation) but direct biologically-induced precipitation (active precipitation) is also possible* [40]*. Dupraz et al. proposed an active and passive precipitation mechanism for the formation of $CaCO_3$ precipitates. In the biofilm, a labile part of the EPS is constantly degraded, then renewed, and may allow the release of calcium bonds with the matrix, leading to active precipitation through the calcification of the biofilm. When the amount of calcium present exceeds the number of available bonds and the biofilm raises the pH of the medium through oxygen reduction, calcium precipitates, leading to passive precipitation* [41]*. The formation of $CaCO_3$ could also be caused by the consumption of organic matter by bacteria, producing CO_2 at a concentration allowing its precipitation with calcium, within the biofilm* [42]. Salt marshes are known to form electroactive biofilms that are efficient for organic matter oxidation [43]. Shen et al. showed the formation of a $CaMg(CO_3)_2$ protective layer on the aluminium alloy, induced by using a single strain of *P. lipolytica* in seawater. In this case, the mechanism of the layer formation involved the large-scale production of EPS combined with the surrounding ions [25].

The layer with a double structure developed more effectively in biotic condition 1, with a medium containing salt marsh liquid and solids, than in biotic condition 2, with solid salt marsh only. Therefore, it can be asserted that the liquid part of the salt marsh contains the larger proportion of the microbial population responsible for this surface modification. Since this liquid part is exposed to the air, it contains more aerobic bacteria such as *Thiohalobacter thiocyanaticus* that can catalyze the oxygen reduction, as reported in [34] on a carbon surface. This catalytic phenomenon is expected on the aluminium alloy here.

To sum up, on the one hand, the catalysis of the cathodic reaction involves a faster and more significant increase in pH, which modifies the environment in the immediate vicinity of the interface, promoting precipitation phenomena.

On the other hand, the catalysis of the cathodic reaction is accompanied by an acceleration of anodic reactions on the same surface. The high corrosion current observed during the first 5 days in biotic conditions (Figure 4) is correlated with the increase of the aluminium dissolution (anodic reaction). Thus, this dissolved aluminium present in the vicinity of the sample could be concentrated enough to precipitate with other chemical elements present in the liquid medium [44] (abiotic reaction) or be used by bacteria to form the double layer structure on the Al-Mg surface.

In brief, seawater contains naturally high concentrations of calcium, magnesium and silicon and, near the alloy surface, the quantity of aluminium dissolved and the pH values are sufficient to lead to the precipitation of the observed protective layer through biomineralization mechanisms. Given the microbial diversity of the salt marsh, it is possible that several of the above mechanisms are involved.

5. Conclusion

Results presented in this paper show that microorganisms present in the salt marsh lead to the formation of a layer on an aluminium alloy surface in seawater, which ultimately protects against further corrosion. A detailed cross section characterization by TEM was used to verify that this layer had a double layer structure, composed of a dense, amorphous inner layer, whose elemental chemical composition indicates a probable inorganic nature, and a more porous outer layer, whose behavior and elemental chemical composition seem to suggest an inorganic-organic hybrid nature, which has not previously been demonstrated to our knowledge. However, aluminium alloy immersed in seawater with abiotic salt marsh was corroded and did not demonstrate the formation of the protective layer.

This work shows how MICI can be a source of inspiration for the development of more environmentally friendly technologies to produce effective anticorrosion coatings. The objective would be to reproduce

this coating by biomimicry, in order to substitute surface treatments currently used. Indeed, various treatments are used to protect aluminium alloys in an aggressive marine environment but they all have major drawbacks. Conversion treatments are generally based on chromium, which is prohibited in Europe; anodizing involves high energy costs; the use of organic coatings induces pollution; and cathodic protection releases zinc ion. The corrosion protection induced by MICI presented in this study has no such drawbacks and would offer new opportunities for more sustainable treatments.

6. Acknowledgments

This work was financially supported by the MESRI (Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation) funding of the French government. This work was included in the MICOATEC project (ANR-19-CE08-0018) financially supported by the ANR.

7. Data availability statement

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

8. References

[1] R. Develay, Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés, Techniques de l'Ingénieur. Base documentaire : TIB357DUO. (1992). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-non-ferreux-42357210/proprietes-de-l-aluminium-et-des-alliages-d-aluminium-corroyes-m440/.

[2] C. Vargel, Corrosion of Aluminium (2nd Edition), Elsevier, 2020.

[3] R.T. Vashi, H.K. Kadiya, Corrosion Study of Metals in Marine Environment, E-Journal of Chemistry. 6 (2009) 1240–1246. https://doi.org/10.1155/2009/509216.

[4] M.C. Reboul, T. Warner, H. Mayet, B. Baroux, A Ten-Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium, Materials Science Forum. 217–222 (1996) 1553–1558. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.1553.

[5] F. Guan, X. Zhai, J. Duan, J. Zhang, K. Li, B. Hou, Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy, Surface and Coatings Technology. 316 (2017) 171–179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.057.

[6] H.-C. Flemming, J. Wingender, The biofilm matrix, Nature Reviews Microbiology. 8 (2010) 623–633. https://doi.org/10.1038/nrmicro2415.

[7] M.A. Ghannoum, M.R. Parsek, M. Whiteley, P.K. Mukherjee, eds., Microbial biofilms, Second edition, ASM Press, Washington D.C, 2015.

[8] I. Beech, A. Bergel, A. Mollica, H.-C. Flemming, V. Scotto, W. Sand, Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion, Brite-Euram Thematic Network on MIC of Industrial Materials. (2000).

[9] R. Javaherdashti, Microbiologically Influenced Corrosion, Springer London, London, 2008. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-074-2.

[10] B.J. Little, D.J. Blackwood, J. Hinks, F.M. Lauro, E. Marsili, A. Okamoto, S.A. Rice, S.A. Wade, H.-C. Flemming, Microbially influenced corrosion—Any progress?, Corrosion Science. 170 (2020) 108641. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108641.

[11] J. Telegdi, A. Shaban, L. Trif, Review on the microbiologically influenced corrosion and the function of biofilms, International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 9 (2020). https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-1.

[12] S. Parot, I. Vandecandelaere, A. Cournet, M.-L. Délia, P. Vandamme, M. Bergé, C. Roques, A. Bergel, Catalysis of the electrochemical reduction of oxygen by bacteria isolated from electro-active biofilms formed in seawater, Bioresource Technology. 102 (2011) 304–311. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.157.

[13] R. Basséguy, M.-L. Délia, B. Erable, A. Bergel, Electroactive biofilms, in: Understanding Biocorrosion, Elsevier, 2014: pp. 107–143. https://doi.org/10.1533/9781782421252.1.107.
[14] E. Zhou, H. Li, C. Yang, J. Wang, D. Xu, D. Zhang, T. Gu, Accelerated corrosion of 2304 duplex stainless steel by marine Pseudomonas aeruginosa biofilm, International Biodeterioration & Biodegradation. 127 (2018) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.003.
[15] B. Erable, I. Vandecandelaere, M. Faimali, M.-L. Delia, L. Etcheverry, P. Vandamme, A. Bergel, Marine aerobic biofilm as biocathode catalyst, Bioelectrochemistry. 78 (2010) 51–56. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.06.006.
[16] Y. Zhang, Y. Ma, J. Duan, X. Li, J. Wang, B. Hou, Analysis of marine microbial communities colonizing various metallic materials and rust layers, Biofouling. 35 (2019) 429–442. https://doi.org/10.1080/08927014.2019.1610881.
[17] J.S. de Andrade, M.R.S. Vieira, S.H. Oliveira, S.K. de Melo Santos, S.L. Urtiga Filho, Study of microbiologically induced corrosion of 5052 aluminum alloy by sulfate-reducing bacteria in seawater, Materials Chemistry and Physics. 241 (2020) 122296. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122296.
[18] B.M. Rosales, M. Iannuzzi, Aluminium AA2024 T351 aeronautical alloy, Materials Science and Engineering: A. 472 (2008) 15–25. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.079.
[19] J.S. Lee, J.M. McBeth, R.I. Ray, B.J. Little, D. Emerson, Iron cycling at corroding carbon steel surfaces, Biofouling. 29 (2013) 1243–1252. https://doi.org/10.1080/08927014.2013.836184.
[20] A. Al-Hashem, J.A. Carew, A. Al Borno, Screening Test for Six Dual Biocide Regimes against Planktonic and Sessile Populations of Bacteria, in: NACE-04748, CORROSION 2004, New Orleans, Louisiana, 2004.
[21] N. Kip, J.A. van Veen, The dual role of microbes in corrosion, The ISME Journal. 9 (2015) 542–551. https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169.
[22] A. Nagiub, F. Mansfeld, Microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) due to bacterial contamination, Materials and Corrosion. 52 (2001) 817–826. https://doi.org/10.1002/1521-4176(200111)52:11<817::AID-MACO817>3.0.CO;2-1.
[23] C. Cote, O. Rosas, R. Basseguy, Geobacter sulfurreducens: An iron reducing bacterium that can protect carbon steel against corrosion?, Corrosion Science. 94 (2015) 104–113. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.044.
[24] M.S. Suma, R. Basheer, B.R. Sreelekshmy, V. Vipinlal, M.A. Sha, P. Jineesh, A. Krishnan, S.R. Archana, V.S. Saji, S.M.A. Shibli, Pseudomonas putida RSS biopassivation of mild steel for long term corrosion inhibition, International Biodeterioration & Biodegradation. 137 (2019) 59–67. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.11.008.
[25] Y. Shen, Y. Dong, Y. Yang, Q. Li, H. Zhu, W. Zhang, L. Dong, Y. Yin, Study of pitting corrosion inhibition effect on aluminum alloy in seawater by biomineralized film, Bioelectrochemistry. 132 (2020) 107408. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.107408.
[26] A. Jayaraman, E. Cheng, J. Earthman, T. Wood, Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion, Applied Microbiology and Biotechnology. 48 (1997) 11–7. https://doi.org/10.1007/s002530051007.
[27] V.S. Sinyavskii, V.D. Kalinin, Marine Corrosion and Protection of Aluminum Alloys According to Their Composition and Structure, Protection of Metals. 41 (2005) 317–328. https://doi.org/10.1007/s11124-005-0046-8.
[28] E. Juzeliūnas, R. Ramanauskas, A. Lugauskas, K. Leinartas, M. Samulevičienė, A. Sudavičius, Influence of wild strain Bacillus mycoides on metals: From corrosion acceleration to environmentally friendly protection, Electrochimica Acta. 51 (2006) 6085–6090. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.067.
[29] M.J.F. Marques, I.N. Alves, R.P. Gonçalves, T.C. Diamantino, AA 5083 Al Alloy Corrosion in Estuarine Environment, in: Poster at Eurocorr 2013, Estoril, Portugal, 2013.
[30] M.J.F. Marques, G. Pavanello, T.C. Diamantino, M. Faimali, R. Basséguy, Influence of microbial activity on Al Alloys in marine medium: natural vs artificial seawater, in: Oral Presentation at Eurocorr 2017, Prague, Czech Republic, 2017.

[31] M.J.F. Marques, T.C. Diamantino, R. Basséguy, Assessment of Anticorrosion Properties of Biomineralized Induced Coating formed on Al Alloy in Marine Environment. A new Nature-Inspired Approach for Corrosion Protection., in: Oral Presentation at Eurocorr 2020, 2020.

[32] R. Rousseau, Production de biohydrogène par électro-catalyse microbienne, Institut national polytechnique de Toulouse, 2013. http://www.theses.fr/2013INPT0150/document.

[33] H. Jianyu, L. Xuezhu, Z. Rongtao, W. Fangwei, W. Jianxin, Diversity of cultured and uncultured bacteria in surface layer sediment from the East China Sea: Diversity of cultured and uncultured bacteria in surface layer sediment from the East China Sea, Biodiversity Science. 21 (2013) 28–37. https://doi.org/10.3724/SP.J.1003.2013.10097.

[34] M. Rimboud, M. Barakat, W. Achouak, A. Bergel, M.-L. Délia, Oxygen-reducing microbial cathodes in hypersaline electrolyte, Bioresource Technology. 319 (2020) 124165. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124165.

[35] R. Rousseau, C. Santaella, W. Achouak, J.-J. Godon, A. Bonnafous, A. Bergel, M.-L. Délia, Correlation of the Electrochemical Kinetics of High-Salinity-Tolerant Bioanodes with the Structure and Microbial Composition of the Biofilm, ChemElectroChem. 1 (2014) 1966–1975. https://doi.org/10.1002/celc.201402153.

[36] AFNOR, BS EN 573-3:2019 E. Aluminium and aluminium alloys - Chemical composition and form of wrought products, (2019). https://www.boutique.afnor.org/standard/bs-en-573-32019/aluminium-and-aluminium-alloys-chemical-composition-and-form-of-wrought-products-chemical-composition-and-form-of-products/article/932658/eu160328.

[37] M. Faimali, E. Chelossi, G. Pavanello, A. Benedetti, I. Vandecandelaere, P. De Vos, P. Vandamme, A. Mollica, Electrochemical activity and bacterial diversity of natural marine biofilm in laboratory closed-systems, Bioelectrochemistry. 78 (2010) 30–38. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.04.012.

[38] S. Yang, L. Zhou, X. Cheng, Micro-Arc Oxide Film of Aluminum Coating Pre-Sprayed on AZ31 Magnesium Alloy, in: A. Singh, K. Solanki, M.V. Manuel, N.R. Neelameggham (Eds.), Magnesium Technology 2016, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2016: pp. 291–295. https://doi.org/10.1002/9781119274803.ch57.

[39] M. Tacikowski, P. Kobus, J. Kamiński, B. Kucharska, K. Kulikowski, P. Marchlewski, M. Pisarek, Structure and properties of composite aluminum oxide layers produced on magnesium alloys using hybrid method, Vacuum. 160 (2019) 325–332. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.044.

[40] C. Dupraz, R.P. Reid, O. Braissant, A.W. Decho, R.S. Norman, P.T. Visscher, Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats, Earth-Science Reviews. 96 (2009) 141–162. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005.

[41] C. Dupraz, P.T. Visscher, L.K. Baumgartner, R.P. Reid, Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas): Microbe-mineral interactions, Eleuthera Island, Bahamas, Sedimentology. 51 (2004) 745–765. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2004.00649.x.

[42] Z. Guo, S. Pan, T. Liu, Q. Zhao, Y. Wang, N. Guo, X. Chang, T. Liu, Y. Dong, Y. Yin, Bacillus subtilis Inhibits Vibrio natriegens-Induced Corrosion via Biomineralization in Seawater, Frontiers in Microbiology. 10 (2019) 1111. https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01111.

[43] R. Rousseau, M. Rimboud, M.-L. Délia, A. Bergel, R. Basséguy, Electrochemical characterization of microbial bioanodes formed on a collector/electrode system in a highly saline electrolyte, Bioelectrochemistry. 106 (2015) 97–104. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2015.06.011.

[44] C.T. Driscoll, W.D. Schecher, The chemistry of aluminum in the environment, Environmental Geochemistry and Health. 12 (1990) 28–49. https://doi.org/10.1007/BF01734046.

IV) Ajustement des conditions expérimentales

A la suite des résultats obtenus, décrits dans la publication, plusieurs essais sont effectués pour améliorer le système expérimental qui sera ensuite utilisé pour toutes les expériences ultérieures.

1) Expérience de référence abiotique

Lors des expériences décrites dans la partie précédente, un problème est observé avec certaines expériences utilisant des sédiments de marais salants autoclavés. Quelques zones des plaques d'aluminium présentent une modification de surface similaire à celle observée sur les plaques immergées avec les sédiments de marais salants non autoclavés (voir Figure 3-3, Autoclavage simple insuffisant). Seules quelques zones localisées présentent cette couche, il a été émis l'hypothèse que les sédiments de marais salants n'ont pas été correctement autoclavés.

Pour vérifier cette hypothèse, les sédiments de marais salants autoclavés provenant des expériences abiotiques considérées comme insatisfaisantes sont utilisés pour inoculer deux milieux de culture, un milieu Starkey et un milieu hétérotrophe (composition donnée en annexe 1) et observer s'il y a, ou non, un développement bactérien. Du sédiment de marais salants non autoclavé est également testé dans ces milieux pour comparaison.
Quatre heures après inoculation, les milieux Starkey et hétérotrophe contenant des sédiments de marais salants non autoclavés sont devenus complètement troubles, signe d'un développement important de bactéries. Les deux milieux additionnés de sédiments de marais salants « prétendus stériles » commencent à se troubler. Après 24 heures, les milieux de culture présentent une turbidité similaire, quel que soit l'état initial du sédiment de marais salants utilisé.

L'autoclavage du marais salant a sans doute détruit la majorité des microorganismes présents mais une partie a survécu à la stérilisation, qui est donc imparfaite. Cela concorde avec une cinétique de développement moins élevée, mise en évidence par le temps nécessaire plus important pour troubler complètement les milieux de culture, par rapport au cas où les sédiments de marais salants ne sont pas autoclavés.

Les sédiments de marais salants contiennent des bactéries mais également des archées, capables de survivre à des températures plus élevées (plus de 90°C, voir le chapitre 1, partie II). Pour préparer les sédiments de marais salants abiotique des premières expériences, l'ensemble des sédiments avait été autoclavé dans une seule bouteille de 500mL. Les 500mL de sédiment de marais salants autoclavés étaient ensuite répartis dans les réacteurs pour les différentes expériences abiotiques. Le marais salant solide étant assez dense, la température au cœur de la bouteille pourrait ne pas être suffisamment élevée et certaines de ces archées pourraient avoir survécu. De plus, certaines bactéries sont capables de sporuler pour se protéger de la chaleur. Pour détruire ces bactéries ainsi que les archées, un nouveau protocole de stérilisation est testé : deux cycles d'autoclave (121°C, 1bar, 20min), espacés de 24h, en séparant les quantités de sédiment de marais salants dans plusieurs bouteilles pour réduire le volume à autoclaver. Lorsque la température diminue entre les deux cycles, les bactéries quittent leur forme sporulée et n'ont plus assez d'énergie pour être capables de sporuler au deuxième autoclavage.

Lors des expériences suivantes, les plaques d'aluminium immergées dans le milieu avec les sédiments de marais salants autoclavé deux fois ont toutes le même état de surface : une corrosion importante avec un développement limité du dépôt noir (Figure 3-3, Autoclavage double). Cet état de surface est semblable à celui observé lors des expériences abiotiques présentées dans la publication.



Figure 3-3 : Comparaison entre une plaque d'aluminium immergée avec du sédiment de marais salants autoclavé une fois, dont la stérilisation est insuffisante, et une plaque immergée avec du sédiment de marais salants autoclavé deux fois.

En conclusion, pour les expériences abiotiques ultérieures, de petits volumes de marais salants doivent être stérilisés avec deux cycles d'autoclavage séparés de 24h.

2) Oxygénation du milieu

Pour les essais concernant l'apport d'oxygène dans le milieu par le fritté présentés dans la publication, après 50 jours d'immersion, les plaques immergées en condition biotique ont le côté exposé au bulleur recouvert d'une couche protectrice plus homogène que le côté opposé, qui présente quelques zones de corrosion (Figure 3-4).

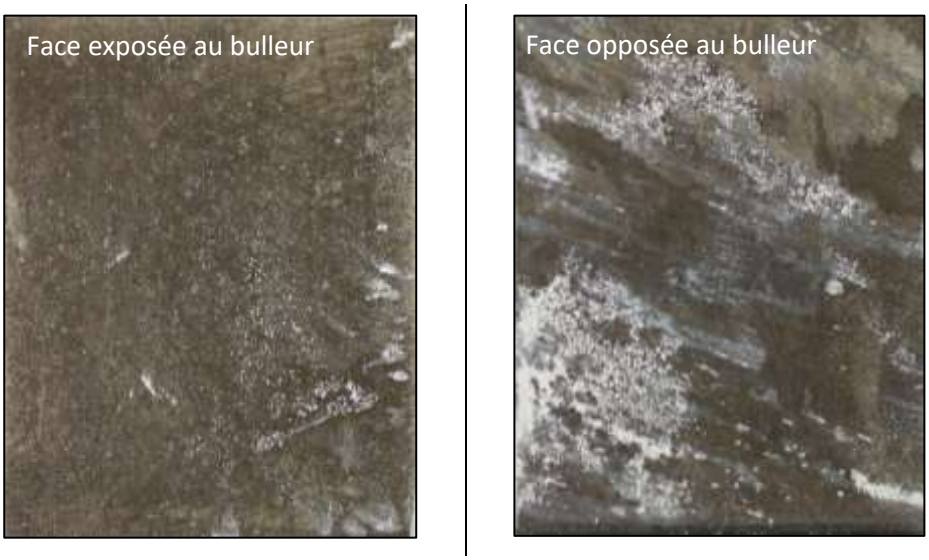


Figure 3-4 : Comparaison entre une face exposée au bulleur et une face à l'opposé du bulleur d'une plaque d'alliage d'aluminium immergée dans un milieu avec du sédiment de marais salants pendant 50 jours

La disposition du bulleur dans le réacteur, situé entre une DSA et la plaque d'alliage Al-Mg, privilégie l'oxygénation du milieu d'un seul côté de l'électrode. Cette oxygénation non-homogène du milieu pourrait être la cause des différents états de surface observés ci-dessus.
Pour vérifier si le bullage utilisant un fritté est convenable, la concentration en oxygène dissous est mesurée avec une sonde à oxygène.
Une concentration d'oxygène comprise entre 8,80 et 8,40 mg/L est mesurée au début de l'expérience. Après 1 mois, les valeurs mesurées dans le milieu liquide varient entre 5,50 et 5,60 mg/L. Les mesures sont effectuées en stoppant le bullage.
Cette méthode pour aérer le milieu ne semble pas totalement satisfaisante pour apporter suffisamment d'oxygène dans l'environnement immédiat des deux faces de la plaque d'alliage Al-Mg.
Un système de bullage a été confectionné avec un tuyau disposé en cercle au fond du réacteur et percé de nombreux trous pour aérer le milieu de façon plus homogène (voir chapitre 2, partie I). Les modifications de surface, observées en utilisant ce dispositif circulaire, sont équivalentes sur les deux faces des plaques d'aluminium comme illustré par la Figure 3-5.



Figure 3-5 : Les deux faces d'une plaque d'aluminium immergée dans un milieu avec des sédiments de marais salants pendant 21 jours, avec un dispositif de bullage circulaire

En conclusion, ce système de bullage permet un apport d'air optimal dans le réacteur pour le développement des microorganismes, issus des sédiments de marais salants, responsables de la modification de surface observée.

3) Composition du milieu

Dans la partie I de ce chapitre, nous avons pu constater qu'une quantité insuffisante de sédiments de marais salants ne permet pas d'obtenir une modification de surface significative par rapport aux expériences avec les sédiments de marais salants stérilisés. On peut donc supposer qu'en augmentant les quantités de sédiments de marais salants dans le milieu, les modifications de surface pourraient être plus prononcées.

Deux cas sont alors étudiés :
- Un milieu avec une quantité plus importante de marais salant « liquide » car il contient les bactéries aérobies supposées être à l'origine de la modification de surface : Eau de mer 85% + Marais salant « solide » 5% + Marais salant « liquide » 10%
- Un milieu contenant uniquement la partie « solide » du marais salant car certaines bactéries anaérobies pourraient également être responsables de la modification de surface, comme par exemple les BSR (voir chapitre 1) : Eau de mer 90% + Marais salant « solide » 10%
Ces expériences sont effectuées en tripliquat pendant 50 jours, utilisant le réacteur oxygéné par fritté.

Les plaques d'alliage d'aluminium de l'expérience avec 10% de marais salant « liquide » et 5% de marais salant « solide », présentent plusieurs zones de corrosion. La Figure 3-6 présente les photos des faces les mieux protégées des trois plaques utilisées dans cette expérience. Bien que le bullage ait été effectué avec le fritté, aucune des faces de ces plaques ne montraient une modification de surface homogène. La plaque présentée à gauche, dans la Figure 3-6, exhibe deux piqûres particulièrement prononcées (points blancs, constitués d'hydroxyde d'aluminium). En comparant ces photos avec les résultats obtenus dans l'expérience avec 5% de marais salant « liquide » et 5% de marais salant « solide » dans la partie III de ce chapitre, l'augmentation de la quantité de marais salant « liquide » à 10% n'a pas été favorable à la formation d'une couche protectrice à la corrosion. Il est possible qu'une quantité plus importante de bactéries catalysant la réduction de l'oxygène entraine une augmentation trop importante et trop rapide du pH, endommageant la couche d'oxyde naturelle, avant que les ions environnants diffusent vers la surface de la plaque pour former la couche protectrice observée dans la partie III de ce chapitre.



Figure 3-6 : Plaques d'alliage Al-Mg immergées 50 jours dans un milieu avec 5% de marais salant "solide", 10% de marais salant "liquide" et 85% d'eau de mer. Sur la plaque de gauche, les taches blanches correspondent à des piqûres.

L'expérience avec 10% de marais salant « solide », décrite dans la publication, n'est pas favorable au développement d'une couche protectrice par rapport à l'expérience avec 5% de marais salant « solide » et 5% de marais salant « liquide ».

En conclusion, le mélange avec 90% d'eau de mer, 5% de marais salant « solide » et 5% de marais salant « liquide » est le meilleur milieu pour observer la formation d'une couche protectrice homogène contre la corrosion de l'alliage d'aluminium.

CHAPITRE 4

INFLUENCE DE L’ÉTAT DE SURFACE INITIAL

Chapitre 4 : Influence de l'état de surface initial

Lors d'une étude électrochimique, l'état de surface de l'électrode de travail a une grande influence sur les résultats obtenus. Il est nécessaire de polir l'électrode pour avoir le même état de surface avant utilisation et ainsi obtenir des résultats répétables. Dans le cas d'une étude de la corrosion, l'état de surface a une importance primordiale car il existe un lien direct entre la rugosité de l'alliage d'aluminium et sa susceptibilité à la corrosion (Almansour et al., 2015). Une rugosité plus faible permet d'une part, de diminuer la réactivité de la surface en réduisant la surface exposée au milieu extérieur et d'autre part, une meilleure homogénéité de la couche d'oxyde naturelle qui va isoler l'aluminium contre la corrosion.

Enfin, la rugosité influence également le développement d'un biofilm à sa surface (Champigneux et al., 2018; Dumas et al., 2008). Cette incidence doit être prise en compte car les résultats obtenus dans le chapitre précédent sont liés à l'activité microbienne. La rugosité de surface influe sur la colonisation par les bactéries. En effet, l'organisation en biofilm nécessite en premier lieu l'adhésion des bactéries à la surface de l'électrode. Cette étape d'adhésion est défavorisée si la surface est trop lisse. De plus, la rugosité de la surface du matériau peut protéger les bactéries contre les contraintes de cisaillement provoquées par les mouvements du milieu (Figure 4-1). Une rugosité importante permet de prévenir le détachement des bactéries qui sont alors capables de créer un biofilm. Les creux causés par les rugosités sont donc des sites de développement préférentiels pour le biofilm (Characklis and Marshall, 1990).
Dans ce chapitre, l'objectif est de déterminer l'influence de la rugosité de la surface sur le développement du biofilm et la production de la couche protectrice

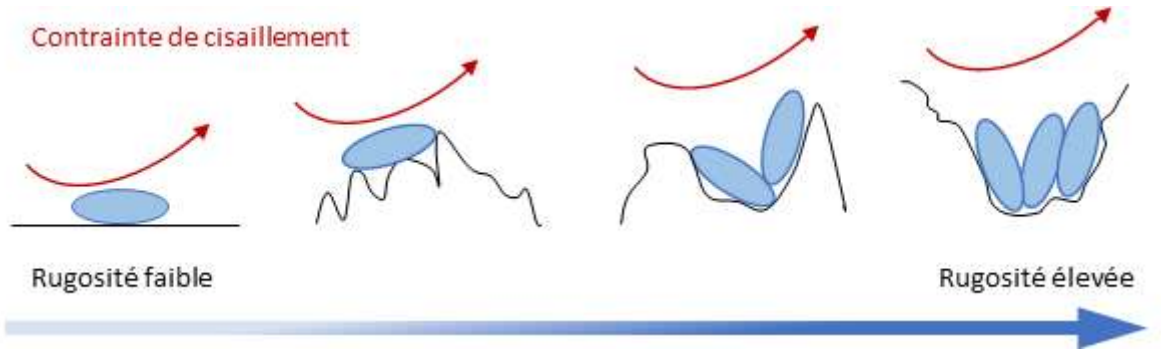


Figure 4-1 : Impact de la rugosité de la surface sur l'adhésion des bactéries. L'exposition aux contraintes de cisaillement provoquées par le milieu est schématisée par la flèche rouge. Plus la rugosité est importante, plus les bactéries sont protégées favorisant leur adhésion. (reproduction d'une figure de (Champigneux et al., 2018))

Deux effets antagonistes sont à considérer. On observe une meilleure résistance à la corrosion abiotique lorsque la surface est polie, mais cela impacte négativement le développement du biofilm. A contrario, une surface plus rugueuse facilite l'adhésion des bactéries mais accroît la réactivité de la surface. Il faut trouver la rugosité optimale pour laquelle on favorise le développement du biofilm, tout en réduisant la sensibilité à la corrosion.

Les expériences et résultats présentés dans la première partie de ce chapitre, ont permis de déterminer la rugosité optimale de l'électrode d'alliage d'aluminium, avant immersion, pour favoriser la formation d'une couche protectrice par les microorganismes. Dans la seconde partie, les mécanismes de formation de la couche seront discutés à partir de ces résultats.

I) Détermination de la rugosité optimale de l'électrode d'Al-Mg

1) Expériences et résultats

Les expériences ont été effectuées en utilisant le système expérimental décrit dans le chapitre 2. L'électrode de travail en alliage d'aluminium a été polie avec différents papiers abrasifs en carbure de silicium. Les différents états de surface sont obtenus en utilisant successivement les papiers abrasifs de grain 80, 240, 400, 800 pour atteindre le niveau de polissage souhaité. Pour plus de lisibilité, l'état de surface obtenu après un polissage terminé par l'utilisation d'un papier abrasif au grain xxx sera dénommé « Polissage xxx ». Les plaques ont été immergées, pendant 21 jours, dans 600mL du milieu composé à 90% d'eau de mer, 5% de marais salant solide et 5% de marais salant liquide.
Une photo des plaques immergées a été prise avant et après l'expérience. Elles sont regroupées dans la Figure 4-2. Après immersion, on observe la formation d'un dépôt noir, similaire à la couche protectrice décrite dans le chapitre précédent et dont les caractéristiques (homogénéité, épaisseur, …) diffèrent selon le polissage initial.
Ce dépôt semble homogène pour les plaques polissage 80, 240 et 400. Les plaques polissage 240 et 400 ont une surface similaire après immersion : les rayures issues du polissage initial ne sont plus apparentes alors qu'elles restent visibles pour la plaque polissage 80.
Contrairement aux plaques polissage 80, 240 et 400, la plaque polissage 800 n'est pas entièrement recouverte du dépôt noir. Cette plaque présente des zones recouvertes par ce dépôt et des zones où l'alliage d'aluminium demeure visible, donc exposé au milieu extérieur. Un polissage trop fin, supérieur ou égal à 800, semble donc être néfaste pour la formation de la couche protectrice.

Au cours des 21 jours d'immersion, l'OCP est mesuré et une LSV est effectuée toutes les 24h. La LSV quotidienne permet de calculer 1/RP et suivre son évolution pendant l'immersion. Les résultats, regroupés en Figure 4-3, présentent une évolution de l'OCP similaire pour les polissages 80, 240 et 400 : l'OCP se stabilise au début de l'immersion autour de -0,9 V/ECS et reste stable pendant une certaine durée, ensuite l'OCP diminue lors d'une phase de transition vers une valeur comprise entre -1,0 et -1,1 V/ECS, puis reste stable jusqu'à la fin de l'expérience. Les valeurs finales d'OCP, ainsi que les différentes durées de chaque étape sont fonction du polissage :
-Polissage 80 : La diminution de l'OCP débute à partir du 8ème jour d'immersion et continue pendant 7 jours. L'OCP se stabilise alors autour de -1,1 V/ECS.
-Polissage 240 : La diminution de l'OCP débute à partir du 7ème jour d'immersion et continue pendant 4 jours. L'OCP se stabilise alors entre -1,1 et -1,0 V/ECS.
-Polissage 400 : La diminution de l'OCP débute à partir du 4ème jour d'immersion et continue pendant 2 jours. L'OCP se stabilise alors autour de -1,0 V/ECS.
Les OCP des plaques polissage 800 ne présentent pas la même évolution : le potentiel reste stable autour de -0,9V/ECS pendant les 21 jours.

Les variations de $1/R_p$ ont lieu conjointement à celles des OCP. Pour le polissage 80, 240 et 400, les valeurs de $1/R_P$ restent assez basses, autour de $5.10^{-3}\ \Omega^{-1}$, puis augmentent en même temps que les OCP diminuent lors de la phase de transition. Après cette phase, les OCP et les $1/R_P$ se stabilisent simultanément, avec toutefois une tendance de $1/R_P$ à diminuer en particulier vers la fin de l'expérience. Pour la plaque polissage 800, le $1/R_P$ reste stable de même pour l'OCP.



Figure 4-2 : Photos des plaques polissage 80, 240, 400 et 800, avant et après 21 jours d'immersion

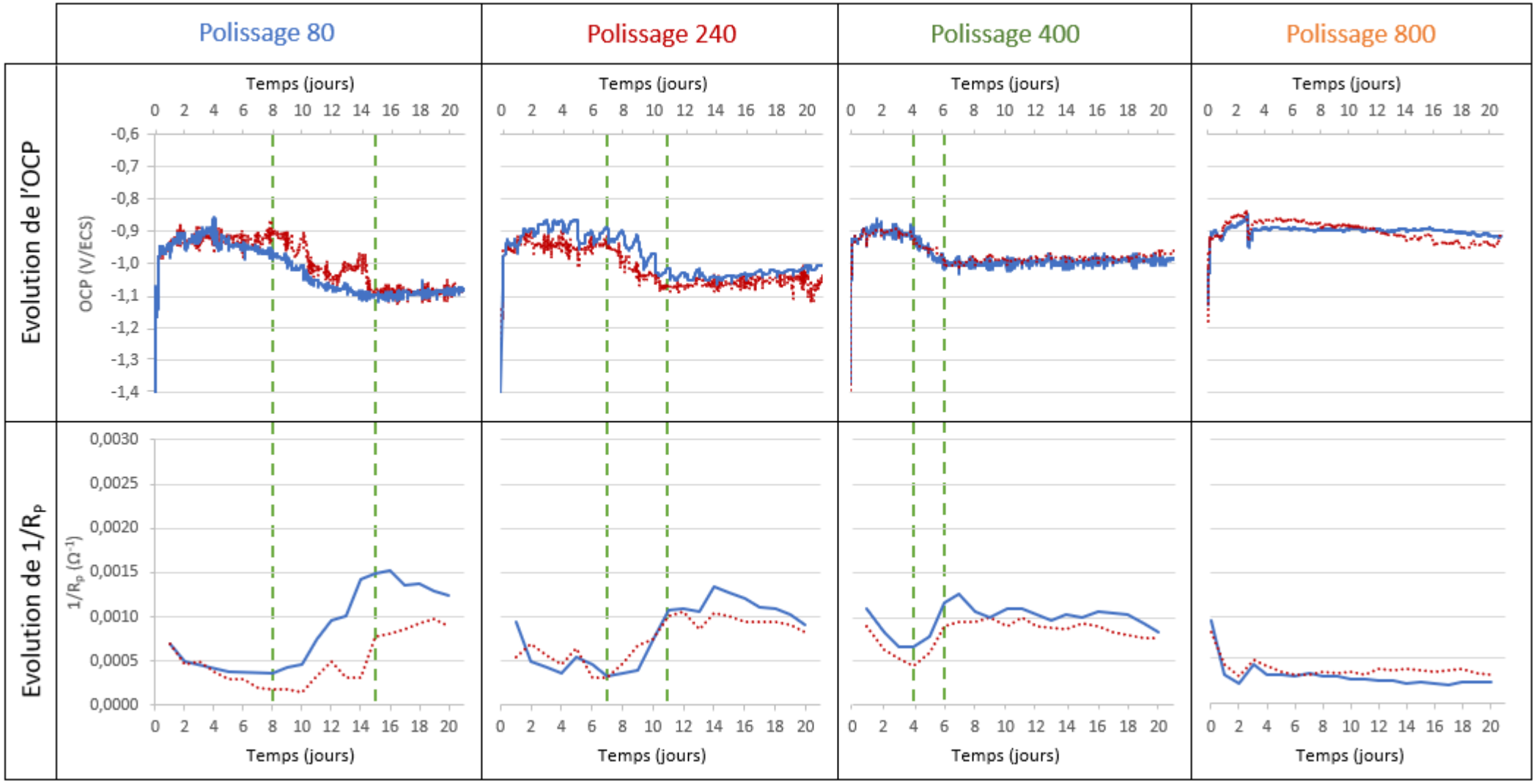


Figure 4-3 : Résultats des mesures électrochimiques effectuées pendant les 21 jours d'immersion

Après immersion, les surfaces des plaques d'alliage d'aluminium ont été observées au MEB (Figure 4-4). Sur les images, on observe que les surfaces sont recouvertes d'une couche craquelée. Une hypothèse pour expliquer ces craquèlements est liée à la mise sous vide pour observer les échantillons au MEB. Ainsi, des fissures pourraient être causées par la déshydratation de la couche lorsqu'elle est suffisamment épaisse. L'analyse EDX (Figure 4-5) de cette couche craquelée révèle qu'elle est principalement composée d'oxygène et d'aluminium ainsi que d'une faible quantité de silicium, magnésium et calcium. D'après ces analyses par EDX, les points blancs visibles sur les images correspondent à des inclusions de fer et manganèse. Pour les plaques polissage 240 et 400, cette couche craquelée semble recouvrir homogènement toute la surface.

D'après l'observation de la plaque polissage 800, certaines zones claires ne sont pas recouvertes par la couche craquelée qui apparait relativement plus sombre sur l'image. Les analyses par EDX (Figure 4-5) révèlent que les zones claires sont majoritairement composées d'aluminium et magnésium, une composition proche de celle de l'alliage d'aluminium 5083. Ces analyses confirment donc que les zones claires ne sont pas recouvertes par la couche craquelée. Cette couche craquelée ne s'est pas développée homogènement sur la surface de la plaque polissage 800.

Quelques zones claires sont également visibles avec le polissage 80, mais elles sont bien plus rares. Aucune zone claire n'est observée avec le polissage 240 et 400.

Les observations de la surface des plaques montrent une différence de recouvrement par la couche craquelée. Un polissage trop fin tel que le polissage 800 est défavorable au développement de la couche protectrice, mais un polissage trop grossier tel que le polissage 80 peut avoir, dans une moindre mesure, une conséquence similaire. Les états de surface obtenus par la finesse des polissages intermédiaires 240 et 400 favorisent le développement de la couche protectrice.

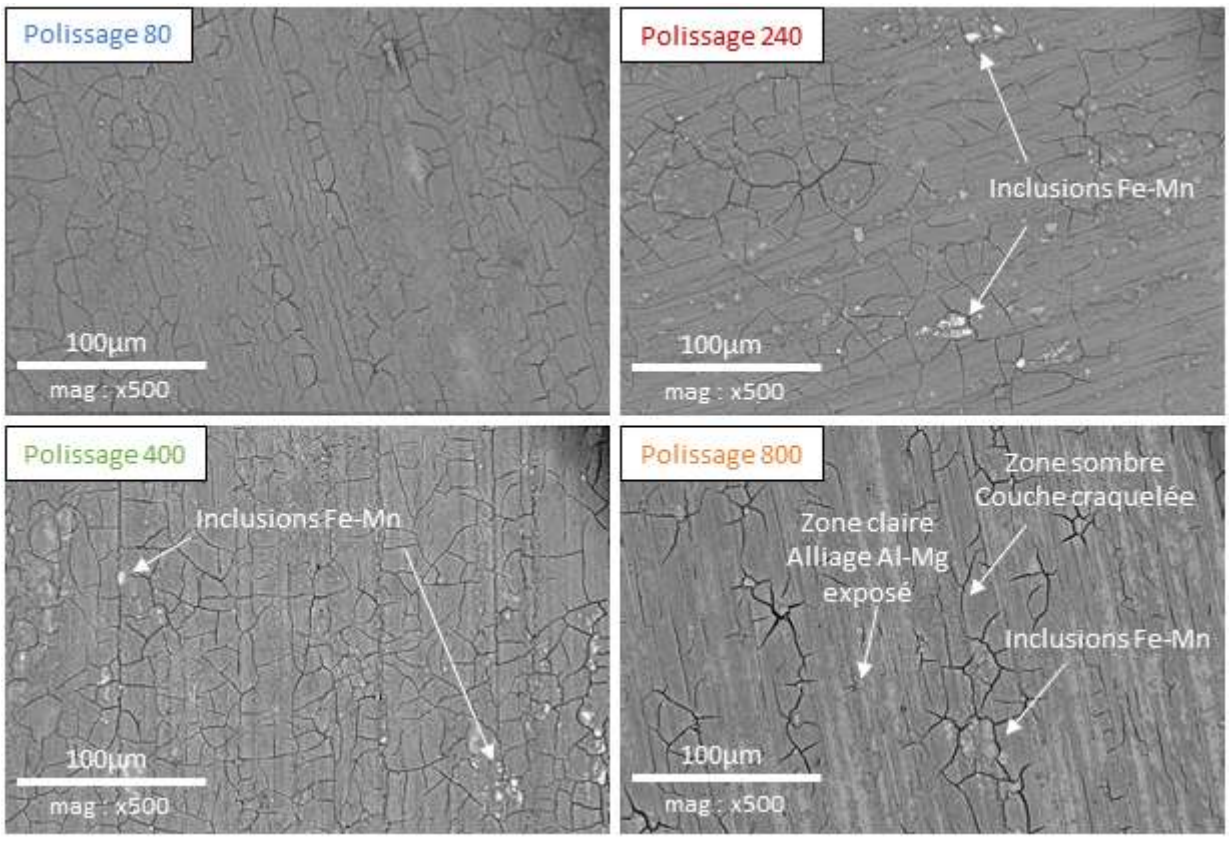


Figure 4-4 : Observation au MEB de la surface de l'alliage d'aluminium pour différents polissages après 21 jours d'immersion

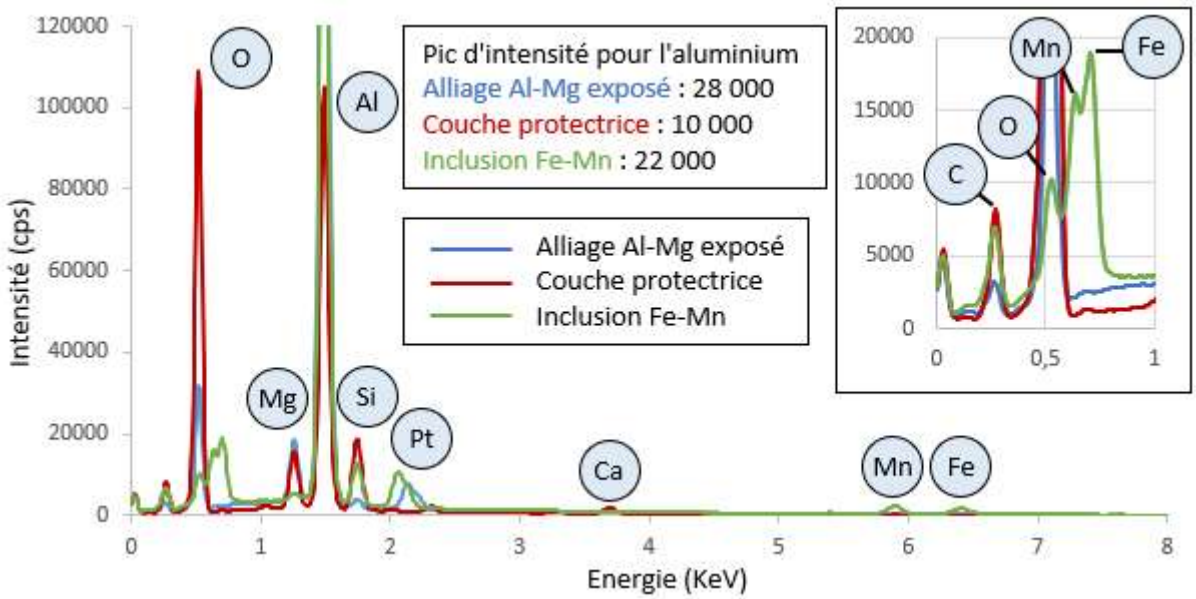


Figure 4-5 : Comparaison des analyses EDX d'une zone sombre (couche protectrice), une zone claire (alliage Al-Mg exposé) et un grain blanc (inclusion Fe-Mn) observées sur l'image MEB de l'alliage d'aluminium polissage 800

Les plaques d'alliage d'aluminium ont également été observées en coupe au MEB, après les 21 jours d'immersion (Figure 4-6). L'alliage d'aluminium est visible en bas de ces images et une couche s'est développée au-dessus. L'analyse EDX de cette couche est similaire à celle de la couche sombre et craquelée observée au MEB, en surface. Il s'agit donc de la même couche. Celle-ci a une épaisseur variable mais elle recouvre entièrement l'alliage d'aluminium pour les polissages 80, 240 et 400. Pour le polissage 800, on remarque que certaines zones apparaissent sans couche, zones claires sur les observations MEB en surface où l'alliage d'aluminium reste exposé au milieu.

Tout en haut de l'image, on aperçoit la résine époxy qui n'adhère pas parfaitement à la couche. Cela se traduit par la formation d'un interstice entre ces deux éléments.

En coupe, plusieurs fissures sont visibles dans la couche et l'hypothèse qu'elles soient apparues lors de la déshydratation semble se confirmer. Ces fissures sont très nettes et il est probable qu'elles auraient évoluées si elles avaient eu lieu lors de l'immersion. De plus, il n'y a aucun signe de corrosion à la base des fissures alors qu'il s'agit d'un site favorable à la corrosion, l'alliage d'aluminium étant exposé au milieu extérieur.

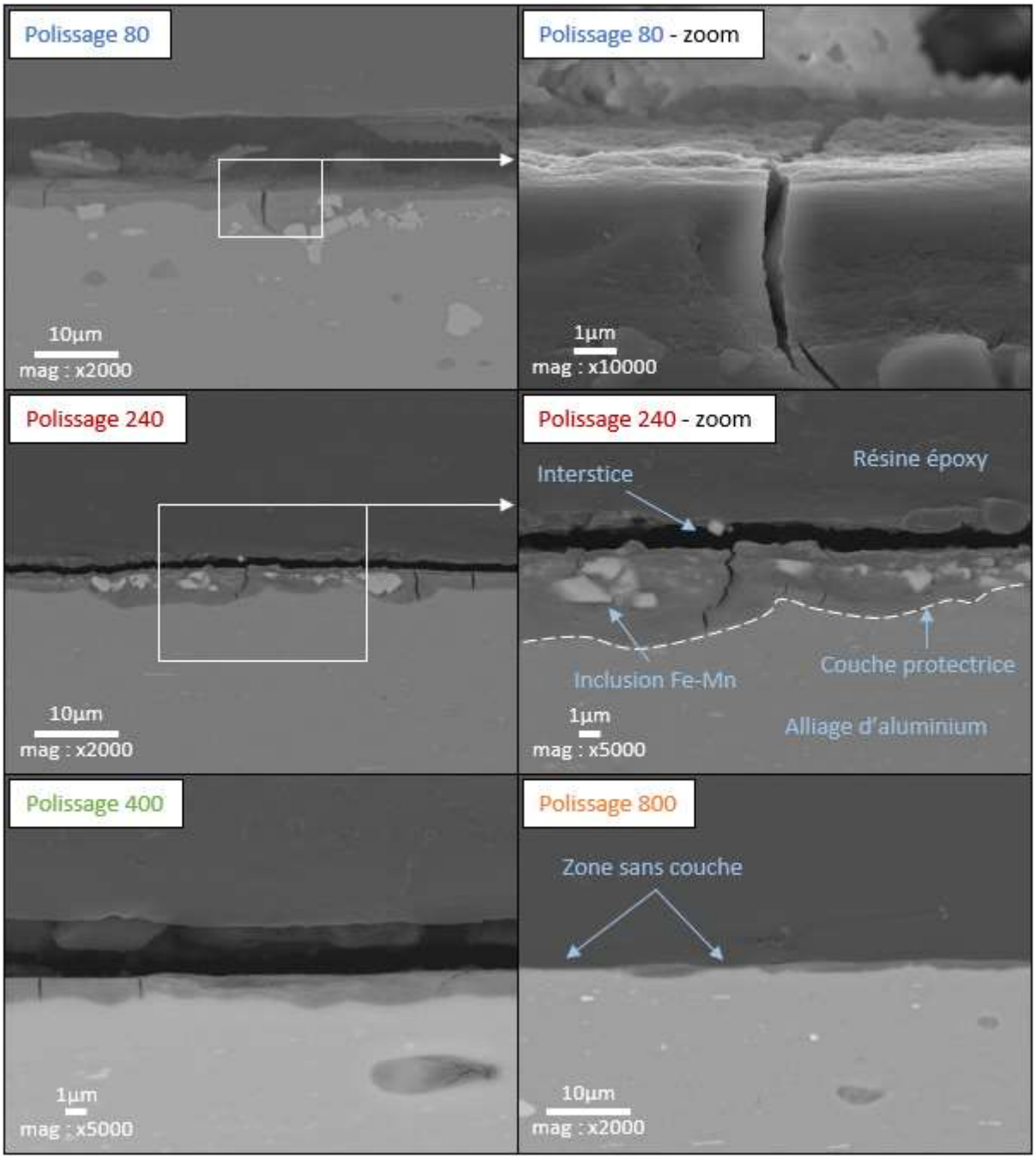


Figure 4-6 : Observation en coupe, au MEB (électrons rétrodiffusés), des plaques d'alliage d'aluminium polissage 80, 240, 400 et 800, après 21 jours d'immersion

Lors des observations en coupe, l'épaisseur des couches a été mesurée sur une longueur de 4cm pour chacun des polissages et une image MEB est capturée tous les 0,2 cm. Les bords de l'échantillon sont volontairement exclus, ainsi 19 images électroniques sont capturées. Pour chaque image, 10 mesures sont effectuées à intervalle régulier, avec le logiciel ImageJ. La Figure 4-7 représente la distribution de l'épaisseur moyenne de la couche, ainsi que son écart-type, le long de la plaque pour chaque polissage. Chaque point de ces graphiques correspond à une moyenne de 10 mesures effectuées sur une image MEB. L'écart-type de ces moyennes est affiché en pointillé sur les graphiques. La couche est hétérogène quel que soit le polissage et elle présente une disparité importante des moyennes de son épaisseur, avec un écart-type élevé. Les polissages 80, 240 et 400, 800 ont respectivement des écart-types maximum de 0,7 µm, 0,5 µm, 0,85 µm et 1 µm.

Pour le polissage 240, la couche est localement plus homogène (sur image MEB), par rapport aux autres polissages. La couche obtenue avec les polissages 400 et 800 présentent des écart-types particulièrement élevés. Malgré une disparité importante des moyennes, la couche la plus épaisse est obtenue avec le polissage 240. Contrairement au polissage 240, les autres polissages présentent tous plusieurs zones sans couche, en particulier pour le polissage 800.

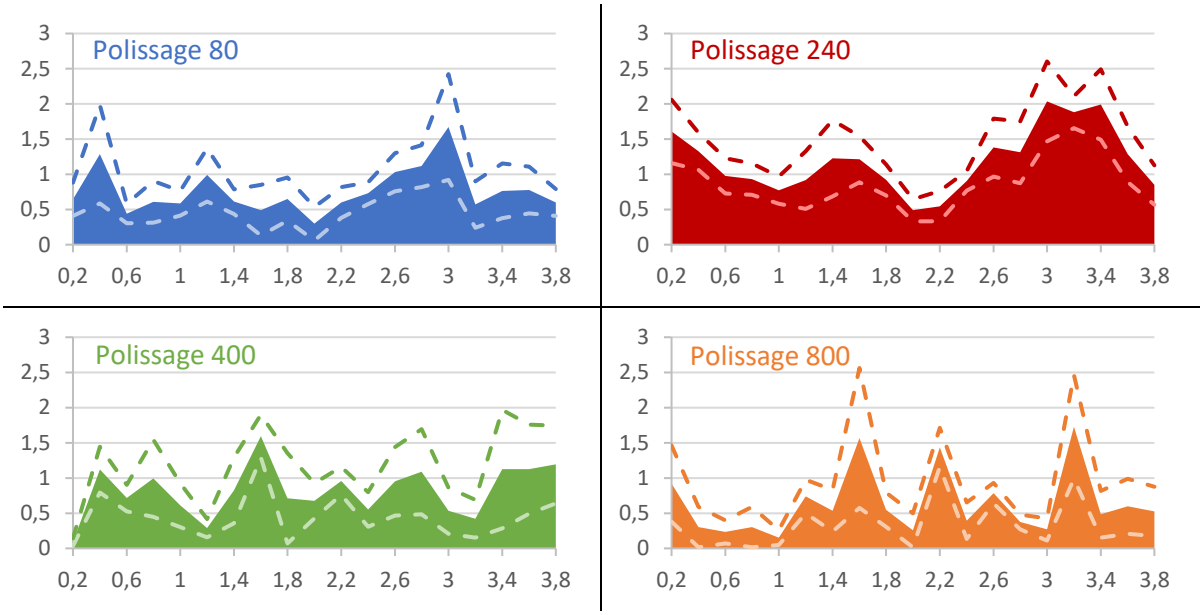


Figure 4-7 : Distribution des épaisseurs moyennes de la couche, mesurées le long des plaques pour chaque polissage. Les courbes en pointillé représentent l'écart type pour chaque moyenne. L'axe des abscisses correspond à la distance depuis un bord de la plaque (cm) et l'axe des ordonnées correspond à l'épaisseur moyenne (µm)

La moyenne de l'ensemble des mesures d'épaisseur de la couche (Figure 4-8) obtenues pour les polissages 80, 240, 400 et 800 sont respectivement de 0,76 µm, 1,19 µm, 0,82 µm et 0,64 µm. La couche est donc en moyenne 2 fois plus épaisse avec le polissage 240 par rapport au polissage 800. L'écart-type des moyennes, noté σ, est similaire pour toutes les moyennes. Le polissage initial a donc une influence sur la cinétique de développement de la couche mais celle-ci présenterait une morphologie similaire (écart-type semblable) quel que soit le polissage initial.

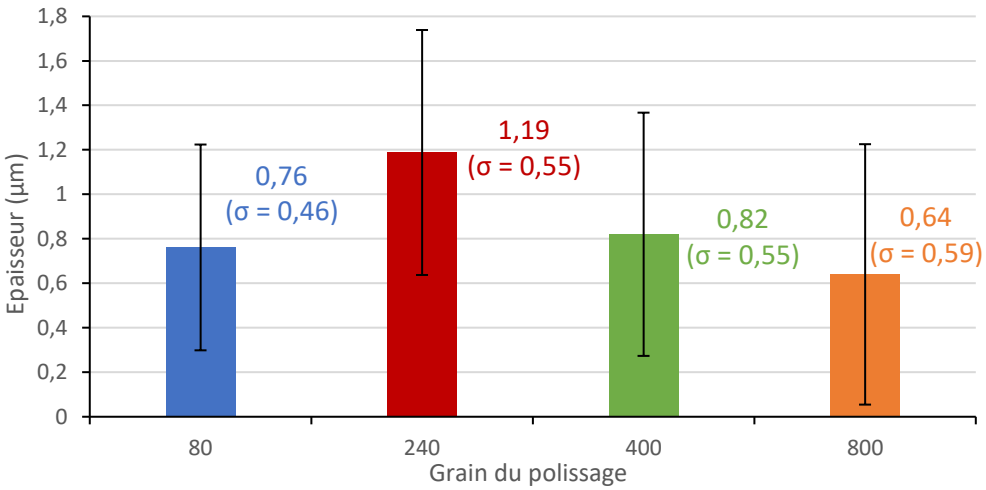


Figure 4-8 : Moyenne de l'épaisseur de la couche sur toute la longueur de la plaque pour les différents polissages

Une section de l'échantillon polissage 240, réalisée par FIB, a été observée au MET (Figure 4-9). La couche est composée de deux couches :
- une couche interne et dense, présente au-dessus de l'alliage d'aluminium.
- une couche externe et poreuse, formée au-dessus de la couche interne.
Un système de bicouche similaire a été obtenu précédemment et observé au MET pour une plaque non polie immergée dans un mélange d'eau de mer et de sédiments de marais salants, pendant 50 jours (Figure 18 de la publication chapitre III). La couche interne des plaques immergées pendant 21 jours et 50 jours ont une épaisseur équivalente mais la couche externe de la plaque immergée 21 jours est plus fine.

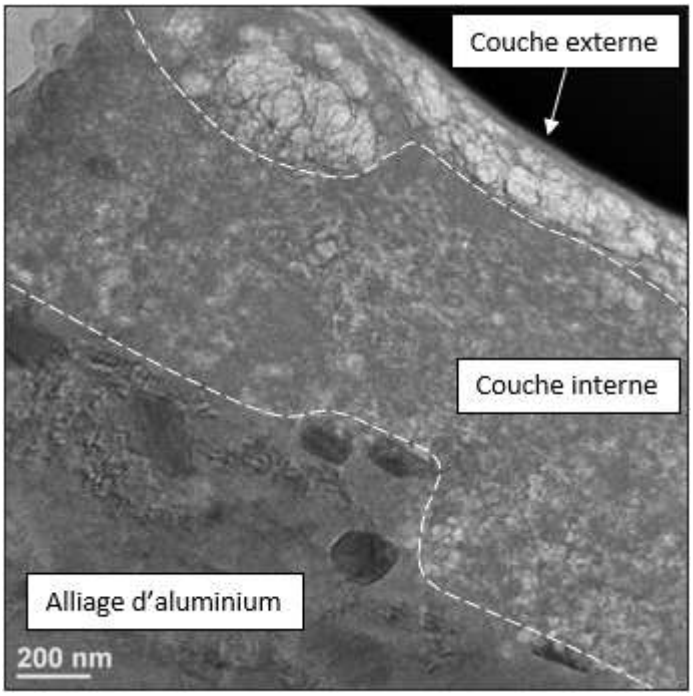


Figure 4-9 : Image acquise au MET en champ clair, d'une vue en coupe de la plaque d'alliage d'aluminium polissage 240, immergée pendant 21 jours

2) Conclusions sur la rugosité initiale optimale

Le but premier de ces expériences est de déterminer la rugosité optimale pour favoriser le développement de la couche protectrice par les microorganismes des sédiments de marais salants :
- Après immersion, la surface de la plaque polissage 800 n'est pas entièrement recouverte par la couche protectrice d'après l'observation MEB en surface (Figure 4-4) et en coupe (Figure 4-6). Les photos des plaques prises après la phase d'immersion montrent que seule la plaque polissage 800 présente une piqûre (Figure 4-2). Enfin, la couche de la plaque polissage 800 a une épaisseur moyenne significativement moins élevée que celles des autres plaques (Figure 4-8).
Le polissage 800 est donc plus défavorable à la formation d'une couche protectrice répartie de façon homogène.
- L'observation MEB de la surface de la plaque polissage 80 révèle que quelques zones ne sont pas recouvertes par la couche, cependant ces zones sont moins nombreuses qu'avec le polissage 800. L'épaisseur moyenne est significativement plus faible qu'avec le polissage 240.
Le polissage 80 n'est donc pas le polissage optimal.

- D'après les observations MEB et les photos, la plaque polissage 400 présente une couche protectrice qui a entièrement recouvert la surface, contrairement aux plaques 80 et 800. L'épaisseur de la couche est du même ordre que la couche présente sur la plaque polissage 80.
Le polissage 400 pourrait donc convenir pour favoriser le développement de la couche protectrice.
- Le polissage 240 a permis d'obtenir des résultats similaires au polissage 400. La plaque est entièrement recouverte par la couche d'après les observations MEB et les photos. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche présente est significativement plus importante que celle de la couche obtenue avec le polissage 400.
Le polissage 240 permet donc d'obtenir le meilleur état de surface pour favoriser le développement d'une couche à la surface de l'alliage d'aluminium. Par conséquent, le polissage au grain 240 a été choisi pour toutes les expériences de la thèse car il permet d'obtenir l'état de surface le plus favorable au développement d'une couche uniforme.

II) Conclusions sur la rugosité et son influence lors de formation de la couche

Lors de l'analyse des résultats, il a été mis en évidence que les OCP mesurés, ainsi que les $1/R_P$ calculés, évoluent différemment selon le polissage. L'évolution des OCP et $1/R_P$ est résumée pour les différents essais selon le polissage (Figure 4-10). On observe un lien entre cette évolution et l'état de surface initial. Pour les plaques polissages 80, 240 et 400, on peut définir une zone de transition pour laquelle on observe une diminution de l'OCP (de -0,9V/ECS à environ -1,1V/ECS) et une augmentation de $1/R_P$. Plus le polissage est fin plus cette phase de transition est précoce avec une durée plus courte. Les plaques polissage 800 se distinguent des autres plaques car elles ne présentent pas de zone de transition : l'OCP reste à une valeur autour de -0,9V/ECS pendant les 21 jours d'immersion et $1/R_P$ reste à une valeur faible et constante. Les plaques polissage 800 sont les seules plaques qui ne soient pas entièrement recouvertes par la couche. Cette transition est donc corrélée avec la formation de la couche et le recouvrement de toute la surface de la plaque.

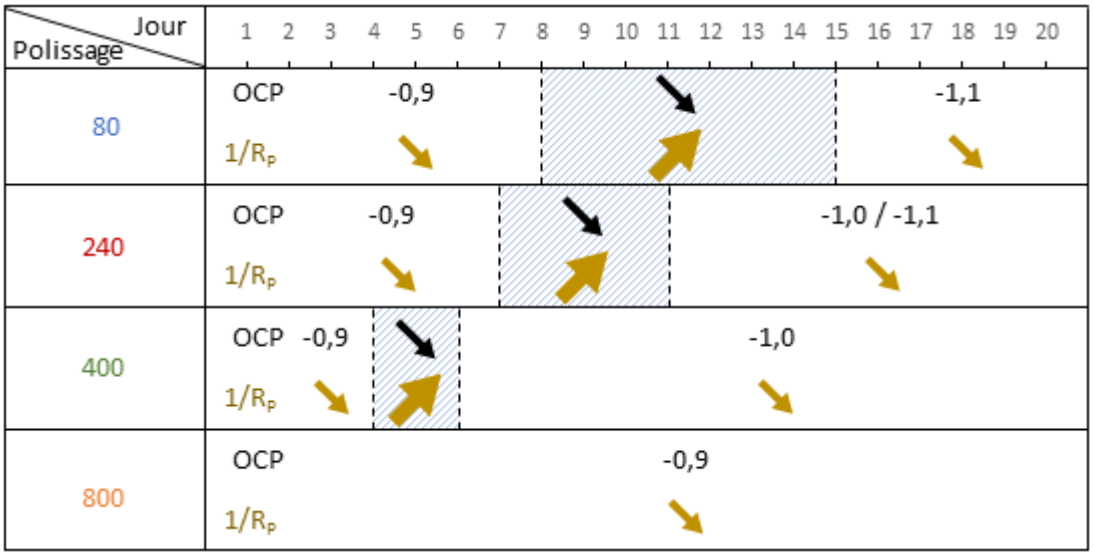


Figure 4-10 : Schématisation des évolutions des OCP et $1/R_P$ au cours de l'immersion selon les différents polissages. Les flèches indiquent le sens de variation dont l'intensité est représentée par l'épaisseur de la flèche.

Les résultats électrochimiques, présentés Figure 4-11, sont obtenus pour des plaques polissages 240 lors d'une expérience témoin abiotique (sédiments de marais salants autoclavés). Au cours de l'immersion, il n'y a pas de zone de transition, l'OCP et $1/R_P$ restent stables. Ces résultats diffèrent des résultats obtenus en condition biotique. L'OCP en condition abiotique reste stable et au-dessus de -0,9V/ECS, qui est une valeur plus élevée que pour les plaques exposées aux microorganismes. Pour les plaques immergées en condition abiotique, aucune couche n'a été observée au MEB (à la surface ou en coupe) confirmant que la zone de transition observée en condition biotique et la baisse de l'OCP qui suit sont bien corrélées à la formation d'une couche sur toute la surface.
On remarque également que les valeurs de $1/R_P$ obtenues lors d'expériences en condition abiotique sont moins élevées comparées aux expériences en conditions biotiques (Figure 4-3). Une mauvaise interprétation de ces résultats serait de conclure qu'en condition abiotique la plaque est mieux protégée car il y a peu d'échange d'électrons. En effet, dans l'introduction de ce chapitre, nous avons vu que le polissage influence considérablement la tenue à la corrosion abiotique. Il n'y a donc pas de corrosion importante de cette plaque mais il n'y a également pas de formation de la couche.

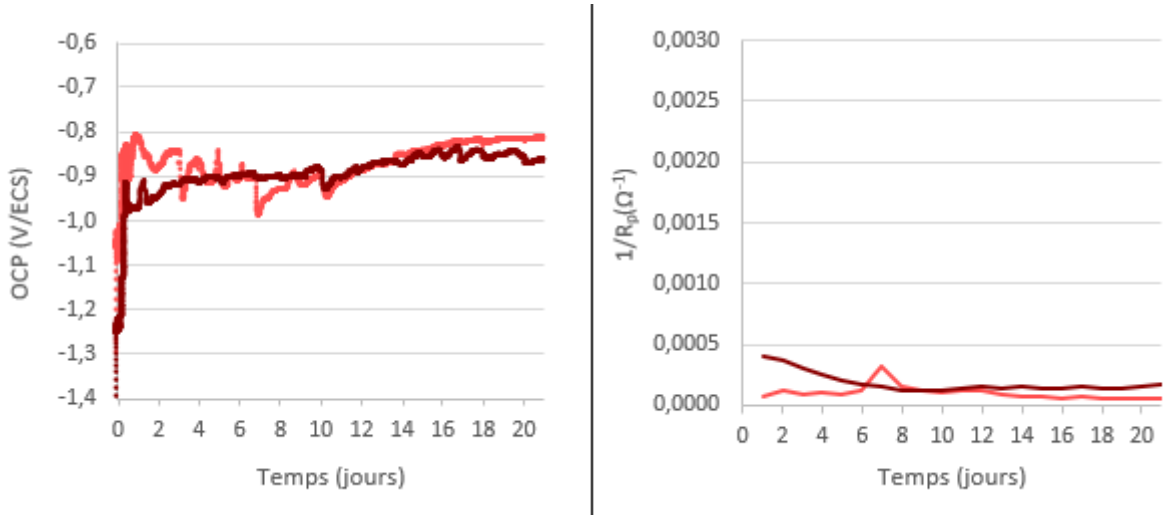


Figure 4-11 : Evolution de l'OCP et $1/R_p$ pour une expérience en condition abiotique avec une plaque polissage 240

En condition biotique, les $1/R_P$ sont du même ordre qu'en condition abiotique en début d'expérience mais ils augmentent pendant la phase de transition, puis diminuent à nouveau après cette phase. De fait, il y a de nombreux échanges d'électrons liés à la réduction de l'oxygène, la dissolution de l'aluminium ainsi que la formation de la couche. En effet, le biofilm aérobie catalyse la réduction de l'oxygène, augmentant le pH, déstabilisant la couche d'oxyde passive et provoquant la dissolution de l'aluminium. Par la suite, les éléments présents dans l'environnement proche (incluant l'aluminium qui a été dissous) précipitent sous la forme d'oxydes protecteurs. Ce phénomène de dissolution-précipitation semble être exacerbé au niveau des inclusions Fe-Mn qui sont des sites cathodiques efficaces où la couche apparait plus épaisse (Figure 4-6, Polissage 240 - Zoom). Après cette phase de transition, la couche protectrice et isolante recouvre toute la surface ainsi $1/R_P$ a tendance à diminuer en fin d'expérience.

La comparaison des résultats électrochimiques indique que la formation de la couche résulte de la colonisation bactérienne influencée par le polissage initial de la surface. Pour expliquer ces résultats, la Figure 4-12 regroupe les observations MEB en coupe des plaques d'alliage d'aluminium polies avant immersion et les schémas représentant la colonisation bactérienne associée.
Pour un polissage grossier, par exemple au grain 80, les rayures sont profondes et la différence de hauteur entre le creux et la bosse d'une rayure est importante. De cette manière, les bactéries (ellipses bleues sur la figure) sont bien protégées au fond des rayures. Plus le polissage est fin, plus le nombre de rayures pour une même surface augmente et la différence de hauteur diminue, cela a pour effet de réduire la surface active. Sur le schéma du polissage 800, la différence de hauteur est suffisamment faible pour ne plus protéger efficacement les bactéries au creux des rayures.

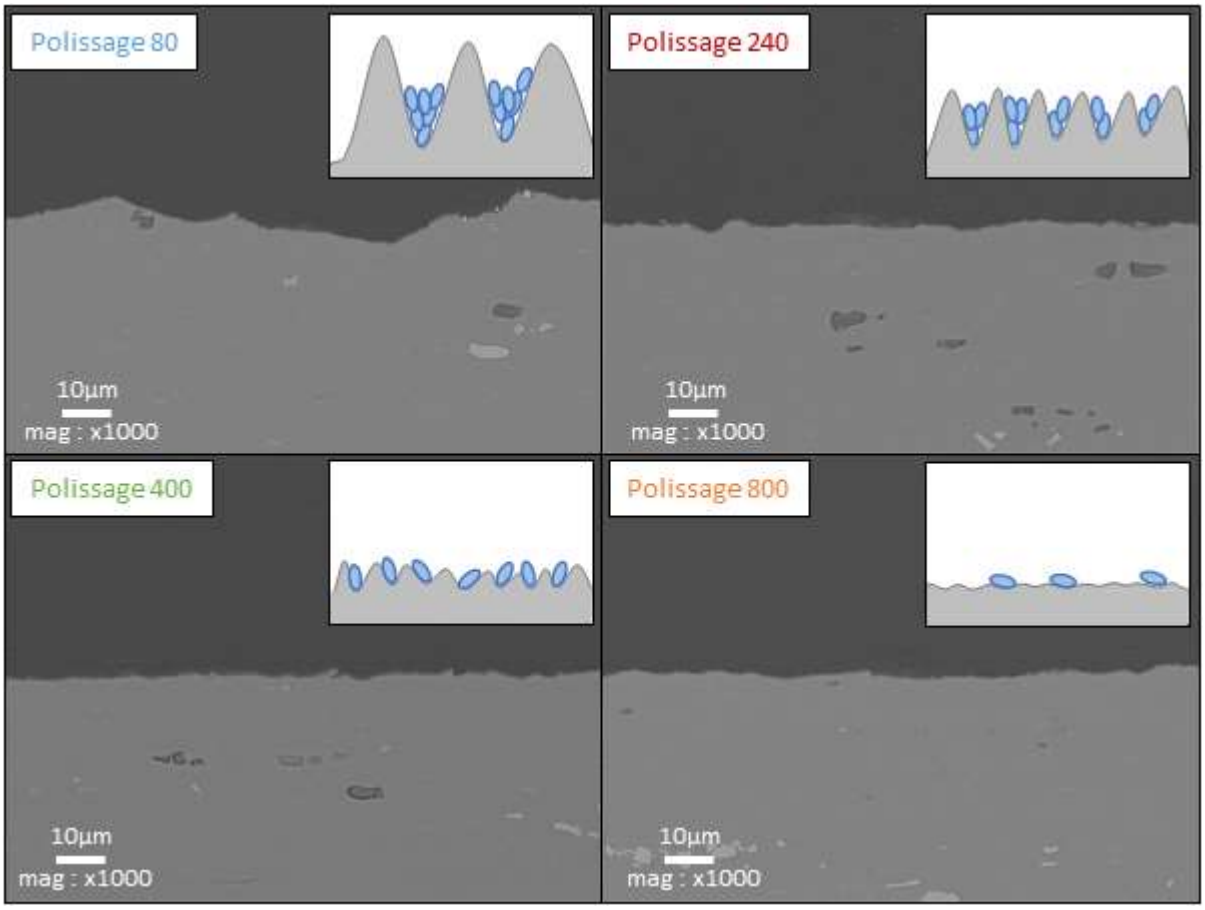


Figure 4-12 : Images acquises par MEB (électrons rétrodiffusés) d'une coupe de plaque Al-Mg pour différents polissages avant immersion. Pour chaque polissage, un schéma représente la colonisation bactérienne (ellipses bleues).

Les bactéries adhèrent plus facilement dans les creux profonds causés par une rugosité élevée telle qu'obtenue avec le polissage 80. Cependant, les rugosités d'une taille proche de celle d'une bactérie sont les plus optimisées pour leur adhésion, en offrant à la fois une protection contre les contraintes de cisaillement et une plus grande surface à coloniser (Flint et al., 2000; Helbig et al., 2016). Si les creux sont trop profonds, les bactéries sont à l'abri des forces de cisaillement mais les parties proéminentes (bosses) nécessiteront plus de temps pour être colonisées. Pour appuyer ces propos, les images de la Figure 4-13, extraites d'une publication étudiant l'adhésion de *Pseudomonas aeruginosa* sur acier, indiquent un recouvrement plus important des coupons polissage 500 par rapport au polissage 80 pour un même temps d'exposition (Medilanski et al., 2002).

Les observations en épifluorescence révèlent la répartition des bactéries. Pour le polissage 500, les bactéries sont réparties uniformément sur toute la surface, masquant en grande partie les nombreuses rayures causées par le polissage. Celles-ci, visibles au MEB, ont une profondeur suffisante pour la colonisation bactérienne. La faible différence de hauteur avec les bosses permet au biofilm de se développer entre les rayures causées par le polissage. Pour le polissage 80 observé en épifluorescence, on devine facilement les raies de polissages qui sont bien plus visibles par rapport au polissage 500. Dans ce cas, la colonisation bactérienne s'est préférentiellement effectuée dans le creux de ces rayures. Il y a ainsi plus de zones noires sans bactéries que pour le polissage 500 car la différence de hauteur creux-bosses est plus importante.

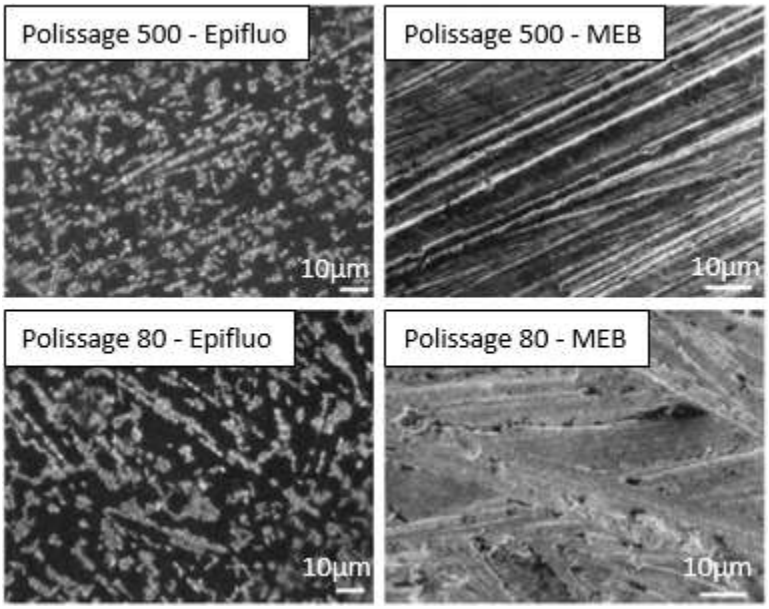


Figure 4-13 : Observation au microscope à épifluorescence (gauche) de bactéries P.aeruginosa adhérées à la surface d'un coupon d'acier polissage 500 et polissage 80, avec à droite l'image MEB correspondante (Medilanski et al., 2002)

Il est possible de faire un parallèle entre les résultats de cette publication et notre étude. Le phénomène décrit dans cette publication explique la durée plus importante nécessaire pour obtenir une colonisation homogène sur toute la surface pour les plaques polissage 80 par rapport aux plaques polissage 240 et 400. La phase de transition pour les plaques polissage 80 a donc eu lieu plus tard et sur une durée plus longue car les bactéries colonisent préférentiellement les creux et nécessitent du temps pour atteindre les bosses.

Ce même phénomène explique également que la phase de transition avec les plaques polissage 240 apparaisse plus tardivement et pendant plus longtemps que pour les plaques polissage 400. Ce dernier semble donc être le plus efficace. Cependant l'épaisseur de la couche produite par les microorganismes est plus fine que pour les plaques polissage 240. Pour les plaques polissage 400, il est donc possible que la faible hauteur des rugosités permette au biofilm de rapidement recouvrir la plaque, les creux étant peu profonds la quantité de bactéries présentes est plus faible. Il en résulte donc la formation rapide d'une couche uniforme mais relativement fine. Les sites favorables au développement du biofilm (les creux) sont donc plus nombreux que pour le polissage 240, mais au détriment de la quantité de bactéries présentes et donc de l'activité.

Le polissage 800 présente une surface avec peu de rugosités, d'où la faible quantité de microorganismes présents à sa surface. Le relief de la surface ne permet pas de protéger efficacement

les bactéries qui tentent de s'y développer et peu de zones sont favorables à l'adhésion des bactéries. De plus, un polissage trop fin peut entrainer la formation de rayures suffisamment fines pour avoir un effet défavorable sur l'adhésion des bactéries en réduisant la surface de contact avec le métal (Ivanova et al., 2011). Par conséquent, il n'y a pas assez de microorganismes pour assurer la formation d'une couche recouvrant toute la surface avant la fin de l'immersion. La zone de transition de l'OCP et $1/R_P$ n'est donc pas observée, cependant il est possible qu'en prolongeant l'immersion, cette zone apparaisse lorsque les bactéries terminent de coloniser la surface.

En conclusion, la rugosité produite par le polissage 240 permet d'obtenir le meilleur compromis entre la quantité de sites favorable à l'adhésion de bactéries (nombre de creux) et la quantité de bactéries présentes dans ces creux (différence de hauteur creux-bosse) pour faciliter la colonisation homogène de toute la surface.

Enfin, la comparaison des images obtenues en TEM entre une plaque polissage 240 immergée 21 jours (Figure 4-9) et une plaque non polie immergée 50 jours (Figure 18 de la publication chapitre III) permet d'émettre une hypothèse sur la formation de la couche protectrice. Le même système bicouche est présent dans les deux cas. Néanmoins, pour une immersion de 21 jours, la couche externe est plus fine alors que la couche interne a une épaisseur équivalente à celle de la plaque immergée 50 jours. La couche interne semble donc se développer jusqu'à atteindre une épaisseur limite alors que l'épaisseur de la couche externe augmente avec le temps d'immersion.
Deux hypothèses sont proposées :
- La couche interne se forme en premier, puis après avoir atteint une certaine épaisseur, la couche externe commence à se former.
- Les deux couches se forment simultanément avec une couche externe très poreuse qui laisse passer les éléments du milieu extérieur, permettant la formation de la couche interne. La couche interne arrêterait alors de croître lorsque la couche supérieure s'est suffisamment développée pour isoler la couche interne du milieu extérieur.

Pour déterminer la validité de ces hypothèses et pour une meilleure compréhension des mécanismes de formation de la couche, il est nécessaire d'effectuer d'autres d'expériences étudiant la cinétique de formation de la couche. Elles seront décrites dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5

CINÉTIQUE DE LA FORMATION DE LA COUCHE

Dans le chapitre précédent, l'influence du polissage de l'électrode d'alliage d'aluminium sur les modifications de surface a été étudiée lors d'immersion pendant 21 jours dans de l'eau de mer additionnée de sédiments de marais salants. D'après les résultats électrochimiques (Figure 5-1), une phase de transition de 4 jours était observée entre le 7ème et le 11ème jour d'immersion. Cette phase a pour caractéristique une diminution du potentiel libre (OCP) et une augmentation du courant de corrosion, estimé par la détermination de la résistance de polarisation (R_P). La caractérisation de l'état de surface obtenu était effectuée après les 21 jours d'immersion soit plusieurs jours après cette phase de transition.

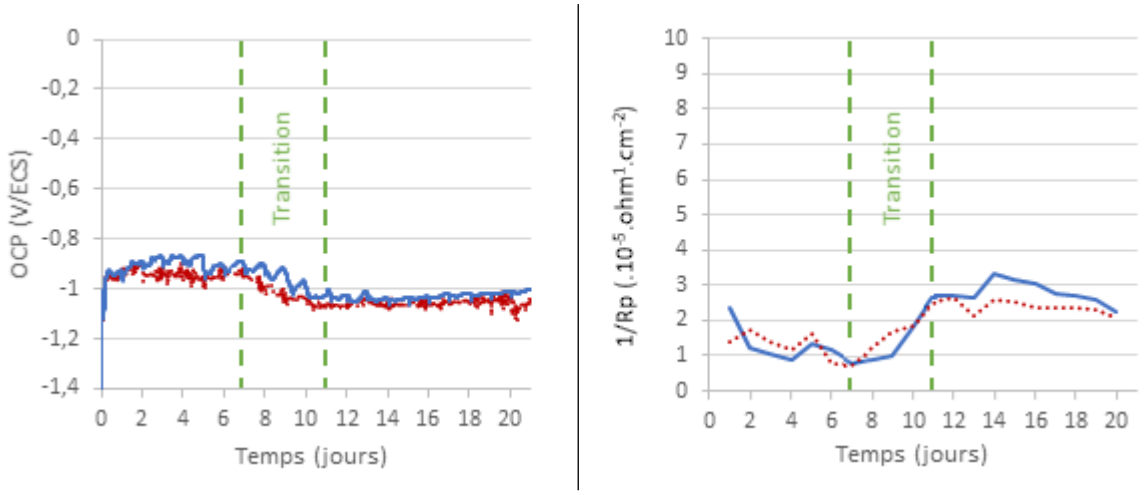


Figure 5-1 : Evolution de l'OCP et 1/R_P pendant les 21 jours d'immersion d'une électrode Al-Mg polissage 240 (temps de stockage de 24h, voir chapitre 4).

Pour comprendre comment la couche se forme, il est intéressant d'étudier l'état de surface avant et pendant cette phase de transition. Pour mener cette étude, les expériences sont effectuées en utilisant le système expérimental classique (chapitre 2), ainsi qu'une électrode en alliage d'aluminium polie au papier abrasif grain 240. Après un temps d'immersion défini, l'électrode est retirée du réacteur pour observer les modifications de l'état de surface. Les divers temps d'immersion choisis ont pour but d'étudier la genèse de la couche. Les expériences sont effectuées en duplicat.
Le potentiel libre (OCP) est suivi pendant les expériences. A la fin, une mesure de l'inverse de la résistance de polarisation (1/R_P) et d'impédance (EIS) sont effectuées. L'électrode est ensuite observée en surface et en coupe par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour chaque expérience, une fiche récapitulative des résultats électrochimiques avec une photo de l'électrode après immersion est disponible en annexe.
Les expériences sont réalisées pour étudier les modifications de surface des électrodes d'alliage d'aluminium avant et pendant la phase de transition. Quelques essais sont également effectués après la phase de transition, pour pouvoir comparer ces résultats avec les résultats du chapitre précédent.

I) Modifications de surface avant la phase de transition

Pour étudier les modifications de surface avant la phase de transition, les temps d'immersion sont de 1, 2, 3, 4 et 5 jours. Les fiches de résultats pour chaque jour d'immersion sont disponibles dans l'annexe 2. Après avoir été polies au grain 240, les électrodes d'alliage d'aluminium sont stockées 24h à l'air libre.

1) Photographies des électrodes d'alliage d'aluminium après immersion

En condition biotique, on distingue deux types de modification de surface :
- Une couche noire et homogène formée sur toute la surface de l'électrode pour les immersions de 1, 2 et 5 jours (Figure 5-2). Les raies causées par le polissage initial restent visibles, ce qui tend à montrer que l'épaisseur de la couche est très faible.
- Une couche noire répartie seulement sur certaines zones de la surface, visible pour les immersions de 3 et 4 jours (Figure 5-3). Le reste de l'alliage d'aluminium n'a cependant pas subi de corrosion.

Dans le cas présent, la formation d'une couche homogène ou hétérogène ne parait pas liée à la durée d'immersion.



Figure 5-2 : Modification de surface homogène observée sur une électrode immergée pendant 2 jours en condition biotique.



Figure 5-3 : Modification de surface hétérogène observée sur une électrode immergée pendant 3 jours en condition biotique.

En condition abiotique, la surface des électrodes d'alliage d'aluminium semble similaire quel que soit le temps d'immersion (Figure 5-4 et Figure 5-5). La modification de la surface correspond à des dépôts noirs parsemés sur l'ensemble de l'électrode. Sans microorganisme actif, l'ensemble de la surface semble avoir subi une modification moins prononcée qu'en condition biotique.



Figure 5-4 : Modification de la surface d'une électrode immergée pendant 4 jours en condition abiotique.



Figure 5-5 : Modification de la surface d'une électrode immergée pendant 5 jours en condition abiotique.

2) Evolution de l'OCP au cours de l'immersion

Pendant l'immersion en condition biotique, on distingue deux évolutions de l'OCP différentes pour les 24 premières heures d'immersion (Figure 5-6) :
- L'OCP augmente rapidement après le début de l'expérience, d'environ -1,4 V/ECS à -1,0 V/ECS, puis se stabilise avant 10h d'immersion. Cette évolution, observée pour les immersions de 1, 2 et 5 jours, est similaire à l'évolution de l'OCP décrite au chapitre 4.
- L'OCP diminue de -1,2 V/ECS en début d'expérience à -1,4 V/ECS après une heure, puis augmente lentement pour atteindre -1 V/ECS après 20h d'immersion. Cette évolution est observée pour 3 et 4 jours d'immersion.
Ces deux évolutions différentes de l'OCP correspondent aux deux états de surfaces observés dans la partie précédente. L'évolution de l'OCP pour 1,2 et 5 jours est associée à la modification homogène de la surface, celle pour 3 et 4 jours associée à la modification hétérogène.

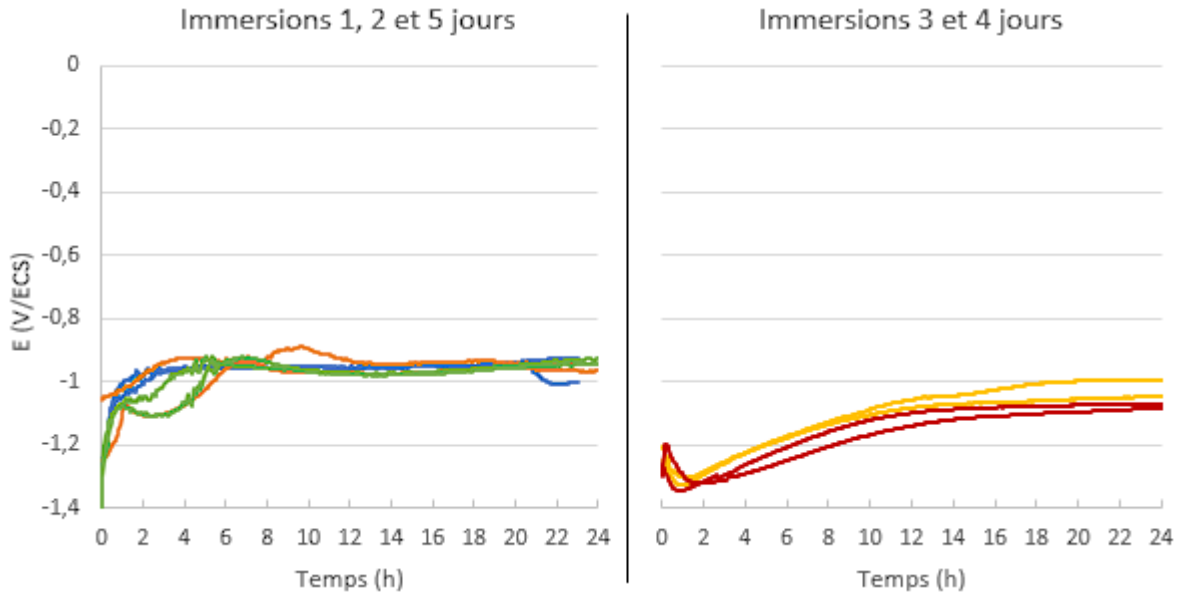


Figure 5-6 : Evolution de l'OCP sur les 24 premières heures des expériences en condition biotique pour les immersions de 1 (bleu), 2 (orange) et 5 (vert) jours sur le graphique de gauche, ainsi que 3 (jaune) et 4 (rouge) jours sur le graphique à droite.

Après 24h d'immersion, pour les expériences de 2 à 5 jours, l'OCP reste stable entre -0,9 et -1,0 V/ECS (voir annexe 2), indiquant que la phase de transition n'a pas encore été atteinte.

En condition abiotique, il est également possible d'observer deux types d'évolution d'OCP, pour les 24 premières heures d'immersion (Figure 5-7) :
- L'OCP stagne vers -1,2 V/ECS en début d'immersion. Après un certain temps, l'OCP augmente rapidement jusqu'à -0,8 V/ECS, puis diminue et se stabilise vers -1,0 V/OCP avant les 24h d'immersion.
- L'OCP est autour de -1,4 V/ECS en début d'immersion, augmente rapidement et se stabilise à -1,0 V/ECS, en moins de 2h.

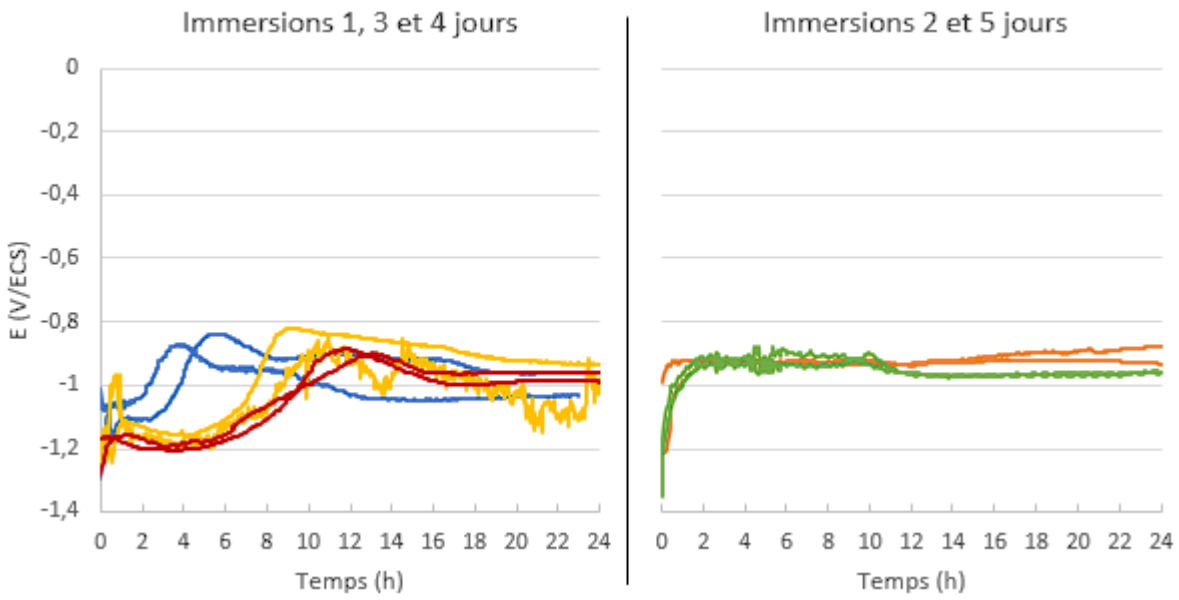


Figure 5-7 : Evolution de l'OCP sur les 24 premières heures de l'expérience en condition abiotique pour les immersions de 1 (bleu), 3 (jaune) et 4 (rouge) jours sur le graphique de gauche, ainsi que 2 (orange) et 5 (vert) jours sur le graphique à droite.

En condition abiotique, il n'est pas possible d'établir un lien entre une évolution type de l'OCP et une observation macroscopique.

3) Evaluation de la vitesse de corrosion ($1/R_P$)

Le calcul des inverses de résistance de polarisation après immersion permet d'évaluer la vitesse de corrosion. Les résultats sont similaires pour les expériences en condition biotique et abiotique (Figure 5-8). Pour les deux conditions, les valeurs de $1/R_p$ sont en dessous de 1. 10^{-5} $ohm^{-1}.cm^{-2}$ au premier jour et diminuent pour atteindre 5.10^{-5} $ohm^{-1}.cm^{-2}$ au 5ème jour.
Notons que pour deux expériences (duplicats 2eme jour abiotique et biotique) $1/R_p$ présente une valeur élevée, au-dessus de 2.10^{-5} $ohm^{-1}.cm^{-2}$.

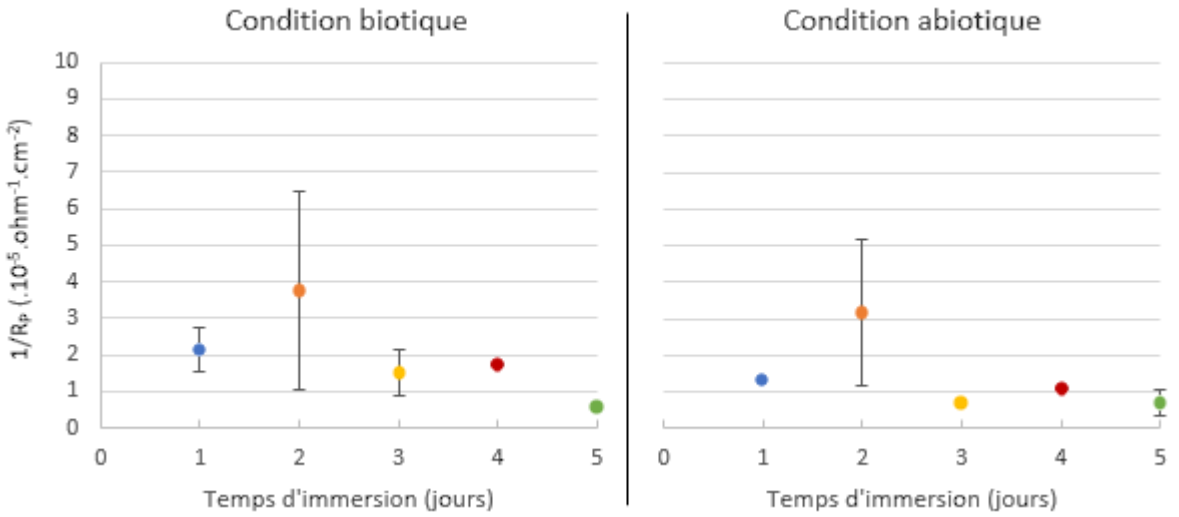


Figure 5-8 : Moyenne des 1/Rp pour chaque expérience en fin d'immersion, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat.

En ignorant la valeur élevée observée pour les duplicats au 2ème jour, les faibles valeurs de $1/R_p$ et leur tendance à diminuer corrobore les résultats observés en condition biotique et abiotique dans le chapitre précédent. La durée d'immersion n'est pas assez importante pour atteindre la phase de transition. Si la phase de transition en condition biotique avait été atteinte, une augmentation de $1/R_P$ aurait été mesurée.

4) Mesure d'impédance en fin d'immersion

L'impédance a été mesurée à la fin de chaque expérience, avant de retirer l'échantillon du milieu, permettant de déterminer les phénomènes interfaciaux se déroulant à la surface des électrodes.
En condition biotique, le diagramme de Nyquist permet de distinguer deux phénomènes caractérisés par leur constante de temps (Figure 5-9).

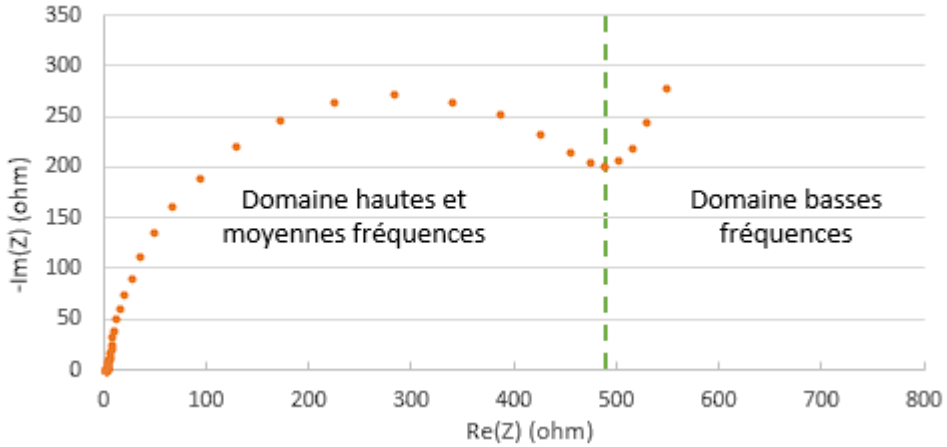


Figure 5-9 : Représentation de Nyquist des données d'impédance obtenues avec l'expérience de 1 jour d'immersion en condition biotique.

Le demi-cercle observé à hautes-moyennes fréquences peut être associé au transfert de charge, modélisé par le circuit équivalent de la Figure 5-10. Il s'agit d'une résistance de transfert de charge R_{TC} associée à un CPE caractéristique de la double couche électrochimique en série avec la résistance de l'électrolyte R_E.

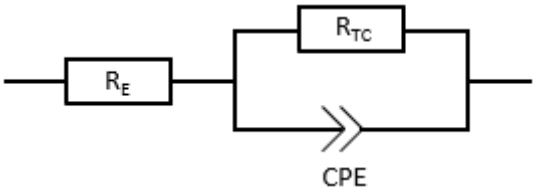


Figure 5-10 : Circuit équivalent correspondant à la constante de temps à moyennes-hautes fréquences.

Le phénomène mis en évidence dans le domaine des basses fréquences diffère suivant les temps d'immersion :
- Pour 1 et 2 jours d'immersion, la présence d'une droite avec une pente proche de 1 traduit un phénomène de diffusion.

- Pour des temps d'immersion plus longs, la droite est remplacée par un début de 2ème demi-cercle, cependant les données sont insuffisantes, trop peu de points, pour réaliser une modélisation correcte et obtenir des valeurs exploitables. La présence de ce début de demi-cercle pourrait être associée à l'existence d'une couche en formation à la surface de l'électrode, qui se modéliserait par un CPE en parallèle avec une résistance.

En condition abiotique, on retrouve le phénomène en hautes fréquences associé aux transferts de charge modélisé par le circuit équivalent Figure 5-10. Le phénomène moyennes-basses fréquences, caractérisé par une droite dont la pente est proche de 1, semble être associé à de la diffusion pour les immersions de 1, 2 et 4 jours. Pour les immersions de 3 et 5 jours, aucun phénomène en moyennes-basses fréquences n'est observable.

Pour aller plus loin dans le traitement des données et comparer les résultats biotiques et abiotiques, seul le phénomène observé à moyennes-hautes fréquences, correspondant aux réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface de l'électrode, sera modélisé. Les phénomènes présents en basses fréquences ne sont pas pris en compte car trop peu de points sont disponibles pour réaliser une modélisation correcte. On suppose que ces phénomènes correspondent soit à la diffusion, soit à la présence d'une couche en formation à la surface.

Le paramètre α du CPE, lié principalement à l'hétérogénéité de la surface (Katayama and Kuroda, 2013), est toujours proche de 1. Le CPE a donc un comportement proche d'un condensateur parfait. Cependant α n'est jamais égal à 1, ainsi le paramètre Q du CPE ne correspond pas à une capacité. Pour obtenir une capacité équivalente C_{eq}, il est nécessaire la calculer à partir de la valeur du paramètre Q selon la formule suivante :

$$C_{eq} = \frac{(QR_{TC})^{-\alpha}}{R_{TC}}$$

Ainsi, pour comparer les résultats, on va s'intéresser en particulier à l'évolution de la résistance R_{TC} et la capacité équivalente C_{eq} du CPE en condition biotique et abiotique (Figure 5-11). La résistance de la solution est négligeable, souvent en-dessous de 1 ohm.

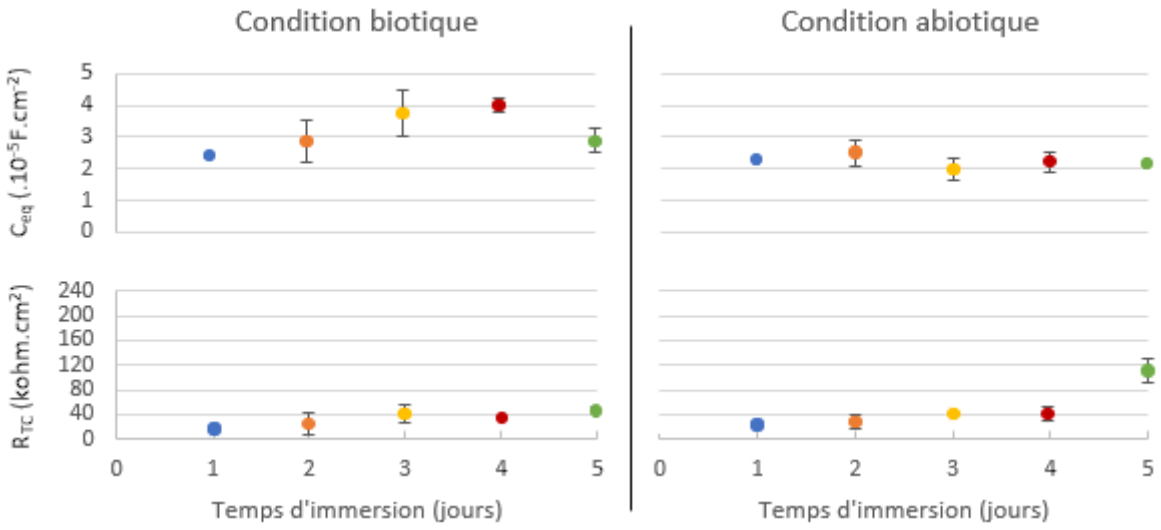


Figure 5-11 : Moyenne de C_{eq} et R_{TC} pour chaque expérience en fin d'immersion, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse pour chaque duplicat.

On remarque qu'en condition biotique, la résistance augmente légèrement, corroborant les résultats obtenus avec $1/R_P$ dans la partie précédente. Les valeurs des capacités équivalentes C_{eq} sont de l'ordre de grandeur des valeurs attendues pour une double couche (10 – 100 µF.cm^{-2}). En fin d'expérience, la capacité équivalente de la double couche a tendance à diminuer. Cette évolution indique qu'il y a moins de charges présentes à l'interface en fin d'expérience, ce qui est probablement la conséquence de la formation de la couche (Gao et al., 2021).

En condition abiotique, l'évolution est différente. La résistance est en moyenne un peu plus élevée qu'en condition biotique et stagne autour de 40 kohm.cm^2 jusqu'au 5ème jour avec un pic à 120 kohm.cm^2. Contrairement aux résultats en condition biotique, la capacité équivalente reste stable pendant les 5 jours d'immersion.

5) Observation MEB et caractérisation EDX

La couche développée en milieu biotique a déjà été étudiée dans les chapitres précédents. L'analyse EDX a permis de déterminer sa composition élémentaire, avec principalement de l'oxygène, de l'aluminium, du magnésium et du silicium. D'après ces analyses, le silicium semble être un bon indicateur de la présence de la couche. En effet, c'est le seul élément qui ne soit pas détecté en surface en absence de couche, hormis dans les inclusions de type Mg-Al-Si.

Après un jour d'immersion en condition biotique, les observations MEB en coupe et les analyses EDX mettent en évidence que la surface est recouverte d'une couche d'oxyde (Figure 5-12, présence uniforme d'oxygène). A proximité de certaines inclusions composées de fer, manganèse et parfois silicium, la couche d'oxyde est enrichie en oxygène et silicium, telle que la zone entourée en vert sur la Figure 5-12. En condition abiotique, seule la couche d'oxyde est observée, sans accumulation de silicium même au voisinage des inclusions.

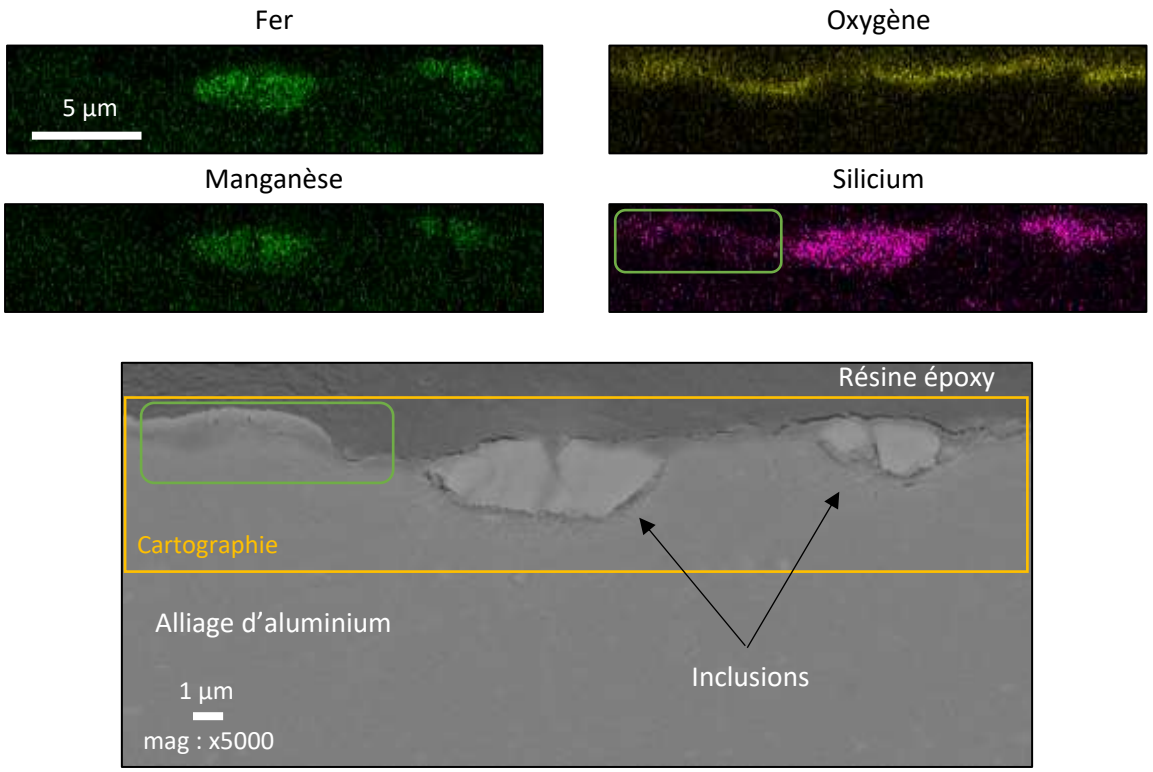


Figure 5-12 : Observation MEB en coupe et cartographie élémentaire par EDX après 1 jour d'immersion en condition biotique au voisinage d'une inclusion. Une couche en formation contenant du silicium est entourée en vert.

Après 3 jours d'immersion en condition biotique, on observe que la couche, caractérisée par la présence de silicium, s'est développée préférentiellement dans les creux de la surface (Figure 5-13). Un tel développement n'a pas été observé en condition abiotique. Ce développement peut être relié à la colonisation des creux par les microorganismes, tel que suggéré au chapitre 4. Au niveau de ces creux, l'activité microbienne, catalyse de la réduction de l'oxygène, provoquerait les phénomènes de dissolution et précipitation à l'origine de la formation de la couche.

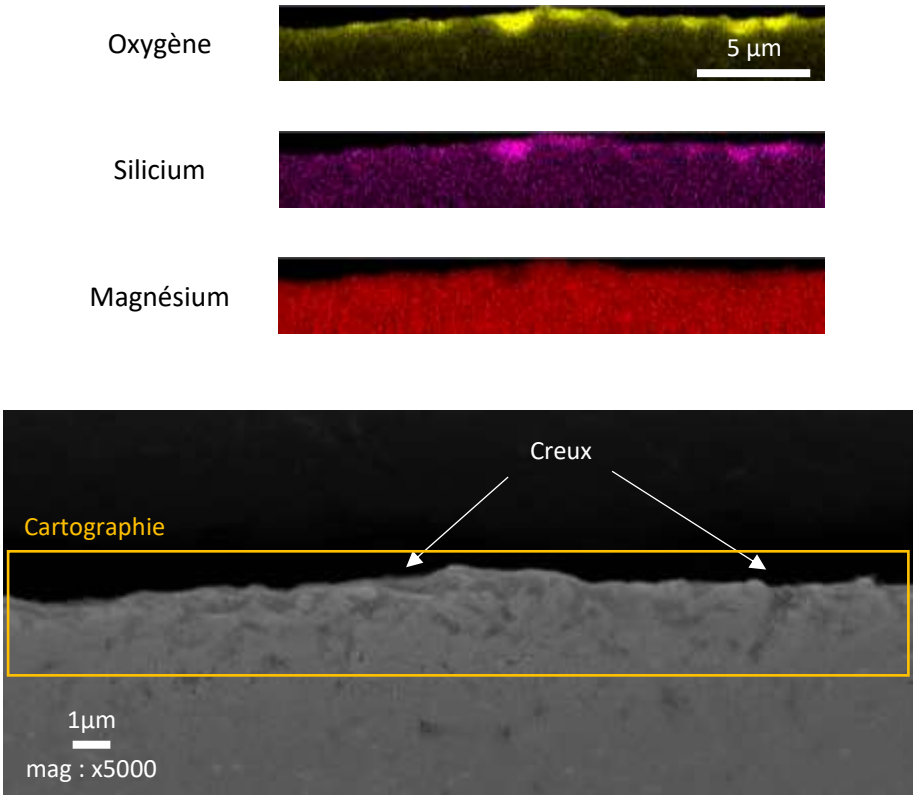


Figure 5-13 : Observation MEB en coupe et cartographie élémentaire par EDX de la zone encadrée, après 3 jours d'immersion en condition biotique.

Par ailleurs, on observe également en condition biotique que la couche autour des inclusions, déjà observée après 1 jour d'immersion, a continué à se développer pendant les 3 jours d'immersion (Figure 5-14). Ce développement autour des inclusions est également observé, dans une moindre mesure, en condition abiotique. L'effet des microorganismes sur les modifications de surface s'ajoute à l'effet connu des inclusions, qui sont le siège des réactions cathodiques de par leur potentiel plus élevé que la matrice. On peut alors en conclure que les microorganismes ont une influence sur la cinétique de la formation de la couche.

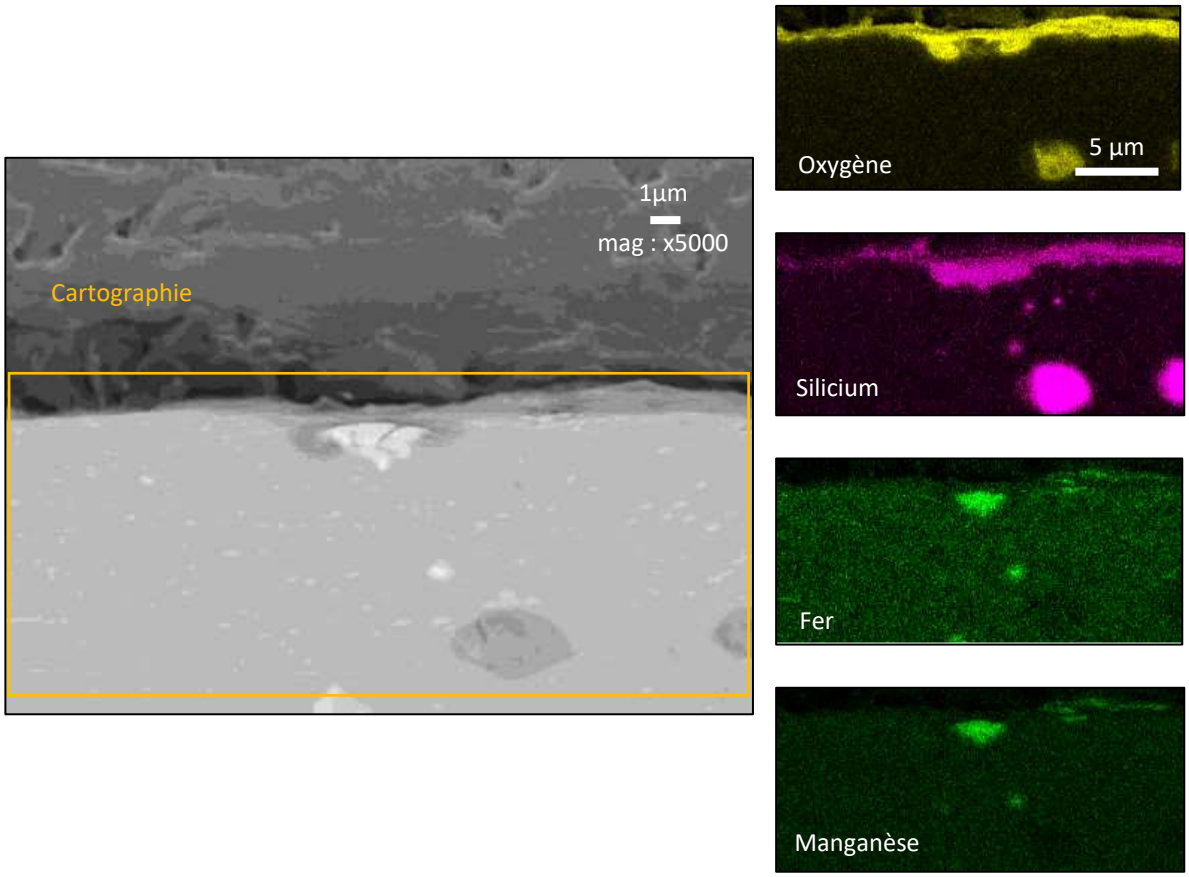


Figure 5-14 : Observation MEB en coupe et cartographie élémentaire par EDX autour d'une inclusion fer-manganèse, après 3 jours d'immersion en condition biotique.

Après 5 jours, la couche est également présente autour de nombreuses inclusions en conditions biotique et abiotique. Cependant le développement de la couche dans certains creux n'est observé qu'en condition biotique.

6) Discussion

L'observation macroscopique des électrodes a permis de mettre en évidence deux types d'état de surface en condition biotique : une modification homogène de la surface et une modification hétérogène. Il est possible de relier une évolution de l'OCP caractéristique à un type d'état de surface. Ce problème de reproductibilité aurait pu être lié à l'activité microbienne des sédiments de marais salants. Or en condition abiotique, deux types d'évolutions de l'OCP ont également été observés, sans pouvoir distinguer macroscopiquement deux états de surface. Par conséquent, la cause du manque de reproductibilité des résultats doit être recherchée ailleurs, en particulier dans la préparation des surfaces avant immersion.

En outre, la préparation de surface consiste en un polissage grossier effectué au grain 240 ne permettant pas un contrôle rigoureux de l'état de la surface exposée. Juste après le polissage, cette surface est très réactive car la couche de passivation qui protégeait l'alliage d'aluminium n'est plus présente. Les défauts de la surface alors révélés par le polissage auront un impact plus significatif lors de l'immersion.

Pour corriger ce problème qui pourrait être la source du manque de reproductibilité, un paramètre jusqu'ici négligé sera pris en compte pour la suite de l'étude : le temps de stockage des électrodes entre le polissage et l'immersion. Une première couche de passivation se forme spontanément à la surface de l'électrode immédiatement après le polissage. Cette couche de quelques nanomètres d'épaisseur se stabilise rapidement, puis une seconde couche se forme (voir chapitre 1). Cette dernière nécessite beaucoup plus de temps pour se stabiliser et son épaisseur croît sur plusieurs mois. Dans cette partie, les électrodes ont été immergées 24h après le polissage. On peut donc supposer que ce temps de stockage n'est pas suffisant pour assurer la formation d'un film passif suffisamment protecteur.
Ce manque de reproductibilité complique l'interprétation des résultats mais ce lot d'expériences permet de conclure sur plusieurs points.
Les observations au MEB amènent à comprendre dans quelles zones la couche commence à se former. En condition biotique, la couche est observable dès les premiers jours d'immersion et se forme principalement autour des inclusions, mais également dans des creux de la surface. Dans ces creux, la couche est induite par les microorganismes, ce qui confirme les conclusions du chapitre précédent sur le fait que les creux sont des zones favorables au développement microbien. Les microorganismes adhérés peuvent catalyser la réduction de l'oxygène entrainant l'augmentation locale du pH qui dissout la couche de passivation. Les ions aluminium libérés pourront alors précipiter avec les éléments constitutifs du milieu dans un environnement basique favorable à la formation de la couche.
Les résultats d'impédance en condition biotique permettent de supposer qu'une couche s'est suffisamment développée, à partir de 3 jours d'immersion, pour qu'un phénomène en basses fréquences soit observé. Les résultats d'impédance en condition abiotique montrent seulement un phénomène de diffusion en basses fréquences. Ce phénomène, également présent pour les deux premiers jours en condition biotique, est causé par la diffusion des réactifs et produits des réactions électrochimiques qui ont lieu sur une surface très réactive.
En condition biotique, la variation de la valeur de la capacité équivalente C_{eq} du CPE indique que l'interface évolue. Une couche est probablement en formation d'après la diminution de C_{eq} après 5 jours d'immersion. En condition abiotique, C_{eq} reste constant traduisant une évolution limitée de l'interface.

Suite à ce premier lot d'expériences et au problème de reproductibilité, le temps de stockage entre le polissage et l'immersion a été augmenté pour les expériences suivantes. L'objectif est de favoriser le développement d'un film passif plus mature pour obtenir des états de surface initiaux plus reproductibles.

II) Etude de la phase de transition – premier essai

Pour ce lot d'expériences, le temps de stockage après le polissage est de 1 mois. Ce temps de stockage permet à la couche de passivation secondaire de se former et se stabiliser. Les électrodes sont stockées dans un endroit sec, à température ambiante. Le but de ces essais est d'étudier les modifications de surface de l'alliage d'aluminium pendant la phase de transition. Cette phase se produisant entre 7 et 11 jours (Figure 5-1), les temps d'immersion sont de 5, 10 et 21 jours. Les immersions à 5 et 21 jours permettent une comparaison avec les résultats précédents, obtenus avec un temps de stockage plus court entre le polissage et l'immersion. Les fiches de résultats pour chaque jour d'immersion sont disponibles dans l'annexe 3.

1) Photographie des électrodes d'alliage d'aluminium après immersion

Après immersion en condition biotique, les différences visuelles sont peu prononcées mais on peut toujours distinguer deux types de modification de surface, indépendamment du temps d'immersion :
- Les électrodes immergées 5 et 10 jours sont recouvertes d'une couche noire et la modification de surface est uniforme sur l'ensemble de l'électrode (Figure 5-15).
- Les électrodes immergées 21 jours ont une surface en partie recouverte d'une couche noire, cependant certaines zones ne sont pas homogènes. Par exemple sur la Figure 5-16, la moitié supérieure de l'électrode présente une surface dont la distribution de la couche est peu dense, alors que la moitié inférieure de l'électrode présente une couche noire uniforme.

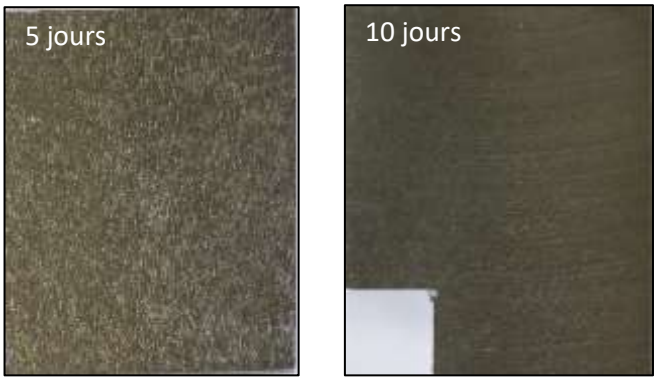


Figure 5-15 : Modifications de surface homogènes observée sur des électrodes immergées pendant 5 et 10 jours en condition biotique



Figure 5-16 : Modification de surface hétérogène d'une électrode immergée pendant 21 jours en condition biotique

En condition abiotique et pour tous les temps d'immersion, la surface des électrodes présente désormais une coloration irisée, caractéristique de l'oxydation de l'aluminium (Figure 5-17). Une coloration similaire a déjà été observée au microscope optique lors d'autres expériences consistant à imposer un potentiel anodique élevé à l'électrode, provoquant ainsi des piqûres (Figure 5-18).

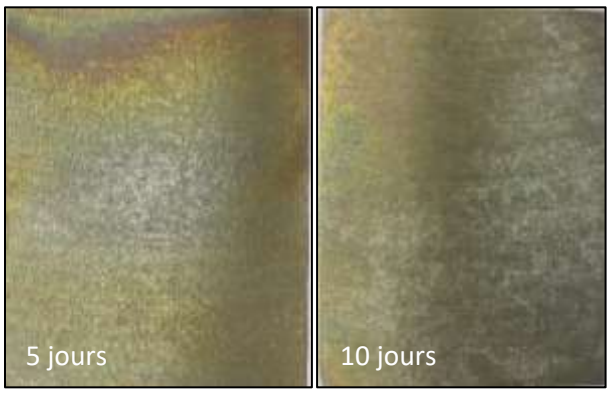


Figure 5-17 : Modifications de surface d'une électrode immergée pendant 5 et 10 jours en condition abiotique.

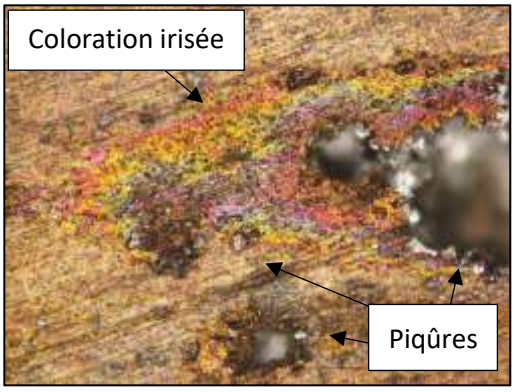


Figure 5-18 : Observation au microscope optique (grossissement x100) autour de piqûres provoquées par l'application d'un potentiel anodique élevé.

Dans le cas présent, il est possible que cette oxydation soit causée par la différence de potentiel entre des zones où la couche de passivation s'est bien formée et d'autre zones où la couche de passivation n'est pas encore stable.

2) Evolution de l'OCP au cours de l'immersion

En condition biotique, les OCP ont tous une évolution similaire, excepté pour un duplicat de l'expérience à 5 jours d'immersion et un duplicat à 21 jours d'immersion (Figure 5-19).
A l'exception de ces deux expériences, l'OCP augmente rapidement en début d'immersion de -1,4 V/ECS à -1 V/ECS, puis stagne pendant environ 2 jours. L'OCP diminue alors légèrement et se stabilise après environ 4 jours. La phase de transition se produit entre 2 et 4 jours, plus rapidement que pour les expériences avec 1 jour de stockage.

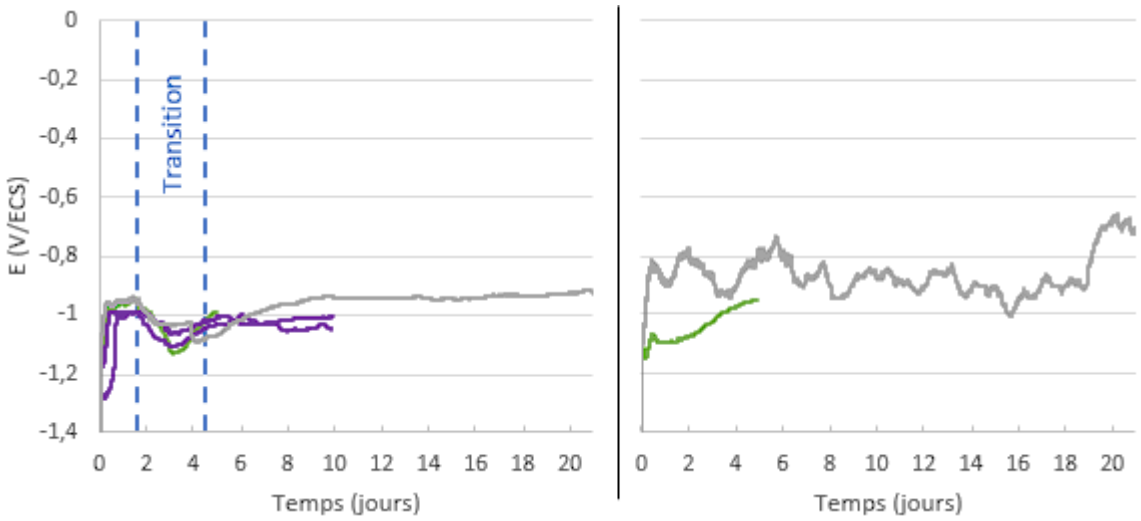


Figure 5-19 : Evolution de l'OCP en condition biotique, pour les immersions de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris). Pour plus de clarté, les duplicats dont l'OCP évolue différemment sont rassemblés sur le graphique de droite.

En condition abiotique, toutes les expériences ont la même évolution (Figure 5-20). Les OCP évoluent rapidement de -1,2 V/ECS vers un pic à -0,8 V/ECS en moins de 24h. Après ce pic, l'OCP diminue pour atteindre -0,9 V/ECS et pour les expériences de 21 jours, l'OCP varie très lentement jusqu'à -0,8 V/ECS. L'évolution de l'OCP en condition abiotique est plus reproductible après un temps de repos de 1 mois.

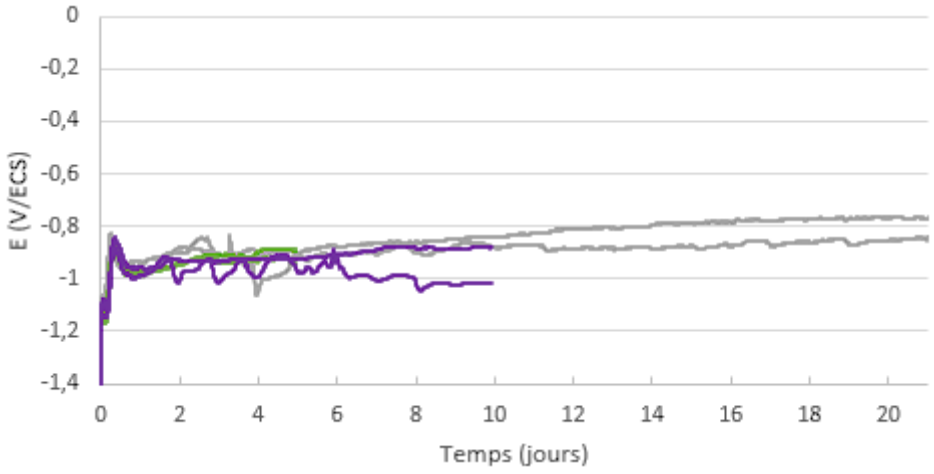


Figure 5-20 : Evolution de l'OCP en condition abiotique, pour les immersions de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris) jours.

3) Evaluation de la vitesse de corrosion ($1/R_P$)

L'inverse de la résistance de polarisation a été déterminée à la fin du temps d'immersion, en condition biotique et abiotique (Figure 5-21). En condition biotique, $1/R_P$ évolue faiblement au cours du temps, de 1.10^{-5} $ohm^{-1}.cm^{-2}$ pour 5 jours d'immersion à environ $0,5.10^{-5}$ $ohm^{-1}.cm^{-2}$ pour 21 jours. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues dans le chapitre précédent, visibles sur la Figure 5-1, où le $1/R_P$ augmente lors de la phase de transition qui a lieu du 7ème au 11ème jour d'immersion. Dans le cas présent, on suppose que le temps de stockage de l'électrode après polissage a avancé la phase de transition qui débute au 2ème jour d'immersion et se termine au 4ème jour. Dans ce cas, le $1/R_P$ n'a pas été mesuré en cours d'expérience. En supposant qu'il évolue de la même manière qu'observée au chapitre 4, on peut émettre l'hypothèse qu'il augmente au 2ème jour d'immersion, avant de commencer à diminuer après le 4ème jour. Ainsi la valeur mesurée au terme des 5 jours d'immersion, puis la tendance à la diminution mesurée pour 10 et 21 jours sont cohérentes.
En condition abiotique, le $1/R_P$ est plus bas qu'en condition biotique pour 5 et 10 jours d'immersion mais il stagne. Pour 21 jour d'immersion, les valeurs de $1/R_P$ en condition biotique et abiotique sont proches.

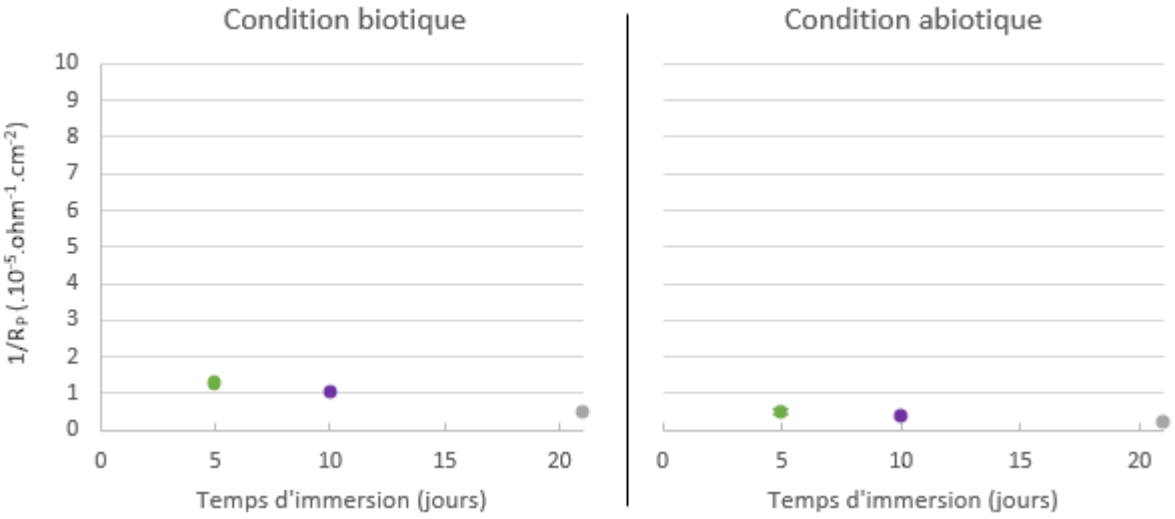


Figure 5-21 : Moyenne des 1/RP pour chaque expérience en fin d'immersion de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris) jours, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat

4) Mesure d'impédance en fin d'expérience

Les diagrammes de Nyquist obtenus par EIS ont tous une allure similaire. Deux constantes de temps sont définies avec un demi-cercle en hautes-moyennes fréquences et un phénomène en basses fréquences qu'il n'est pas possible d'identifier. En effet, il n'y a pas assez de points en basses fréquences pour conclure sur la nature du phénomène défini par cette constante de temps. Les résultats obtenus par EIS sont donc traités, comme dans la partie précédente, avec le modèle équivalent de la Figure 5-10 qui prend en compte uniquement la constante de temps présente à moyennes-hautes fréquences. L'évolution de la résistance au transfert de charges R_{TC} et la capacité équivalente C_{eq} du CPE sont donc comparées (Figure 5-22).

L'évolution de la résistance pour les deux conditions est similaire avec une résistance autour de 80 kohm.cm^2 jusqu'à 10 jours d'immersion puis une augmentation autour de 200 kohm.cm^2 pour une immersion pendant 21 jours.
La capacité équivalente C_{eq} évolue dans le sens inverse à la résistance R_{TC}. En condition biotique, C_{eq} est d'environ 4.10^{-5} F.cm^{-2} jusqu'à 10 jours d'immersion puis diminue à 3.10^{-5} F.cm^{-2} à 21 jours d'immersion. En condition abiotique, C_{eq} est d'environ $2{,}5.10^{-5}$ F.cm^{-2} jusqu'à 10 jours d'immersion puis diminue à 2.10^{-5} F.cm^{-2} à 21 jours d'immersion. La capacité équivalente est donc un peu plus importante en condition biotique signifiant qu'il y a plus de charges à l'interface. Cependant la diminution de C_{eq} dans les deux conditions pour 21 jours indique qu'une couche isolante est en formation.

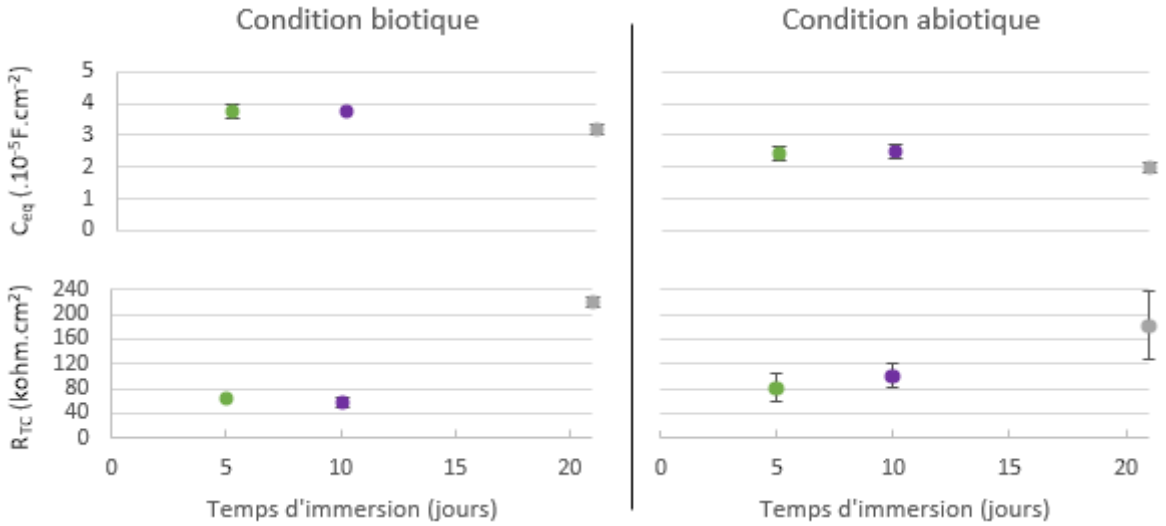


Figure 5-22 : Moyenne de C_{eq} et R_{TC} pour chaque expérience en fin d'immersion de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris) jours, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat.

5) Observation MEB/FIB et caractérisation EDX

Après immersion, des observations MEB et caractérisation par EDX des électrodes d'alliage d'aluminium ont été effectuées en surface. Des observations en coupe sont également réalisées en effectuant un micro-usinage de la surface de l'électrode par FIB (Focused Ion Beam). L'observation en coupe par MEB en utilisant le FIB est effectuée sur une zone restreinte, le long d'une tranche d'environ 20 à 30 µm pour une profondeur de 10 µm. La zone choisie pour l'observation est sélectionnée dans une région où la couche s'est correctement développée car l'intérêt de cette étude est de déterminer la structure de la couche formée après un certain temps d'immersion. La détection des électrons rétrodiffusés permet de mettre en évidence la couche par sa différence de composition par rapport à celle de l'alliage d'aluminium. Lorsque la zone d'observation est choisie, un dépôt de platine est effectué par CVD pour préserver la tranche lors du micro-usinage.

L'observation en surface d'un échantillon immergé 5 jours en condition biotique (Figure 5-23) indique que l'ensemble de la surface est recouvert d'une couche car il n'y a pas d'alliage d'aluminium apparent. La surface de la couche n'est cependant pas homogène. En effet, une grande partie de la couche présente une surface lisse mais certaines zones laissent apparaitre des structures en forme d'amas d'aiguilles. Sur l'image de l'amas avec un grossissement x10000, il semble que lorsque l'amas d'aiguilles se densifie celui-ci forme la surface lisse, comme on peut le voir sur le bas de cette image.

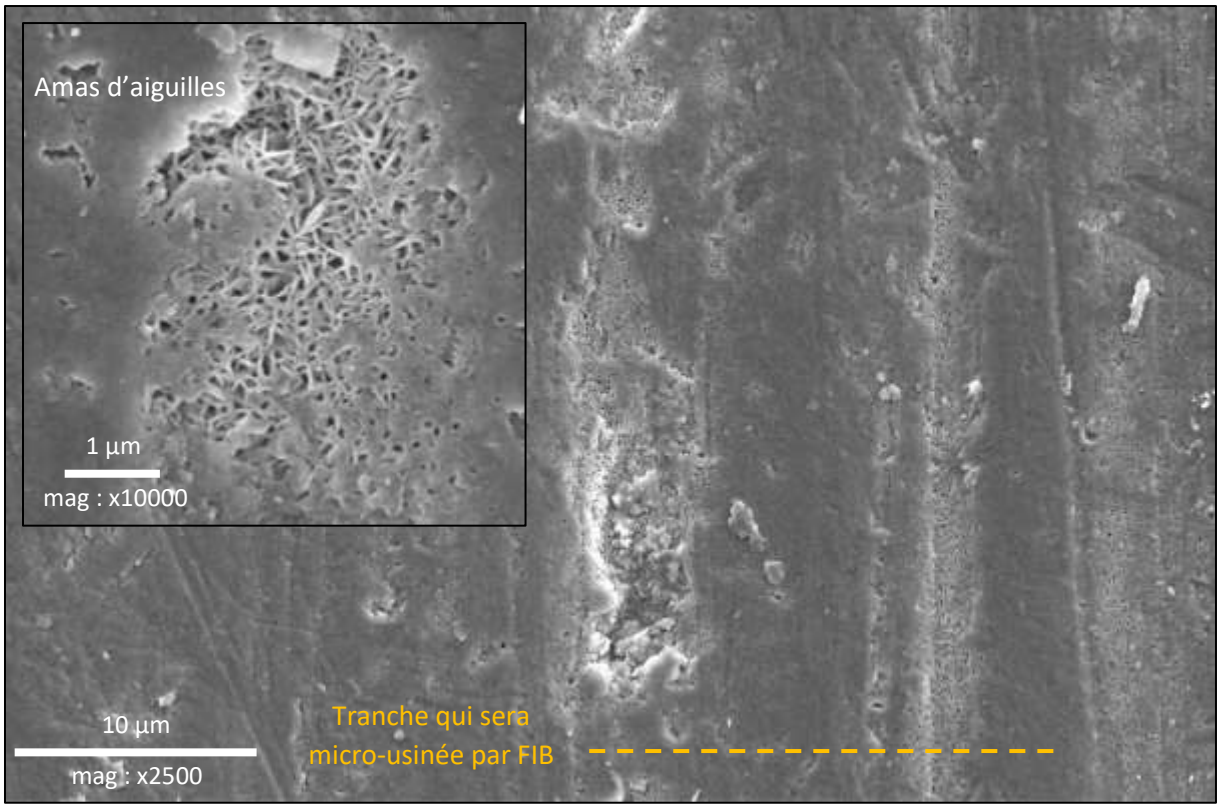


Figure 5-23 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 5 jours en condition biotique, avec un zoom sur une structure en amas d'aguilles. La tranche qui sera micro-usinée par FIB correspond à la ligne jaune.

La tranche délimitée par les pointillés sur la Figure 5-23 a été micro-usinée par FIB pour obtenir une vue en coupe de l'échantillon (Figure 5-24). La vue en coupe permet de révéler la structure d'une couche d'une épaisseur moyenne de 611 ± 77 nm. On remarque que cette couche est constituée de deux parties : une couche interne dense en contact avec l'alliage d'aluminium et une couche externe poreuse présente à la surface. Cette structure de double couche est identique à la structure de la couche décrite dans la publication du chapitre 3 qui correspondait à un temps d'immersion plus long (Chapitre 3, publication Figure 18).

La zone agrandie de la Figure 5-24 correspond à une zone où l'amas d'aiguilles était visible avant le micro-usinage par le FIB (Figure 5-23). Par ailleurs, il est à noter que les amas d'aiguilles sont présents sur toute la longueur de la tranche analysée (Figure 5-24) même sur les zones où ces amas n'étaient pas visibles en surface (Figure 5-23).

On peut en déduire que, dans ces zones, les amas sont cachés par une surface lisse qui correspond à la densification de l'enchevêtrement d'aiguilles. La zone où la couche est lisse et les zones où la structure en amas d'aiguilles est visible correspondent donc à une même couche à différentes étapes de développement. Lorsque cet amas est suffisamment développé, l'extrême surface de la couche est une surface plane et homogène qui isole l'amas d'aiguilles du milieu extérieur.

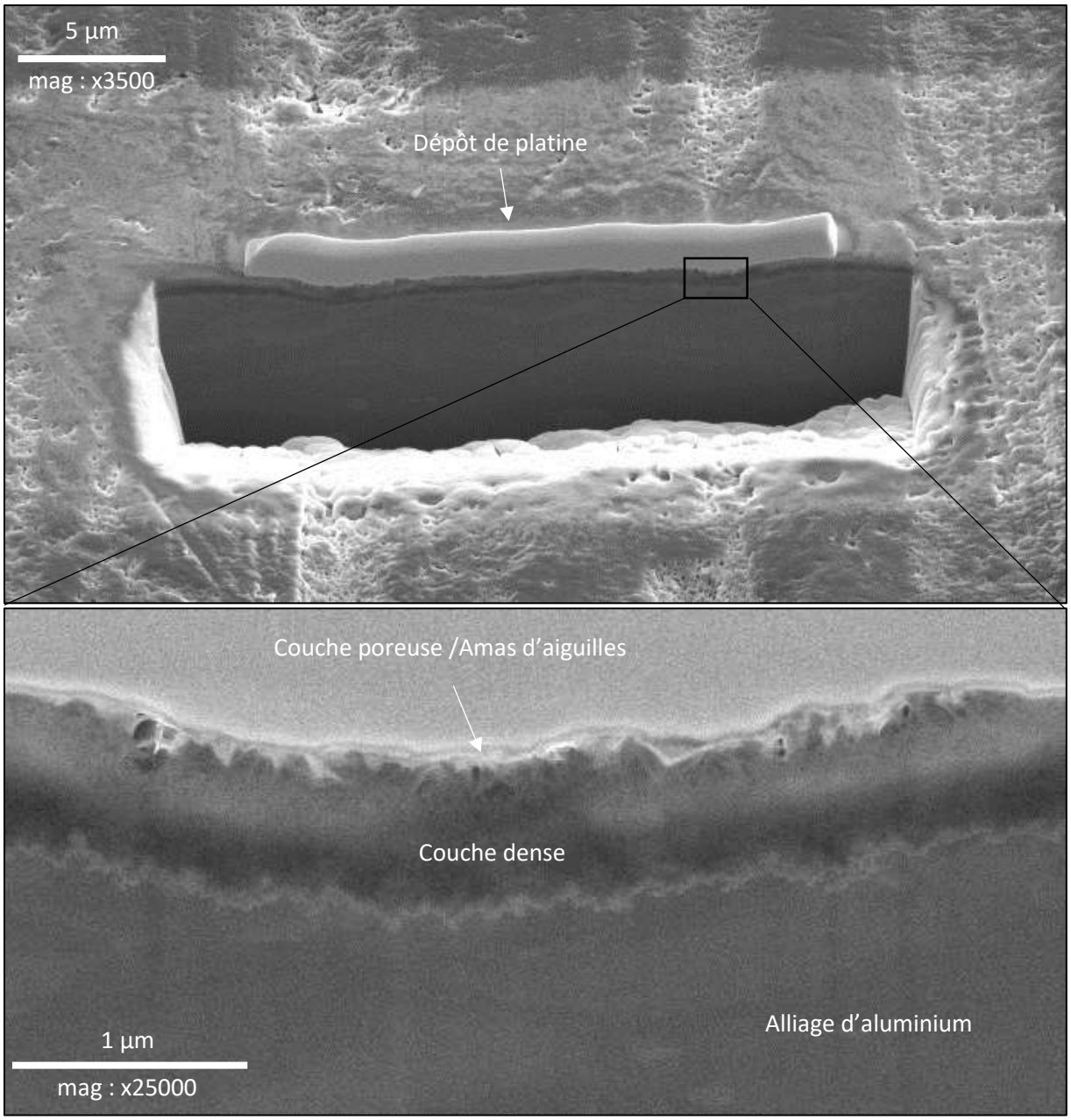


Figure 5-24 : Observation MEB en vue inclinée de la tranche de l'électrode d'alliage d'aluminium immergée 5 jours en condition biotique, après micro-usinage par FIB, avec un grossissement sur la couche.

Pour des temps d'immersion de 10 et 21 jours, les observations en surface sont similaires à celles effectuées pour 5 jours d'immersion. L'alliage d'aluminium est entièrement recouvert d'une couche présentant des zones lisses et des zones où la structure d'amas d'aiguilles est visible (Figure 5-25 et Figure 5-26). La répartition de ces structures semble suivre des lignes qui pourraient être associées aux raies causées par le polissage. La surface recouverte de la couche lisse est plus importante pour 10 jours d'immersion qu'à 21 jours. La surface à 5 jours d'immersion semble présenter le plus de zones avec une structure d'amas d'aiguilles.

L'épaisseur des couches à 10 et 21 jours d'immersion sont respectivement de 602 ± 158 nm et 1148 ± 335 nm. Ces mesures sont effectuées sur une très petite zone de l'électrode et ne sont donc pas représentatives de l'ensemble de la couche. Cependant, une épaisseur plus importante à 21 jours d'immersion est cohérente avec l'étude électrochimique indiquant une résistance au transfert de charge plus élevée et une baisse de la capacité équivalente par rapport à 5 et 10 jours d'immersion.
Une bactérie est visible au centre de l'image Figure 5-25 alors que la surface n'a pas été préparée pour l'observation de bactéries. La présence de cette bactérie témoigne de la force de l'adhésion de la cellule sans doute favorisée par la rugosité au sein des creux de la surface.
Ces observations MEB permettent de mettre en relation le développement général de la couche et l'observation macroscopique des électrodes d'alliage d'aluminium. Quand la couche lisse est présente sur une grande partie de la surface, alors la surface de l'électrode aura un aspect de couche noire homogène tel que sur la photo de l'électrode à 10 jours d'immersion (Figure 5-15).
Les zones avec des structures d'amas d'aiguilles apparaissent plus claires que la couche lisse. Ainsi, quand de nombreuses zones avec ces structures sont présentes, l'aspect de la surface correspond plutôt à la photo de l'électrode à 5 jours d'immersion (Figure 5-15) ou la moitié supérieure de l'électrode à 21 jours d'immersion (Figure 5-16).
Enfin, on peut remarquer que la surface de l'électrode à 21 jours d'immersion est très craquelée, particulièrement au niveau des zones où la couche lisse est présente. Ces craquelures apparaissent lorsque la couche est particulièrement épaisse et se déshydrate.

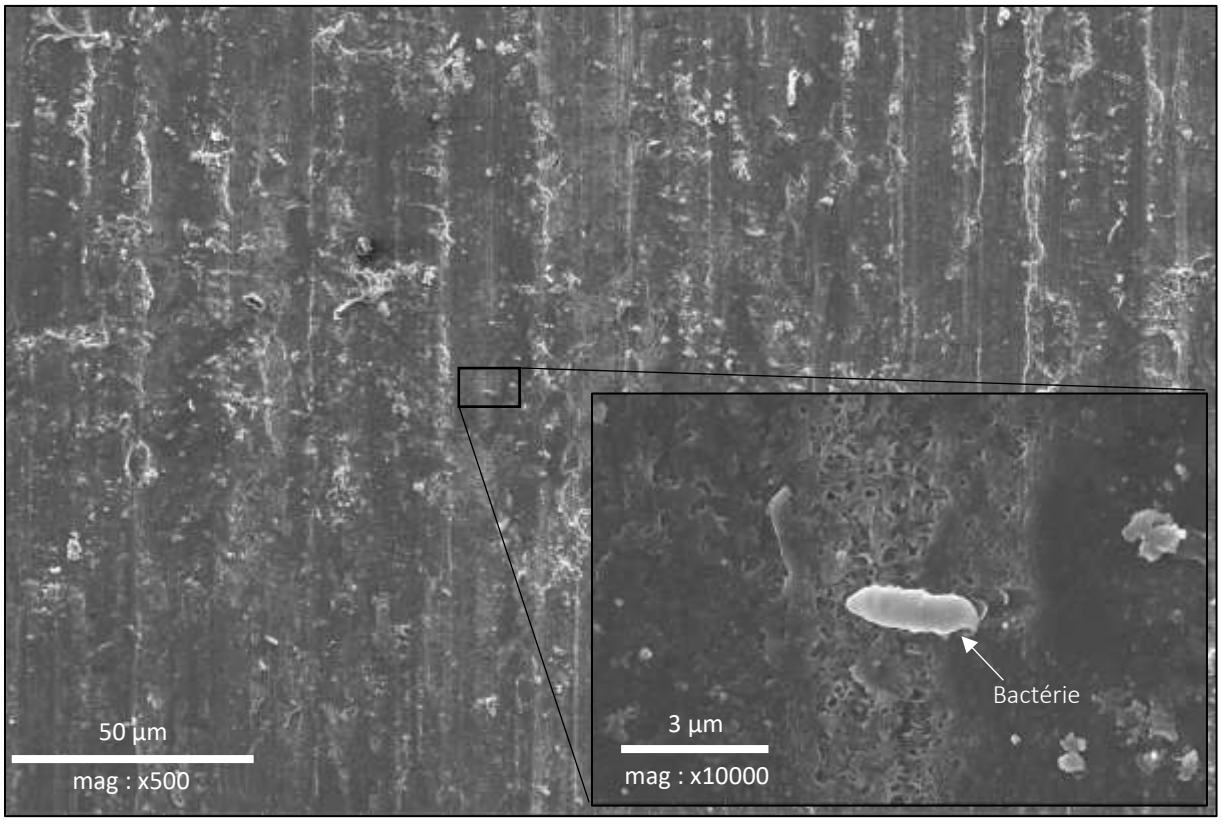


Figure 5-25 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 10 jours en condition biotique, avec un zoom sur une structure en amas d'aiguilles. Une bactérie est visible au centre de l'image.

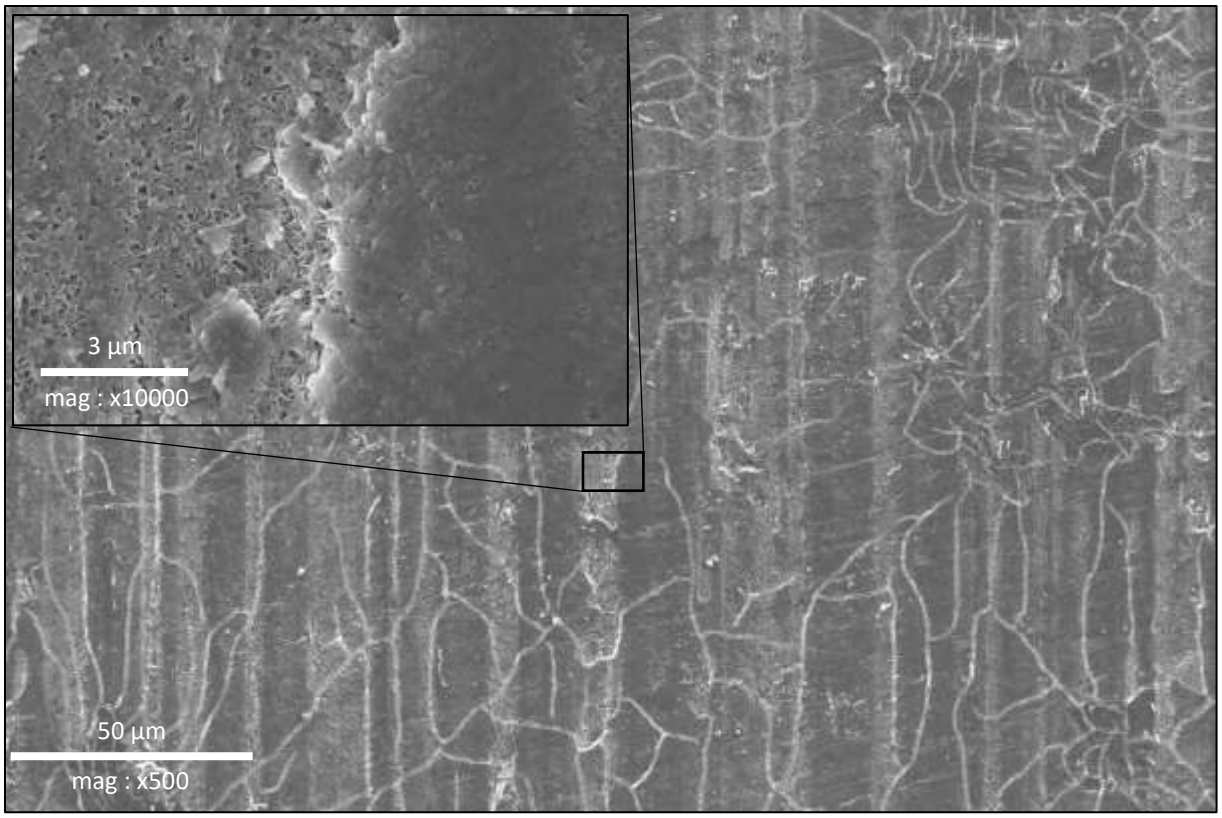


Figure 5-26 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition biotique, avec un zoom sur une structure en amas d'aiguilles

En condition abiotique et pour 21 jours d'immersion, la surface de l'électrode est également observée au MEB (Figure 5-27). Une couche est visible à la surface mais la structure de celle-ci est différente par rapport à celle développée dans des conditions biotiques car il n'y a pas de structure d'amas d'aiguilles. La surface de cette couche n'est cependant pas plane et de nombreux reliefs sont visibles. On peut distinguer les raies de polissage recouvertes par une couche plus fine.

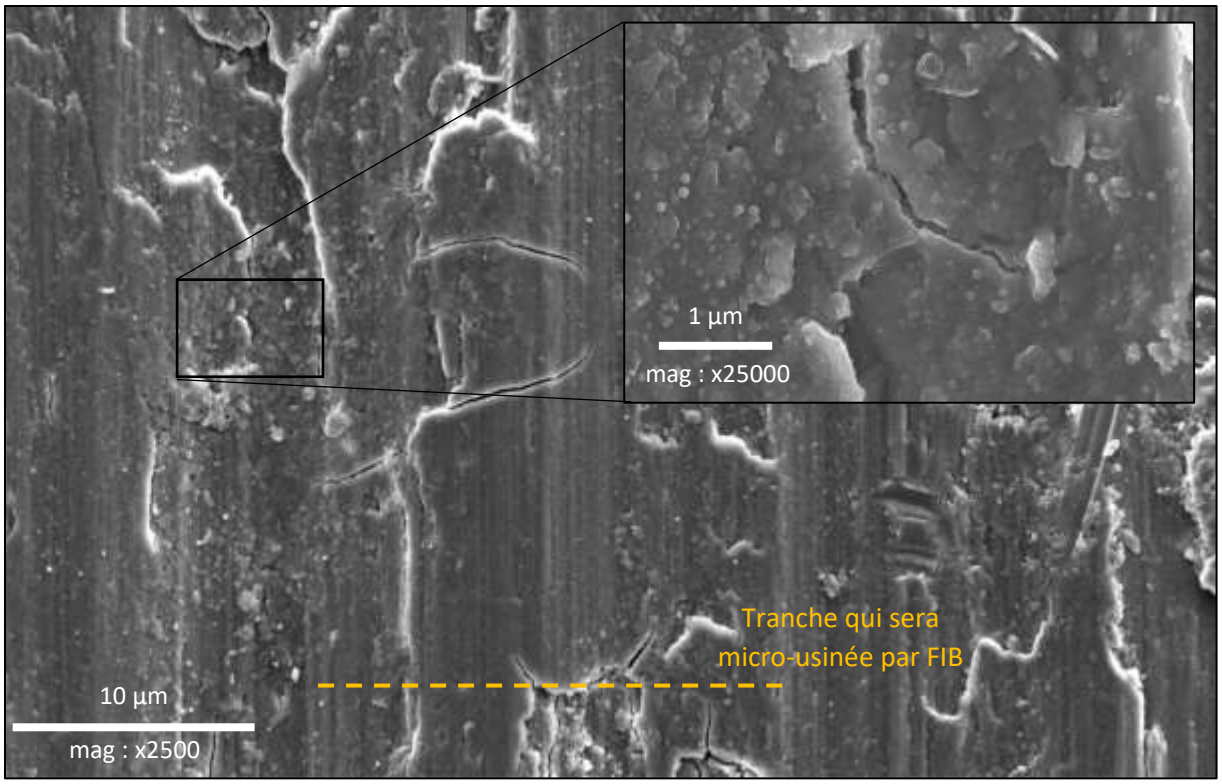


Figure 5-27 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition abiotique. La tranche qui sera micro-usinée par FIB correspond à la ligne jaune.

L'observation en coupe de cette couche permet de confirmer qu'elle ne présente pas de structure en amas d'aiguilles (Figure 5-28). La couche a une épaisseur moyenne de 652 ± 326 nm, qui est donc presque moitié moins épaisse qu'en condition biotique, pour un même temps d'immersion. Cependant, comme dit précédemment, cette mesure est très locale et n'est pas représentative de l'ensemble de la couche. De plus, les épaisseurs mesurées présentent une distribution importante d'après l'écart-type.

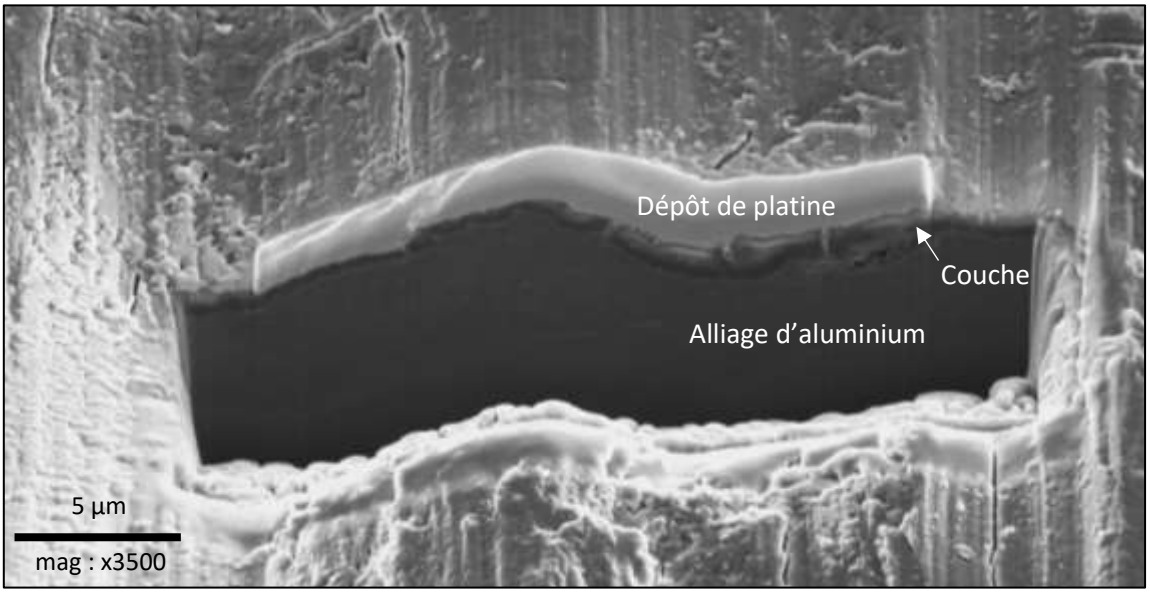


Figure 5-28 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition abiotique, après micro-usinage par FIB. La vue est inclinée à 52°.

Les analyses par EDX de la coupe des électrodes immergées 21 jours en condition biotique (Figure 5-29) et abiotique (Figure 5-30) permettent de déterminer la composition élémentaire des couches. Une zone de la tranche est analysée pour obtenir une cartographie de la répartition des éléments et une analyse en ligne permet d'estimer l'abondance des éléments selon la profondeur. On considère que les coups par seconde sont proportionnels à l'abondance de l'élément. Le carbone, le platine et le galium ne sont pas présentés car ils résultent respectivement de la métallisation de l'échantillon, du dépôt protecteur et du micro-usinage.
Ces analyses sont pertinentes uniquement pour effectuer une comparaison entre elles car les échantillons analysés sont inclinés de 52°, ce qui modifie l'angle de la poire d'interaction par rapport à la surface. Son influence sur les résultats est donc différente par rapport à celle sur les autres analyses EDX en coupe qui ont été effectuées perpendiculairement à l'échantillon. Enfin, la zone découpée par FIB n'a pas été métallisée, en résulte un effet de charge de la couche qui est peu conductrice (halo blanc visible au centre de la couche) et qui influe également sur l'analyse EDX.

En condition biotique (Figure 5-29), on distingue clairement que la couche formée est constituée de deux parties (publication du chapitre 3) : les deux parties de la couche ont des compositions différentes correspondant aux deux structures différentes.
La couche externe et poreuse, constituée d'amas d'aiguilles, est facilement distinguable par la concentration élevée de magnésium et oxygène sur les cartographies, au niveau très proche de surface de la couche. Sur le graphique de l'analyse en ligne, la présence de cette couche externe se traduit par une abondance légèrement plus élevée de ces deux éléments et une diminution de l'abondance de l'aluminium entre 0 et 0,1 µm.
La couche interne et dense, se distingue de la couche externe par sa richesse en silicium, calcium et oxygène, visible sur les cartographies et le graphique de l'analyse en ligne entre 0,1 µm et 1,5 µm. Cette couche contient également du magnésium, mais en quantité moindre par rapport à la couche externe. Ces analyses de composition sont en adéquation avec les analyses présentées dans la publication du chapitre 3.

En condition abiotique (Figure 5-30), la couche a une composition différente de la couche biotique. D'après les cartographies et le graphique de l'analyse en ligne, on n'observe qu'une seule couche. Sur le graphique ci-dessous, elle correspond à la zone d'abscisse comprise entre 0 à 1 µm. La concentration en silicium et oxygène évolue linéairement par rapport à la profondeur. Seul l'oxygène présente un pic à 0,5 µm qui peut résulter de la formation d'oxyde d'aluminium lorsque l'alliage d'aluminium était plus réactif car exposé au milieu extérieur. On remarque que la présence de silicium est moins élevée qu'en condition biotique.

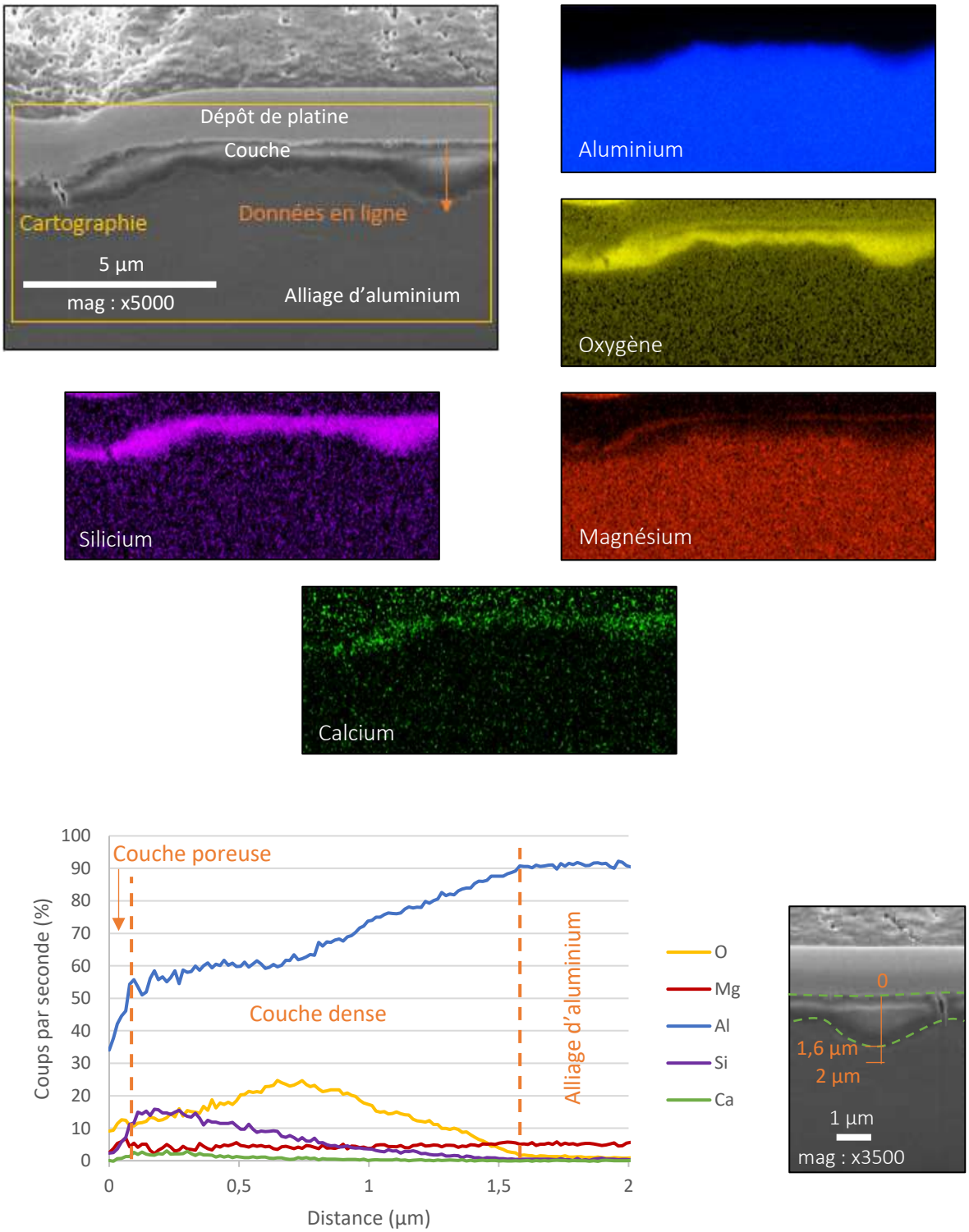


Figure 5-29 : Analyses EDX effectuées sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition biotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB. Une analyse est également effectuée le long de la ligne orange, dont les données sont présentées sur le graphique.

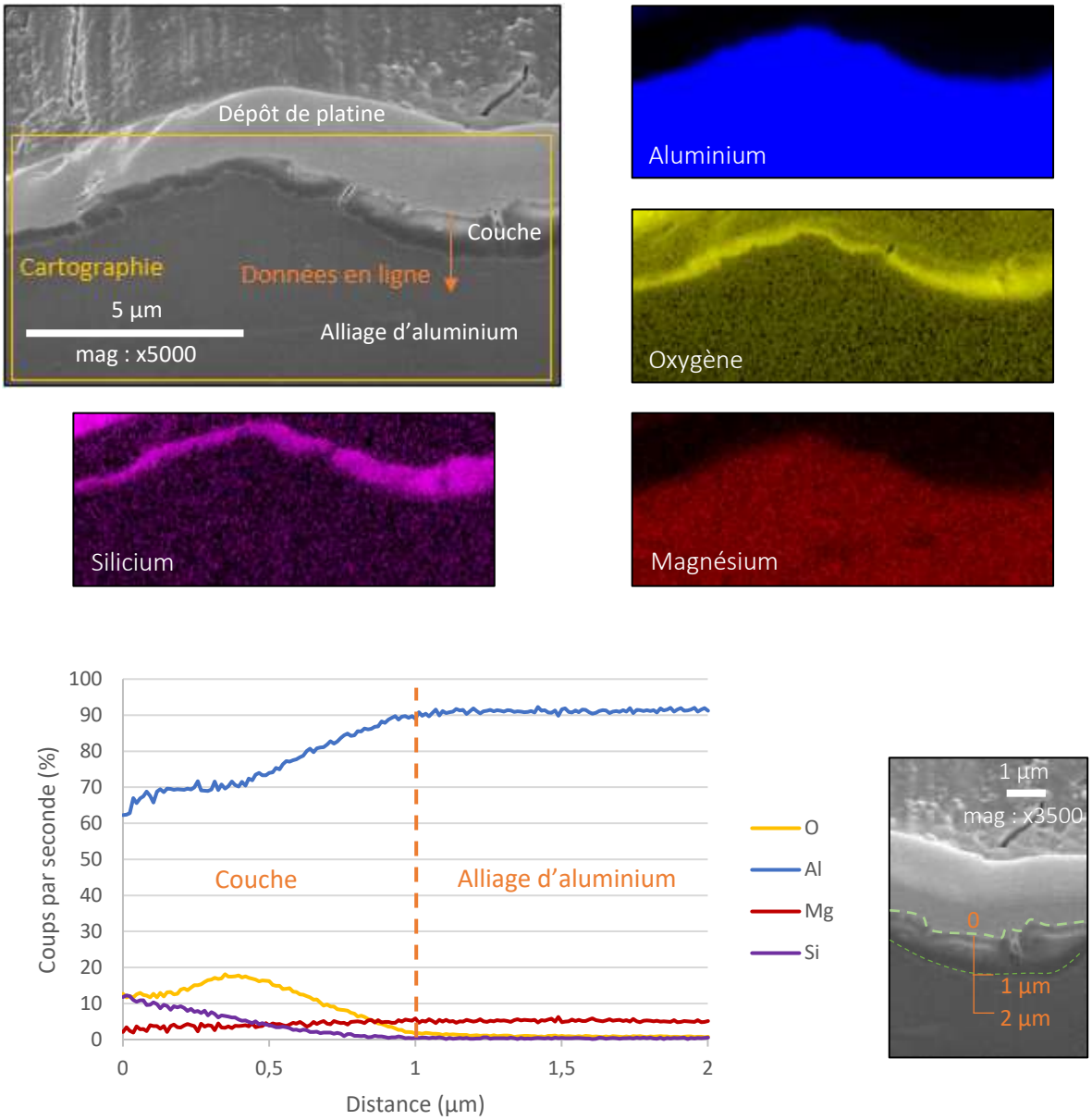


Figure 5-30 : Analyses EDX effectuées sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition abiotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB. Une analyse est également effectuée le long de la ligne orange, dont les données sont présentées sur le graphique.

6) Discussion

Le fait d'attendre 1 mois entre le polissage et l'immersion a avancé la phase de transition qui se produit du 2ème au 4ème jour d'immersion (du 7ème au 11ème jour au chapitre 4 (Figure 5-1)). Cette phase de transition est visible par l'augmentation de l'OCP vers un palier puis diminution. Au chapitre 4, le $1/R_P$ présente une tendance à une diminution après la phase de transition (Figure 5-1). Dans le cas présent, cette phase a lieu plus tôt ainsi la diminution de $1/R_P$ commence aussi plus tôt. Cette affirmation est étayée par les valeurs de $1/R_P$ bien plus faibles pour 10 et 21 jours d'immersion, observées dans le cas présent, par rapport aux résultats du chapitre 4.

Chapitre 5 : Cinétique de la formation de la couche

Un des objectifs de ce chapitre est d'étudier les modifications de surface de l'alliage d'aluminium pendant la phase de transition. Toutefois, cette phase est intervenue plus tôt que lors des essais précédents, aussi les temps d'immersion dans cette partie ne sont pas bien adaptés.

Certains résultats électrochimiques de ces expériences, en condition biotique, sont plus reproductibles que ceux de la partie précédente, avec des écart-types très faibles et des impédances similaires entre les duplicats. Cependant pour les électrodes immergées 21 jours, la modification de surface n'est pas répartie homogènement sur toute la surface.
En condition abiotique, les électrodes d'alliage d'aluminium présentent toutes des modifications de surface similaires, avec l'apparition de zones colorées qui pourraient être la conséquence d'un potentiel élevé sur la surface. Les données électrochimiques sont également similaires pour toutes les expériences abiotiques. En termes de résistance à la corrosion, les résultats électrochimiques en conditions biotique et abiotique sont assez proches.

Les observations au MEB permettent de comprendre pourquoi certaines surfaces apparaissent visuellement noires (Figure 5-15) et pour d'autres certaines zones semblent clairsemées de dépôts noirs (Figure 5-16). La couche développée en condition biotique est formée de deux parties, une couche dense interne et une couche peu dense externe. Cette couche peu dense est composée de structures en amas d'aiguilles. Quand ces structures sont suffisamment développées, elles recouvrent la surface en formant une couche lisse. C'est cette couche lisse qui apparait noire. Lorsque cette couche n'est pas assez développée sur toute la surface, les structures en amas d'aiguilles apparaissent grises et sont donc responsables de cet aspect de dépôts noirs clairsemés (les dépôts noirs étant les zones où la couche lisse s'est développée). La couche formée à 21 jours est moins homogène car plus de structures en amas d'aiguilles sont visibles par rapport à la couche formée à 10 jours. Cependant la couche formée à 21 jours est presque deux fois plus épaisse. On remarque également que plus la couche est épaisse plus celle-ci est craquelée, ce qui est probablement causé par une déshydratation importante de la couche qui se contracte lorsque l'eau s'évapore.
Les observations MEB en coupe de ce chapitre (21 jours d'immersion) ont été comparées avec l'observation au MET de l'électrode immergée pendant 50 jours (chapitre 3). On remarque que la partie dense a presque la même épaisseur dans les 2 cas alors que la partie externe est bien plus développée à 50 jours. Ainsi, on peut supposer que la couche interne se développe rapidement dans un premier temps, puis la couche externe se développe dans un second temps. Les amas d'aiguilles n'étant présents qu'en condition biotique, ils pourraient correspondre à une structure formée par l'activité microbienne.
En condition abiotique, la couche a une structure différente. Il n'y a qu'une seule couche dense et aucun amas d'aiguilles n'est présent à la surface. La surface de la couche dense n'est pas noire et semble présenter des aspérités en comparaison de la couche lisse visible en condition biotique.

Les résultats obtenus dans cette partie indiquent une meilleure reproductibilité lorsque le temps de stockage entre le polissage et l'immersion augmente. Cependant, certaines disparités sont toujours présentes. L'objectif d'étudier les modifications de surface pendant la phase de transition n'a pas pu être atteint car cette phase s'est produit plus tôt que pour les expériences avec 1 jour de stockage. Un troisième lot d'essais est donc préparé pour obtenir des résultats plus reproductibles en augmentant le temps de stockage avant l'immersion ainsi que pour étudier la phase de transition en adaptant les temps d'immersion.

III) Etude de la phase de transition – deuxième essai

Les paramètres expérimentaux de ce lot d'expériences ont été établis suite aux observations précédentes. Un temps de stockage important entre le polissage de l'électrode d'alliage d'aluminium et son immersion permet d'améliorer la reproductibilité des modifications de surface. Ce temps de stockage influence également la durée avant la phase de transition. Pour 1 mois de stockage, la phase de transition a débuté après 2 jours d'immersion, contre 7 jours pour 24h de stockage.
Pour étudier les modifications de surface qui se produisent avant et pendant cette phase de transition avec des expériences reproductibles, le temps de stockage après le polissage est fixé à 3 mois, et les temps d'immersion sont de 1, 2, 3, 4, 5 et 10 jours. Les fiches de résultats pour chaque jour d'immersion sont présentées dans l'annexe 4.

1) Photographies des électrodes d'alliage d'aluminium après immersion

Les modifications de surface observées après l'immersion des électrodes d'alliage d'aluminium sont similaires pour toutes les expériences biotiques (Figure 5-31). Un seul type de modification est observé. Il consiste en des dépôts noirs répartis de façon homogène sur toute la surface de l'électrode. Pour les immersions de 4 et 5 jours, la surface présente un dépôt plus sombre et dont la répartition est plus dense que pour les immersions de 1, 2 et 3 jours. La densité du dépôt est donc seulement influencée par la durée d'immersion.

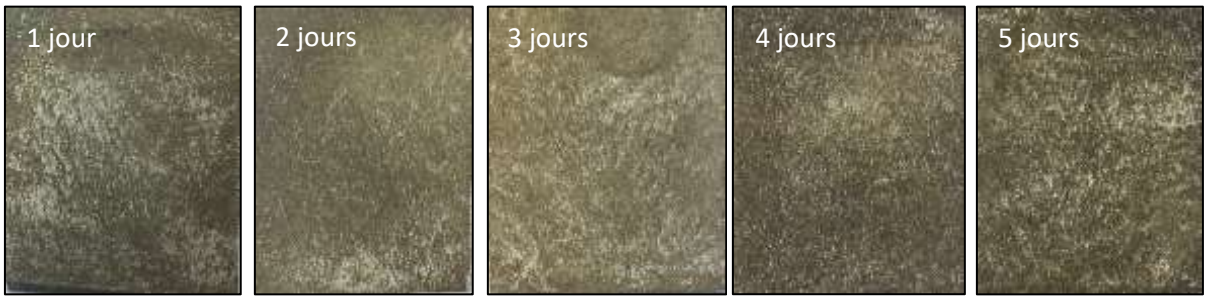


Figure 5-31 : Modification homogène de la surface observée sur des électrodes d'alliage d'aluminium immergées pendant 1, 2, 3, 4 et 5 jours en condition biotique.

Toujours en condition biotique, après 10 jours d'immersion, la densité des dépôts noirs a suffisamment augmenté pour que la surface apparaisse entièrement recouverte d'une couche noire et uniforme (Figure 5-32.a).

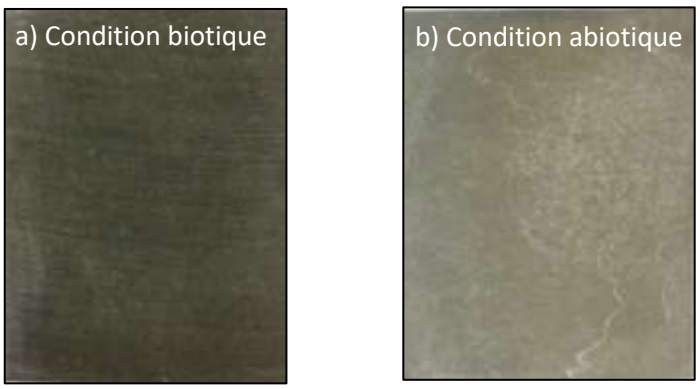


Figure 5-32 : Modification homogène de la surface observée sur des électrodes d'alliage d'aluminium immergées pendant 10 jours en condition biotique (a) et abiotique (b)

En condition abiotique, on retrouve également un seul type de modification de la surface (Figure 5-33). L'ensemble des électrodes d'alliage d'aluminium sont homogènement parsemées de dépôts gris dont la densité varie selon le temps d'immersion. Il n'y a plus la coloration irisée observée dans la partie précédente. Les raies de polissages sont toujours visibles. La modification de la surface à 10 jours (Figure 5-32.b) est très similaire à celle observée après 5 jours d'immersion abiotique.

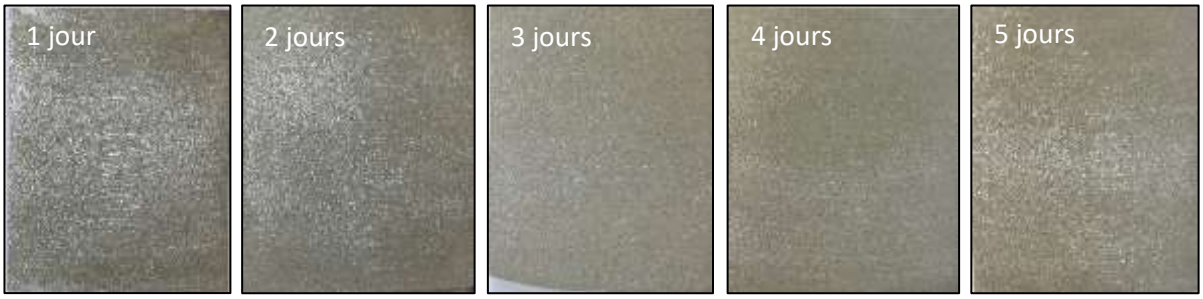


Figure 5-33 : Modification de surface homogène observée sur des électrodes d'alliage d'aluminium immergées pendant 1, 2, 3, 4 et 5 jours en condition abiotique.

2) Evolution de l'OCP au cours de l'immersion

La mesure d'OCP pour les 24 premières heures d'immersion, après 3 mois de stockage, est présentée Figure 5-34. En condition biotique, l'OCP évolue de -1,4 V/ECS à -1 V/ECS en 20 heures. En condition abiotique, l'OCP présente deux pics successifs, un premier pic après 1h d'immersion où le potentiel augmente de -1,4 V/ECS à -1,2 V/ECS, puis l'OCP diminue et un second pic de potentiel est mesuré entre 10 et 20h d'immersion, jusqu'à 0,8 V/ECS. L'OCP abiotique se stabilise ensuite autour de -1 V/ECS. Nous avons donc deux types d'évolution de l'OCP, dépendant uniquement de la condition biotique ou abiotique de l'expérience. Le stockage de 3 mois permet donc d'obtenir des résultats très reproductibles pour les 24 premières heures.

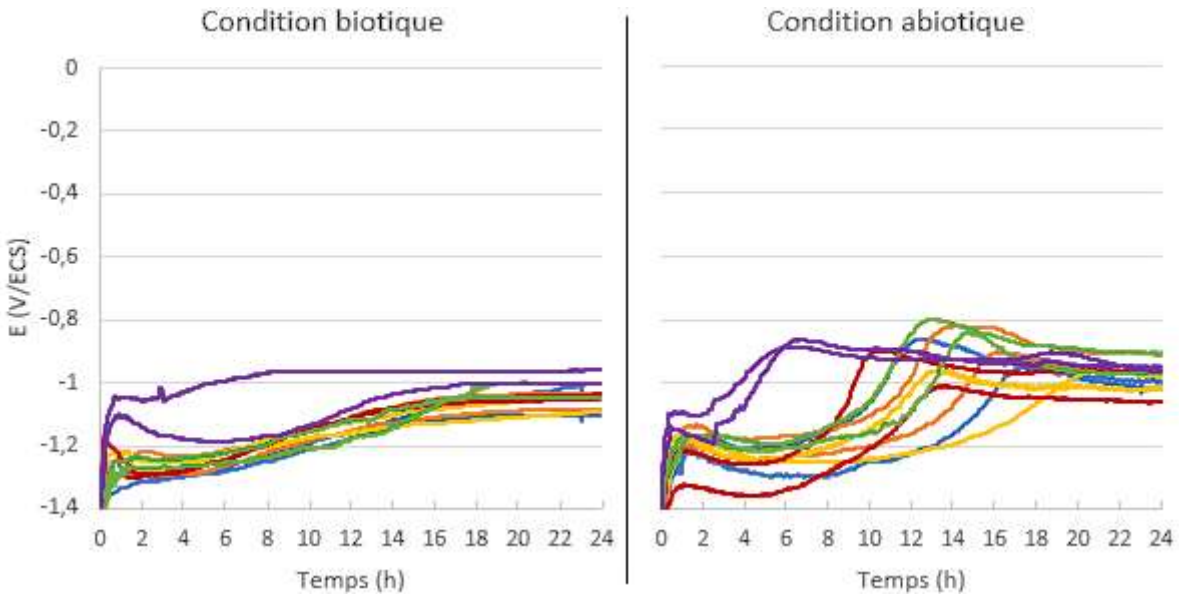


Figure 5-34 : Evolution de l'OCP pendant les 24 premières heures des expériences en condition biotique et abiotique, pour les immersions de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet).

Après les 24 premières heures d'immersion (Figure 5-35), l'OCP des expériences en condition biotique reste stable jusqu'à 5 jours d'immersion. Pour les expériences avec 10 jours d'immersion, l'OCP de l'une des expériences diminue après 5 jours et l'autre expérience après 6 ½ jours, correspondant au début de leur phase de transition qui se terminent respectivement à 8 et 9 ½ jours. D'après la partie précédente, il était prévu que cette phase soit observée après 2 jours d'immersion. L'OCP de ces expériences se stabilise près de 10 jours après immersion. Aucune expérience ne s'est arrêtée pendant la phase de transition. Cependant, les expériences avec 10 jours d'immersion permettent d'étudier la modification de surface très peu de temps après la phase de transition.
En condition abiotique l'OCP reste stable après 24h, pour le reste du temps d'immersion.

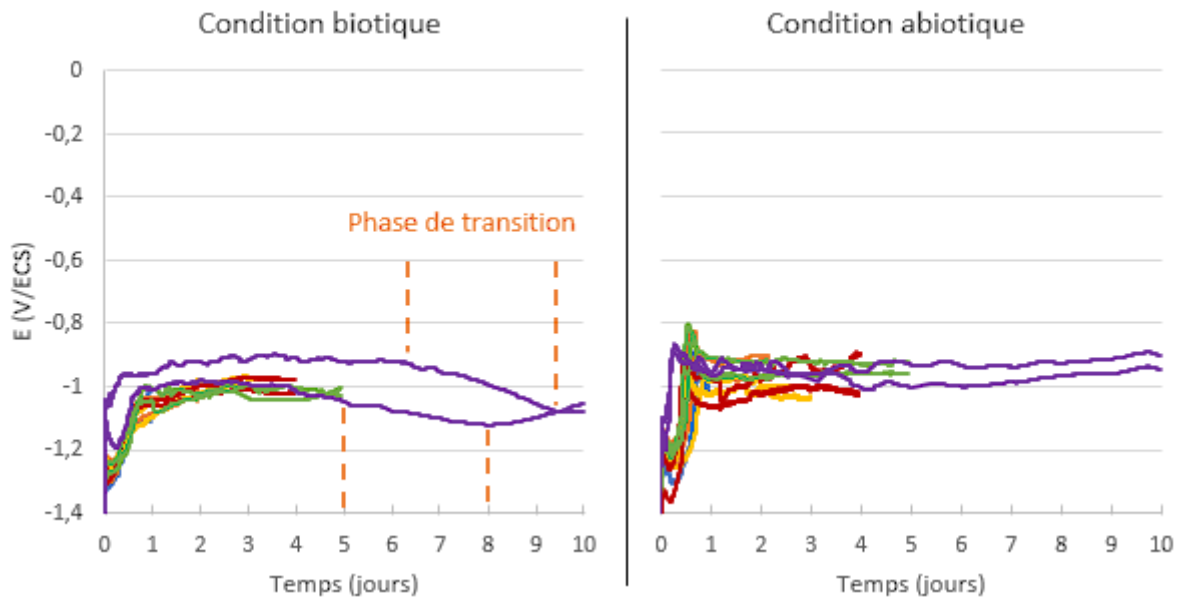


Figure 5-35 : Evolution de l'OCP des expériences en condition biotique et abiotique, pour les immersions de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet).

3) Evaluation de la vitesse de corrosion ($1/R_P$)

L'inverse de la résistance de polarisation a été déterminée à la fin du temps d'immersion (Figure 5-36). En condition abiotique, le $1/R_P$ des expériences de 1 à 5 jours sont situés autour de 1.10^{-5} $ohm^{-1}.cm^{-2}$ (excepté pour 3 jours). Cette valeur diminue légèrement pour 10 jours d'immersion et atteint alors $0,32.10^{-5}$ $ohm^{-1}.cm^{-2}$.
En condition biotique, $1/R_P$ diminue avec le temps d'immersion passant de 4.10^{-5} $ohm^{-1}.cm^{-2}$ à 1 jour d'immersion pour atteindre $0,65.10^{-5}$ $ohm^{-1}.cm^{-2}$ pour 10 jours, une valeur proche de celle en condition abiotique. En prenant en compte l'évolution de l'OCP, ces valeurs sont cohérentes. En effet, les expériences de 1 à 5 jours ont été stoppées avant la phase de transition, donc pendant la diminution de $1/R_P$. Si une expérience avait été arrêtée pendant une phase de transition, le $1/R_P$ mesuré aurait été plus élevé. Les expériences à 10 jours d'immersion sont arrêtées après la phase de transition donc après le pic de $1/R_P$.

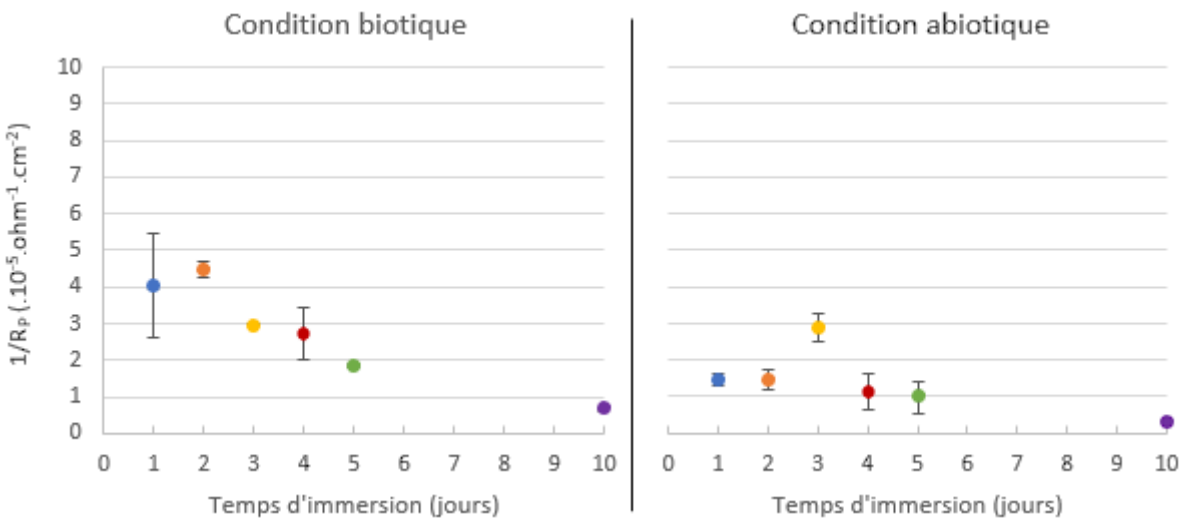


Figure 5-36 : Moyenne des 1/Rp pour chaque expérience en fin d'immersion de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet) jours, en conditions biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat

4) Mesure d'impédance en fin d'expérience

Les résultats obtenus par EIS sont traités comme les données EIS dans la partie I de ce chapitre, avec le modèle équivalent de la Figure 5-10. Les évolutions de la résistance R_{TC} et de la capacité équivalente C_{eq} du CPE (Figure 5-37) sont analysées.

En condition biotique, la résistance augmente légèrement jusqu'à 5 jours et stagne à la même valeur après 10 jours d'immersion. La capacité équivalente augmente jusqu'à 3 jours d'immersion puis diminue et stagne entre 5 et 10 jours.

En condition abiotique, les valeurs de résistance et capacité équivalente varient peu entre 1 et 5 jours. Après 10 jours, la résistance est significativement plus élevée qu'en condition biotique.

Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus dans les parties précédentes de ce chapitre pour les mêmes temps d'immersion mais avec une meilleure reproductibilité.

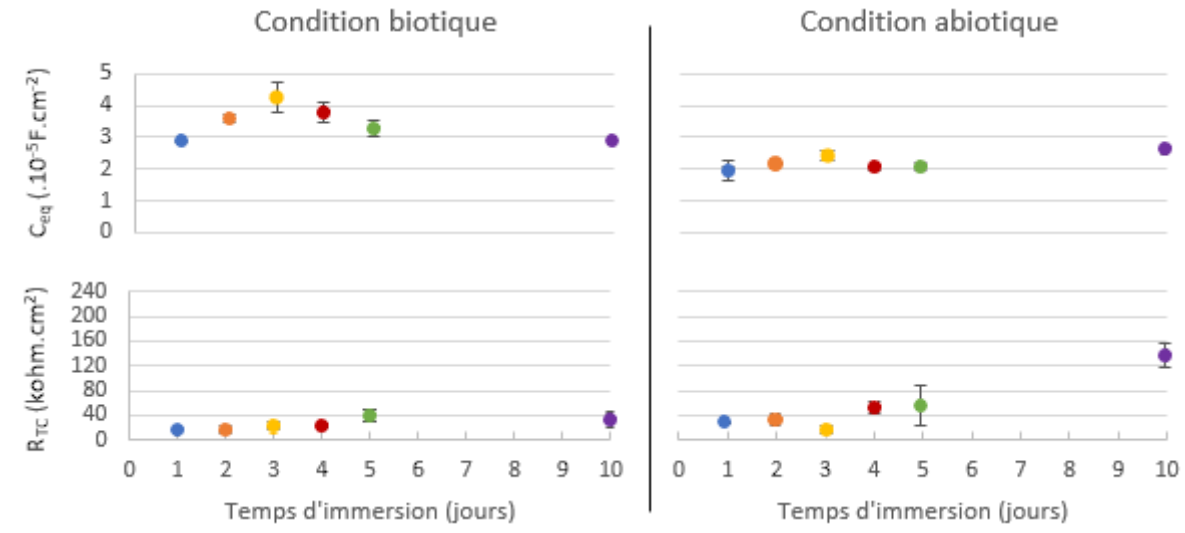


Figure 5-37 : Moyenne de C_{eq} et R_{TC} pour chaque expérience en fin d'immersion de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet) jours, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat.

5) Observation MEB et caractérisation EDX

Après la fin de l'immersion, des observations MEB et des analyses EDX ont été effectuées à la surface et en coupe pour des échantillons immergés pendant 1, 5 et 10 jours. Après seulement 1 jour d'immersion, aucune couche n'est visible que ce soit en condition abiotique ou biotique (Figure 5-38).

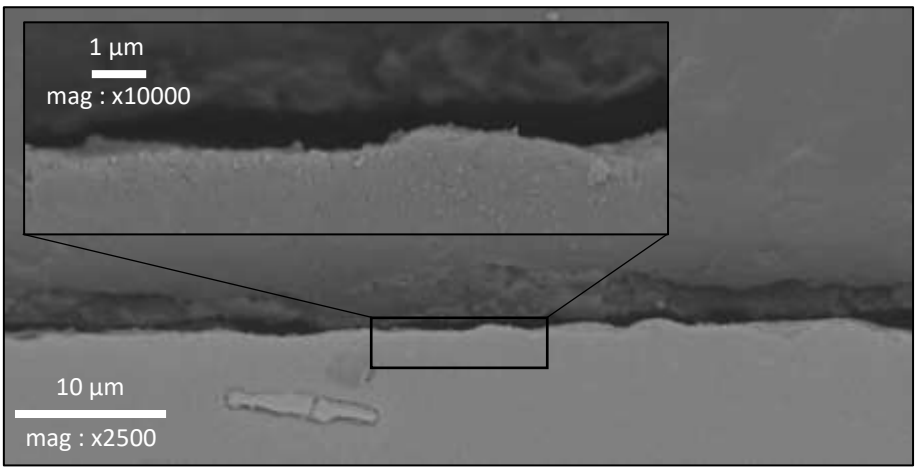


Figure 5-38 : Observation MEB en coupe d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 1 jour en condition biotique

Après 5 jours d'immersion en condition biotique, on observe qu'une couche épaisse s'est développée sur toute la surface de l'électrode avec une épaisseur variable, plus épaisse autour des inclusions fer-manganèse (Figure 5-39). D'après sa composition, riche en silicium, magnésium et oxygène, il s'agit effectivement de la couche protectrice habituellement observée en condition biotique.

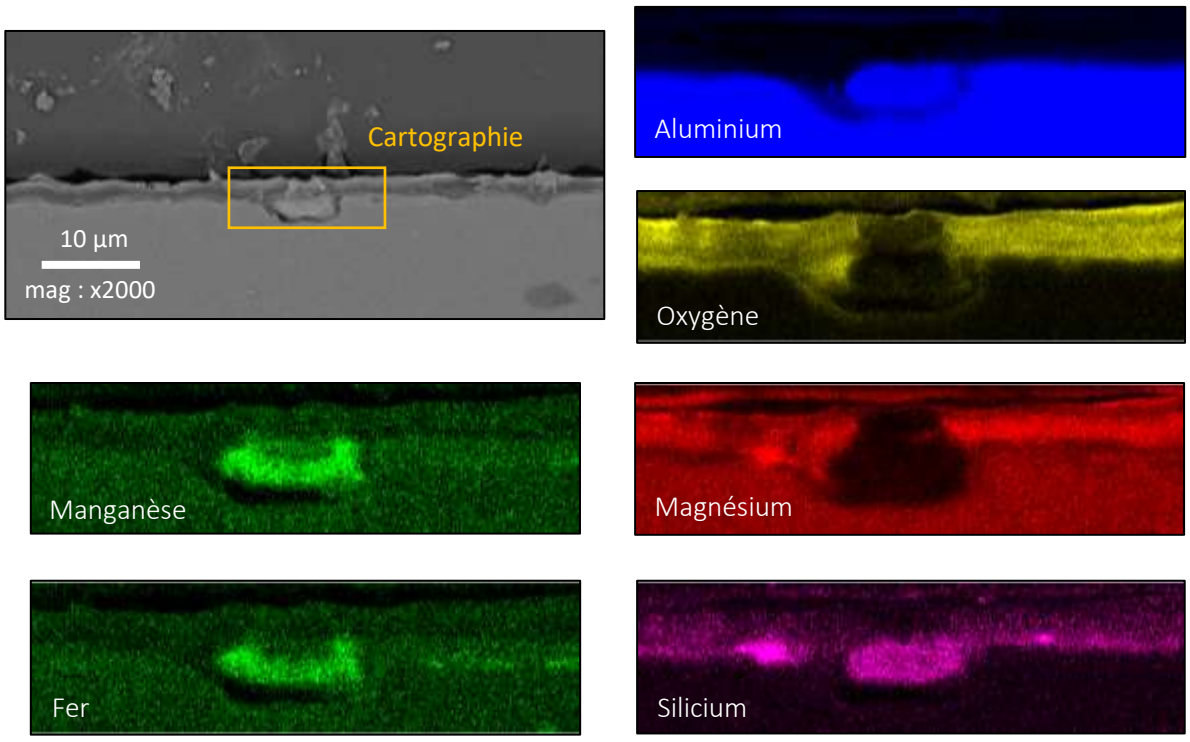


Figure 5-39 : Analyse EDX effectuée sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 5 jours en condition biotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB

En condition abiotique et après 5 jours d'immersion, aucune couche n'est visible en coupe. Cependant l'analyse EDX révèle des modifications de surface autour des inclusions fer-manganèse par la présence de dépôts contenant du silicium (Figure 5-40).

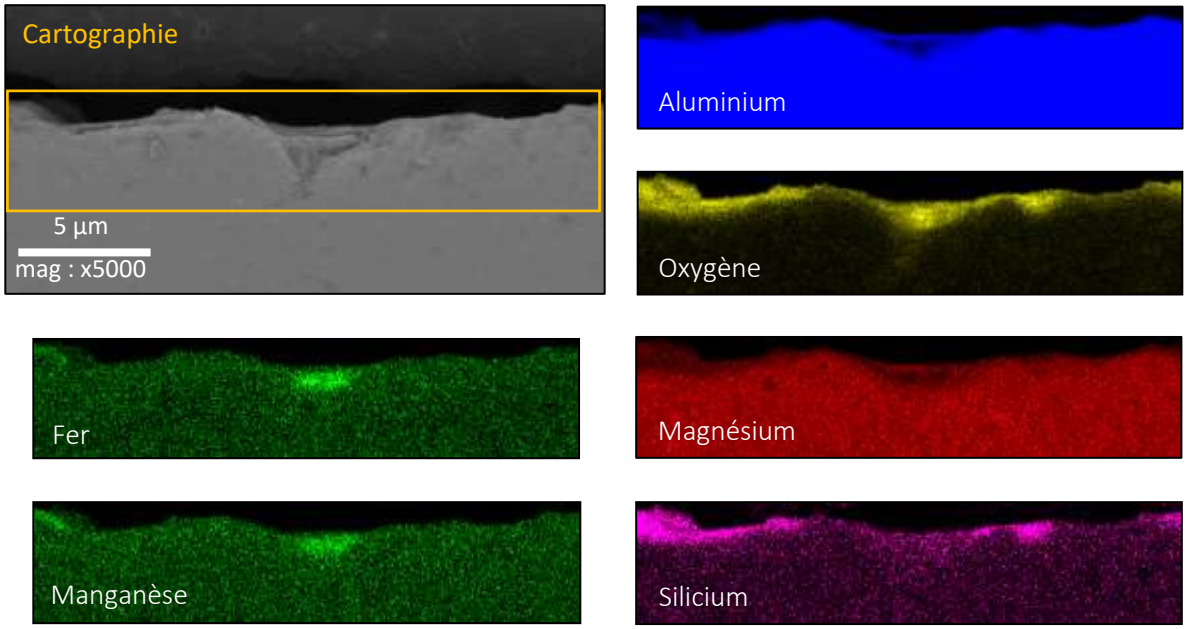


Figure 5-40 : Analyse EDX effectuée sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 5 jours en condition abiotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB, centré sur une inclusion fer-manganèse.

Après 10 jours d'immersion, les observations MEB indiquent qu'une couche est présente sur la totalité de la surface en condition biotique (Figure 5-41.a). Cette couche est particulièrement développée dans les creux et au niveau des inclusions Fe-Mn (Figure 5-42).

En condition abiotique, les modifications de surface ont été concentrées autour des inclusions Fe-Mn (Figure 5-41.b). Ce développement local autour des inclusions est à l'origine de l'aspect de la surface, parsemée de dépôts gris visibles macroscopiquement (Figure 5-32).

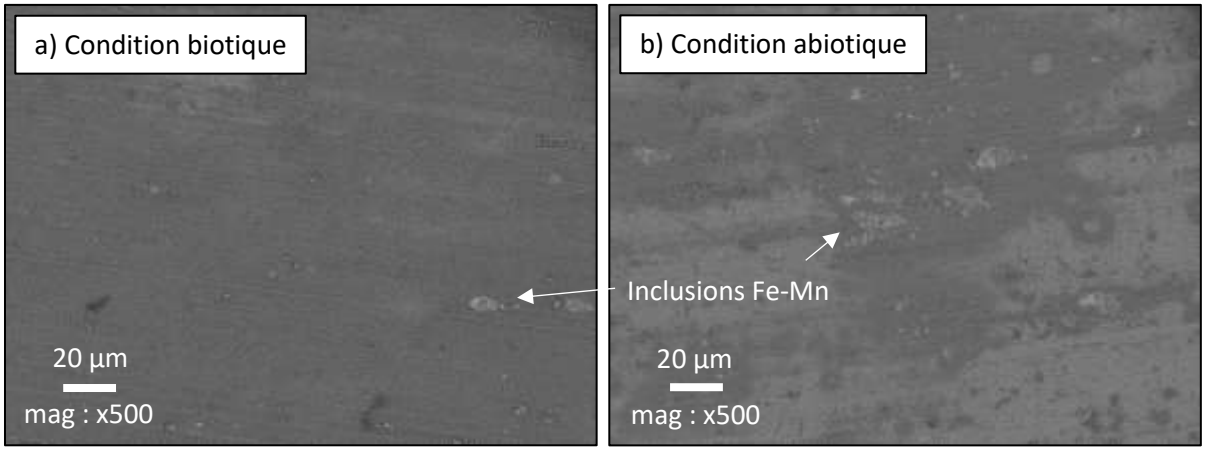


Figure 5-41 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 10 jours en condition biotique (a) et abiotique (b). Les parties sombre de l'image correspondent à des dépôts/couches, les parties grises sur l'image en condition abiotique correspondent à l'alliage d'aluminium et les inclusions apparaissent en blanc

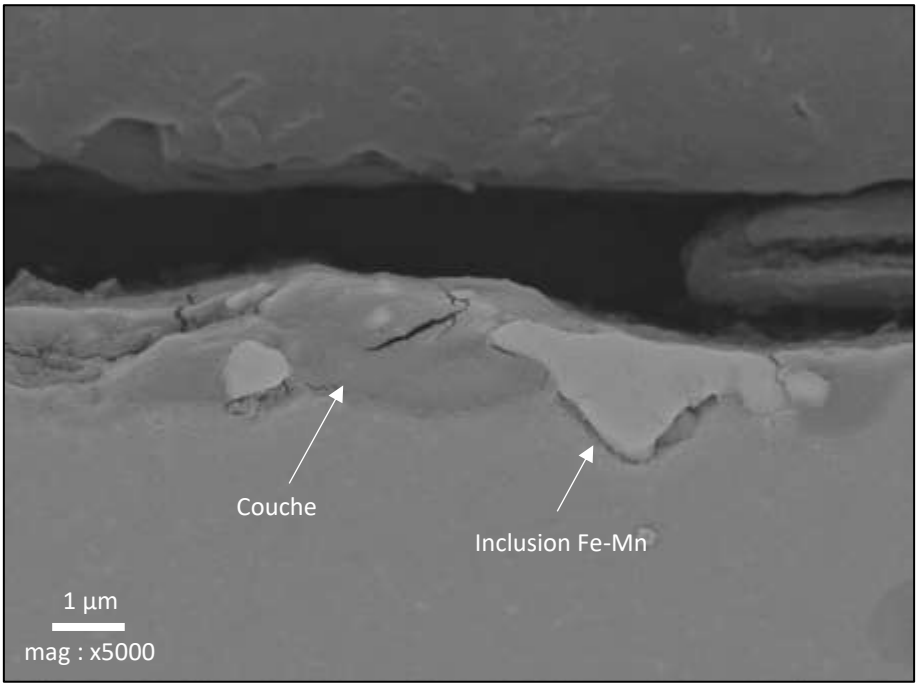


Figure 5-42 : Observation MEB en coupe d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 10 jours en condition biotique

6) Discussion

L'attente de 3 mois entre le polissage et l'immersion a permis d'obtenir un seul type de modification de surface pour chacune des conditions, biotique et abiotique. Pour les 24 premières heures d'immersion, l'OCP est reproductible dans les deux cas. L'aspect visuel de la surface des électrodes est similaire pour tous les temps d'immersion en condition abiotique et jusqu'à 5 jours d'immersion en condition biotique. Le temps de stockage de l'électrode d'alliage d'aluminium après polissage est donc un critère important pour obtenir des résultats reproductibles.
Pour 10 jours d'immersion en condition biotique, la phase de transition s'est produite et la surface présente une couche noire uniforme. Cette phase de transition est caractérisée par la diminution puis la stabilisation de l'OCP. Cependant, elle ne s'est pas produite pour le même temps d'immersion (5 et 6 ½ jours) alors qu'il était prévu que cette phase se produise après 2 jours d'immersion. L'intérêt du temps de stockage de 3 mois a été démontrée mais il reste difficile de contrôler le début de la phase de transition car la colonisation microbienne est un phénomène chaotique pour des temps d'immersion aussi courts. Cette immersion de 10 jours en condition biotique permet cependant d'observer que, dans ce cas, juste après la phase de transition la surface présente une couche noire parfaitement homogène.

Les conclusions, que l'on peut établir à partir des résultats de $1/R_P$ et d'impédance, rejoignent celles des parties précédentes. D'après les diagrammes de Nyquist des expériences en condition abiotique, un phénomène en basses fréquences pourrait être attribué à de la diffusion d'après la pente de la droite. C'est également le cas en condition biotique, jusqu'à 3 jours d'immersion, à partir duquel le phénomène en basses fréquences pourrait correspondre à la couche formée à la surface de l'électrode.

La diminution de la capacité équivalente mesurée à partir de 3 jours d'immersion valide cette supposition. Cependant trop peu de points sont disponibles en basses fréquences pour appliquer un modèle et obtenir des valeurs exploitables.
La formation de cette couche est corroborée par la diminution de $1/R_P$ jusqu'à 10 jours d'immersion. Les valeurs de $1/R_P$ valident également le fait qu'aucune expérience n'a été arrêtée pendant la période de transition. En effet, pendant la phase de transition, $1/R_P$ augmente brusquement en parallèle de la diminution de l'OCP, qui s'est produite pendant le $4^{ème}$ et $7^{ème}$ jour pour les immersions de 10 jours.

Les images MEB nous ont permis de comprendre que les inclusions Fe-Mn sont des sites favorisant la création de la couche, que le milieu soit biotique ou abiotique (Figure 5-41). Ces inclusions sont cathodiques par rapport à la matrice d'alliage d'aluminium, provoquant localement une augmentation du pH par réduction de l'oxygène, tout en oxydant l'aluminium autour de l'inclusion. Celui-ci peut alors précipiter près de l'inclusion, où le pH est élevé, avec d'autres éléments en solution. De plus, le potentiel cathodique local des inclusions Fe-Mn pourraient en faire des sites préférentiels à l'adhésion des bactéries dont les charges de surface sont négatives (Wilson et al., 2001). La formation de la couche serait alors également favorisée par la présence du biofilm qui catalysant la réduction de l'oxygène.
Cette modification de surface autour des inclusions est également visible en condition abiotique, elle n'est cependant pas aussi étendue qu'en condition biotique.

CHAPITRE 6

PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE PROTECTRICE DEVELOPPÉE

Les chapitres précédents ont permis de mettre en évidence la formation d'une couche, suite aux modifications de surface induites par les microorganismes provenant des sédiments de marais salants. Dans ce chapitre, les propriétés protectrices contre la corrosion de cette couche, plus ou moins développée, sont étudiées en utilisant les électrodes immergées lors des expériences des chapitres 4 et 5. Les électrodes à tester ont été sélectionnées parmi les expériences pour lesquelles les conditions d'obtention de la couche ont été optimisées. Les nombreux échantillons disponibles permettent de déterminer l'influence du temps d'immersion par rapport aux capacités protectrices de la couche formée. Les électrodes qui ont été étudiées sont les suivantes :

- Electrodes immergées pendant 1, 5 et 21 jours, pour un temps de stockage de 1 jour. Les électrodes immergées 21 jours proviennent des expériences décrites dans le chapitre 4 et les autres électrodes, du chapitre 5.
-Electrodes immergées 1, 5 et 10 jours, pour un temps de stockage de 3 mois. Ces électrodes proviennent également des expériences du chapitre 5.

Dans ce chapitre, nous désignerons ces électrodes par le temps de la première phase d'immersion et le temps de stockage (1 jour ou 3 mois).

Dans un premier temps, des mesures de rugosité ont été effectuées pour déterminer l'influence du développement de la couche sur la structure de la surface de ces électrodes. Les électrodes utilisées dans cette partie correspondent aux électrodes stockées pendant 3 mois avant leur immersion.
Dans une seconde partie, l'étude électrochimique est effectuée pour déterminer les performances des couches présentes sur les électrodes pour la protection contre la corrosion.
Enfin, dans la dernière partie on s'intéressera aux mécanismes de formation de cette couche à partir de toutes les analyses effectuées dans cette thèse.

I) Mesure de rugosité

Les mesures de rugosité ont été effectuées par interférométrie sur les électrodes, avant et après leur immersion en milieu marin. Le paramètre de rugosité surfacique qui sera utilisé est la hauteur moyenne arithmétique. Un cache a été posé sur chacune des faces de l'électrode pour délimiter six zones sur lesquelles seront effectuées les mesures, avant et après immersion, pour évaluer correctement l'évolution de la rugosité. Il y a donc 12 mesures par électrode (six par face) avant et après immersion. Le protocole est détaillé au chapitre 2 avec un exemple de cartographie de la rugosité. Les électrodes testées sont issues du chapitre 5, après 3 mois de stockage et 1, 2, 3, 4 et 5 jours d'immersion initiale. La Figure 6-1 présente les résultats des mesures de rugosité, ainsi que la différence entre la rugosité initiale et la rugosité après immersion.

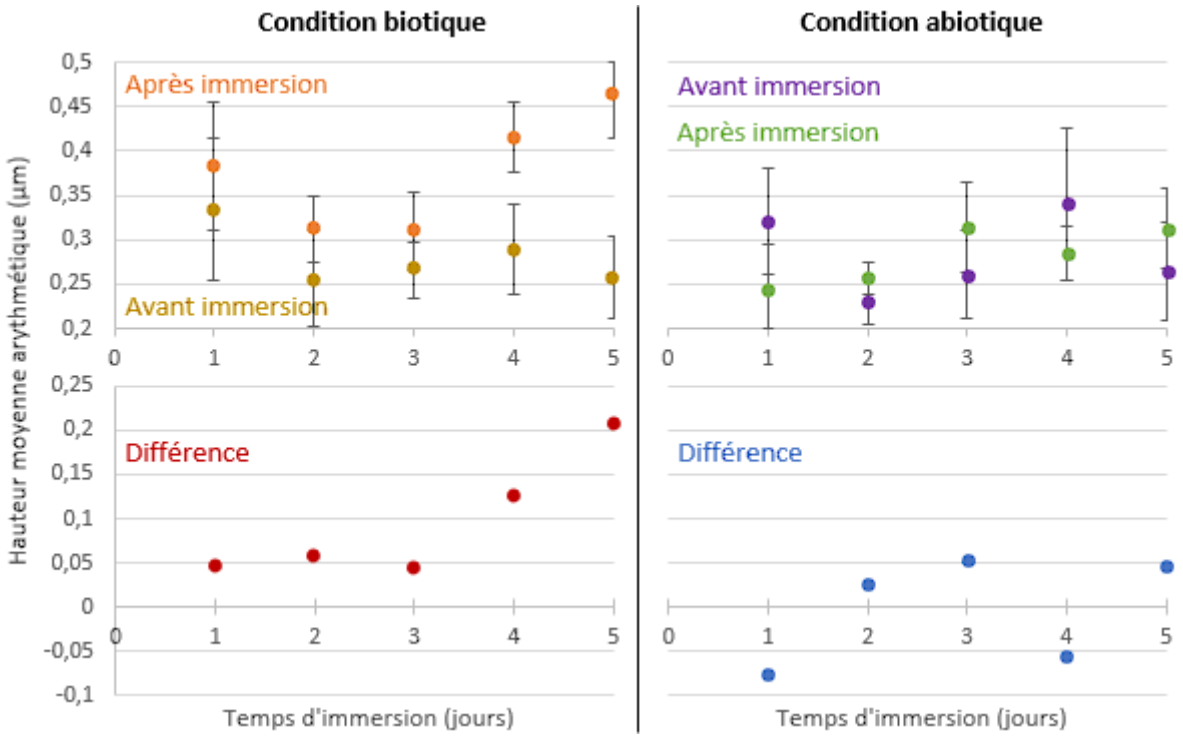


Figure 6-1 : Moyenne des mesures de rugosité avant et après immersion pour les conditions biotique et abiotique, selon la durée de l'expérience. Pour chaque condition, la différence entre la rugosité avant et après l'immersion est représentée.

La rugosité en condition biotique augmente avec le temps d'immersion. En effet, aux incertitudes près, la rugosité avant et après immersion est similaire pour 1, 2 et 3 jours d'immersion, alors que la différence augmente significativement pour 4 et 5 jours d'immersion.
En condition abiotique, la rugosité n'augmente pas et reste similaire à la rugosité avant immersion.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la modification de surface induite par les microorganismes, qui colonisent des sites préférentiels, conduit à la formation d'une couche épaisse. Ainsi, au niveau microscopique, une couche épaisse se développera particulièrement dans ces zones, entrainant une différence de hauteur avec les zones où les microorganismes sont moins présents et la couche moins épaisse. La rugosité mesurée sera alors plus élevée. De plus, nous avons vu précédemment que lorsque la couche est épaisse, celle-ci craquelle hors de l'eau, contribuant à augmenter la rugosité.

II) Etude électrochimique pour déterminer les performances de la couche

Pour effectuer l'étude électrochimique, les électrodes ont été retirées du milieu à l'issue de l'expérience, puis ont été rincées à l'eau distillée, séchées et stockées dans un dessiccateur. Ces électrodes sont alors découpées pour effectuer différentes analyses après l'immersion initiale, une partie est ainsi réservée à l'étude électrochimique. Pour chaque électrode, deux zones de 2,25cm^2 sont délimitées par un vernis isolant. Ces zones sont ensuite indépendamment re-immergées dans de l'eau de mer pour être utilisées comme électrode de travail et tester les performances de la couche présente, notamment la sensibilité à corrosion par piqûre. La mesure est effectuée sur une petite zone dont la modification de surface semble homogène.

La chronologie des différentes techniques électrochimiques est résumée Figure 6-2. Les paramètres utilisés sont spécifiés dans le chapitre 2. Pendant la réimmersion des électrodes, le potentiel libre est suivi pendant 22h45. Une LSV est ensuite effectuée pour déterminer l'inverse de la résistance de polarisation, puis une mesure d'impédance est réalisée après 30min de repos entre ces deux techniques. Enfin, après encore 30min de repos supplémentaire, une mesure de sensibilité à la corrosion par piqûre est effectuée par CPP (Cyclic Potentiodynamic Polarization) approximativement 24h après le début de la réimmersion).

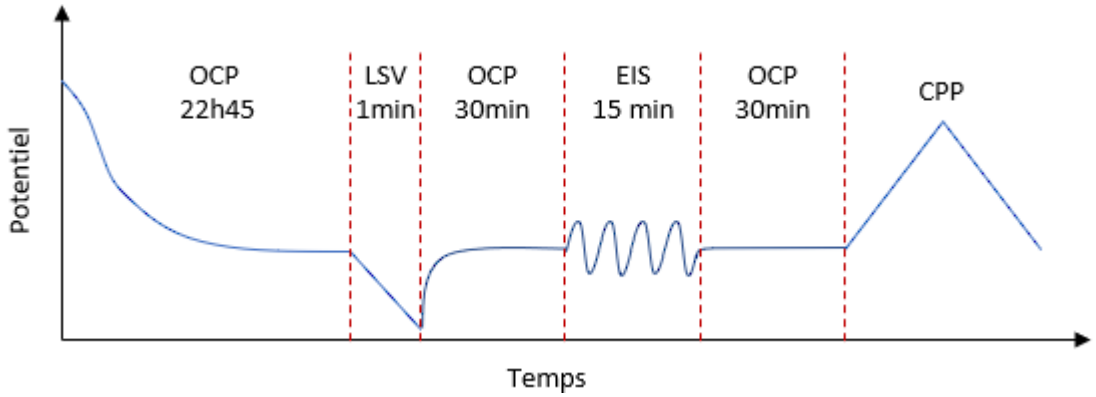


Figure 6-2 : Résumé des expériences effectuées et leur durée pendant la réimmersion, d'après l'évolution du potentiel au cours du temps

1) Evolution de l'OCP pendant la réimmersion

La mesure de l'OCP permet de vérifier que le potentiel est stable avant le test de LSV. Pour tous les essais, l'OCP peut évoluer de diverses manières pendant les 12 premières heures de réimmersion, puis il se stabilise et reste à la même valeur jusqu'à 22h45 de réimmersion. Le potentiel de départ et l'évolution du potentiel sont souvent reliés au temps d'immersion initial de l'expérience mais le potentiel final après 22h45 de réimmersion est toujours compris entre -0,9 et -1,2V/ECS. Cependant, les deux zones d'une même électrode peuvent ne pas présenter un potentiel final identique malgré des aspects visuels similaires (Figure 6-3).

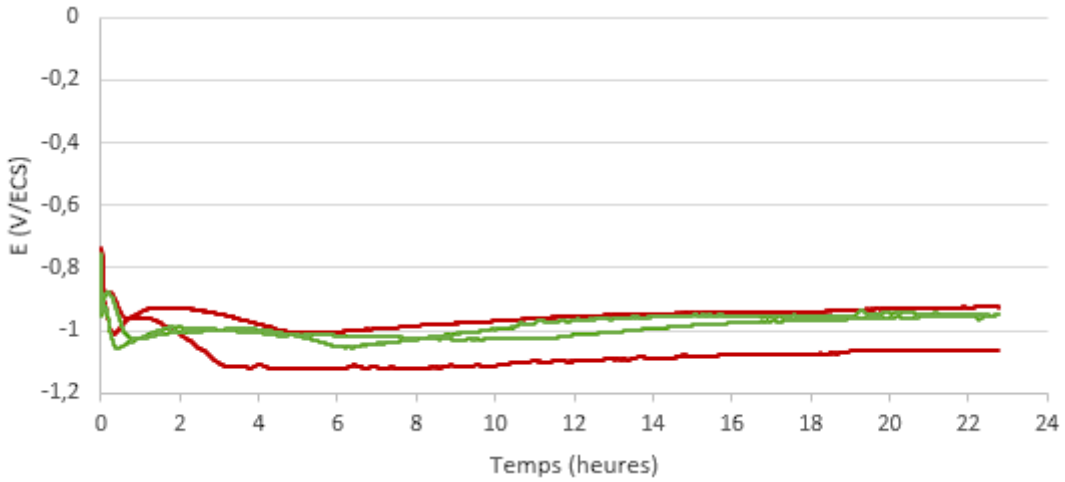


Figure 6-3 : Evolution de l'OCP pendant la réimmersion de 2 zones d'une électrode initialement immergée 10 jours en condition biotique (rouge) et 2 zones d'une électrode en condition abiotique (vert), après un stockage de 3 mois.

2) Inverse de la résistance de polarisation

Au terme des 22h45 de réimmersion, l'inverse de la résistance de polarisation ($1/R_P$) est déterminé en effectuant une LSV (Linear Sweep Voltammetry). Cette mesure de $1/R_P$ permet d'évaluer le courant de corrosion ($1/R_P$ proportionnel à i_{corr}) et donc à la vitesse de corrosion. Les mesures sont effectuées sur deux zones par condition sauf indication contraire. Dans le chapitre précédent, il a été démontré qu'un temps de stockage plus long entre le polissage et l'immersion permet d'obtenir des modifications de surface plus homogènes et ainsi une couche plus protectrice. Nous allons donc comparer les vitesses de corrosion, au travers des résultats de $1/R_P$, entre les échantillons qui ont été immergés après 1 jour de stockage et ceux immergés après 3 mois d'attente (Tableau 6-1).

Tableau 6-1 : Moyennes de l'inverse de résistance de polarisation

	Jours d'immersion	$1/R_P$ biotique ($.10^{-5}ohm^{-1}.cm^{-2}$)	$1/R_P$ abiotique ($.10^{-5}ohm^{-1}.cm^{-2}$)
Stockage 1 jour	1	2,43*	2,72 ± 0,15
	5	0,38 ± 0,02	0,78 ± 0,11
	21	0,44 ± 0,12	0,50 ± 0,12
Stockage 3 mois	1	1,14*	0,60 ± 0,10
	5	0,14 ± 0,02	0,44*
	10	0,11 ± 0,06	0,32 ± 0,01

(* : une seule zone analysée)

D'après les valeurs de $1/R_P$ pour un même temps d'immersion, la vitesse de corrosion des électrodes pour 1 jour de stockage est toujours plus élevée que pour 3 mois. Par ailleurs, la vitesse de corrosion a tendance à diminuer avec le temps, cependant on remarque qu'il y a peu d'évolution après 5 jours. Les propriétés protectrices de la couche semblent donc être définies autour du $5^{ème}$jour d'immersion, coïncidant avec la phase de transition.

Pour les expériences avec 1 jour de stockage, les électrodes immergées en condition abiotique présentent des vitesses de corrosion souvent proches mais plus élevées que les expériences biotiques associées.

Pour les expériences avec 3 mois de stockage et 1 jour d'immersion, la vitesse de corrosion pour l'essai abiotique est 2 fois plus faible qu'en condition biotique. Cette mesure n'a pas pu être effectuée en duplicat. Cependant, après 5 jours d'immersion cette tendance est inversée, et la vitesse de corrosion en condition biotique est bien plus faible qu'en condition abiotique.
La valeur minimale de l'inverse de la résistance de polarisation est obtenue pour 10 jours d'immersion biotique et 3 mois de stockage, avec $0,11 \pm 0,06.10^{-5}$ $ohm^{-1}.cm^{-2}$. La valeur minimale en condition abiotique est supérieure à ces valeurs avec $0,32 \pm 0,01.10^{-5}$ $ohm^{-1}.cm^{-2}$.

La plus faible vitesse de corrosion, correspondant à la meilleure protection, est obtenue en condition biotique avec 3 mois de stockage et au moins 5 jours d'immersion.

3) Mesures d'impédance sur la couche

Après environ 23h15 de réimmersion, des mesures par EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) ont été effectuées sur les échantillons, à raison de deux électrodes par condition, sauf indication contraire. Un exemple de courbes obtenues par EIS est présenté Figure 6-4.a, dans le plan de Nyquist, où on observe une boucle capacitive plus ou moins aplatie. Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les données obtenues est le même qu'au chapitre précédent pour la phase d'immersion initiale (Figure 6-4.b) : une résistance correspondant à la résistance de la solution, en série avec un CPE et une résistance en parallèle qui correspondent aux phénomènes de transferts de charge.

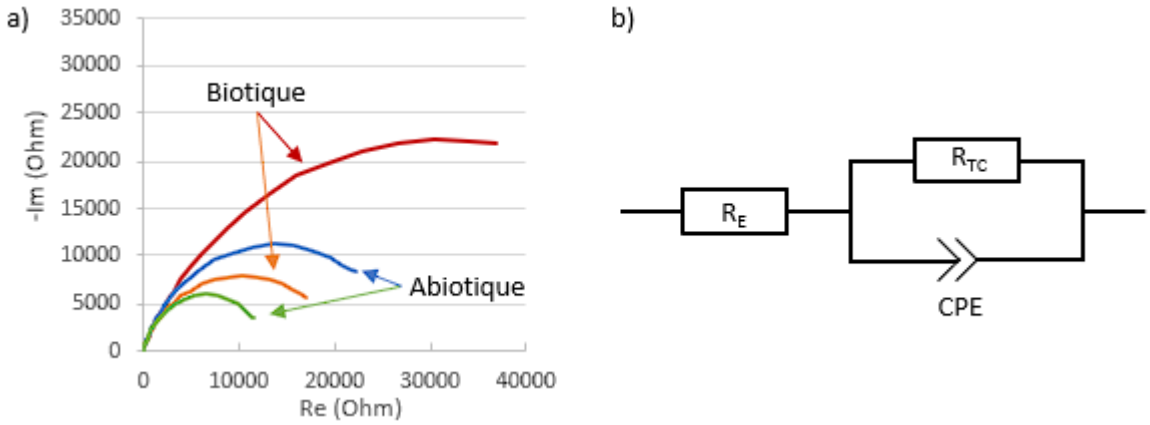


Figure 6-4 : Exemples (a) de données obtenues par EIS avec une représentation de Nyquist, en utilisant les électrodes stockées 3 mois et immergées 5 jours. Schéma (b) du circuit équivalent associé à la constante de temps à moyenne-haute fréquence.

La valeur du coefficient α du CPE est inférieur à 1, c'est pourquoi une capacité équivalente C_{eq} est calculée selon la même formule utilisée dans le chapitre précédent (Tableau 6-2). Les données, obtenues par modélisation, à comparer sont donc le paramètre α du CPE, la résistance et la capacité équivalente associées aux transferts de charge.

Tableau 6-2 : Moyennes de la résistance, de la capacité calculée et du paramètre α obtenues par modélisation.

	Temps d'immersion (jour)	α	R_{TC} (kohm.cm^2)	C_{eq} (µF.cm^{-2})
Stockage 1 jour	1 - biotique	0,84 ± 0,01	66 ± 26	7,5 ± 0,2
	1 - abiotique	0,86 ± 0,03	31 ± 0	6,2 ± 0,1
	5 - biotique	0,84 ± 0	50 ± 6	9,3 ± 0
	5 - abiotique	0,87 ± 0	36 ± 1	10,9 ± 0
	21 - biotique	0,71 ± 0,01	97 ± 12	18,7 ± 0
	21 - abiotique	0,85 ± 0	74 ± 37	16,2 ± 0,1
Stockage 3 mois	1 - biotique	0,88 ± 0	613 ± 48	61,9 ± 0,5
	1 - abiotique*	0,89	542	63,3
	5 - biotique	0,78 ± 0,02	2482 ± 830	72,8 ± 0,2
	5 - abiotique	0,89 ± 0,02	1144 ± 300	63,4 ± 0,8
	10 - biotique	0,72 ± 0,03	1524 ± 446	13,7 ± 1,1
	10 - abiotique	0,80 ± 0,01	1064 ± 128	9,80 ± 0,7

(* : une seule zone analysée)

Les valeurs de résistance sont plus élevées pour les électrodes avec un stockage de 3 mois que pour celles stockées 1 jour. Pour les conditions biotiques et abiotiques, la valeur la plus élevée pour 1 jour de stockage (97 ± 12 kohm.cm^2) est inférieure à la valeur la plus basse pour 3 mois (542 kohm.cm^2). Au travers de ces résultats, nous pouvons affirmer que le temps de stockage a une forte influence sur la modification de surface.
En condition biotique, pour 1 jour de stockage, la résistance à tendance à augmenter avec le temps d'immersion. Pour 3 mois de stockage, la résistance augmente jusqu'à 5 jours (2482 ± 830 kohm.cm^2), puis se stabilise à une valeur élevée. En effet, aux incertitudes près, les valeurs pour 5 et 10 jours sont similaires.
Cette même tendance est observée en condition abiotique, mais les valeurs de résistance sont plus faibles qu'en milieu biotique.

Concernant les propriétés capacitives de l'interface, modélisées par le CPE, on remarque que le coefficient α diminue avec le temps d'immersion et qu'il est plus élevé en condition abiotique. Cette diminution signifie que le CPE modélise un système avec une dispersion en fréquence du temps de réponse (et donc de la capacité) importante sur la surface. La modification biotique pourrait donc entrainer une hétérogénéité de la surface, plus importante qu'en condition abiotique, et à l'origine de cette dispersion en fréquences. En effet, dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu constater que la rugosité est plus élevée en condition biotique et augmente avec le temps d'immersion.
Les valeurs des capacités équivalentes C_{eq} sont de l'ordre de grandeur des valeurs attendues pour une double couche (10 – 100 µF.cm^{-2}). Les valeurs des capacités relevées pour les expériences avec 1 jour de stockage sont toujours plus faibles que celles pour 3 mois. Cette différence met en avant l'influence de l'état de surface initial sur la formation de la couche. En effet, pour les expériences avec 3 mois de stockage, le dépôt se développe sur un film passif beaucoup plus mature qu'après 1 seul jour. On peut supposer que ce film passif plus mature, certainement mieux réparti sur toute la surface, favorise la formation homogène de la couche en atténuant l'impact des hétérogénéités de surface. Enfin, pour les expériences avec 3 mois de stockage, la diminution de la capacité entre 5 et 10 jours d'immersion indique qu'il y a moins de charges présentes à l'interface et confirme les résultats en terme de résistance en faveur de la formation d'une couche isolante (Gao et al., 2021).

4) Résistance à la corrosion par piqûre

La dernière technique électrochimique utilisée après 24h de réimmersion consiste à déterminer la sensibilité à la piqûre de la surface de l'alliage d'aluminium, par CPP (Cyclic Potentiodynamic Polarization). Pour cela, le potentiel est balayé depuis l'OCP vers les potentiels positifs jusqu'à observer une augmentation brutale du courant, pour atteindre au moins 100 µA, indiquant la formation de piqûres stables. Le potentiel correspondant à cette augmentation est le potentiel de piqûre E_{piq}. Lorsque le courant atteint 100 µA, le sens du balayage de potentiel est inversé et le balayage est maintenu jusqu'à atteindre un courant presque nul, correspondant alors au potentiel de repassivation E_{repass}. La courbe intensité-potentiel a donc la forme d'une boucle entre le potentiel de piqûre et le potentiel de repassivation. Cette boucle est caractérisée par son aire. Cette technique est détaillée dans le chapitre 2. Pour chaque condition, les mesures sont effectuées sur deux électrodes, sauf indication contraire.

Un exemple de courbes intensité-potentiel, obtenues pour les expériences avec 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, est présenté Figure 6-5. Les mesures issues des graphiques sont présentées dans le Tableau 6-3.

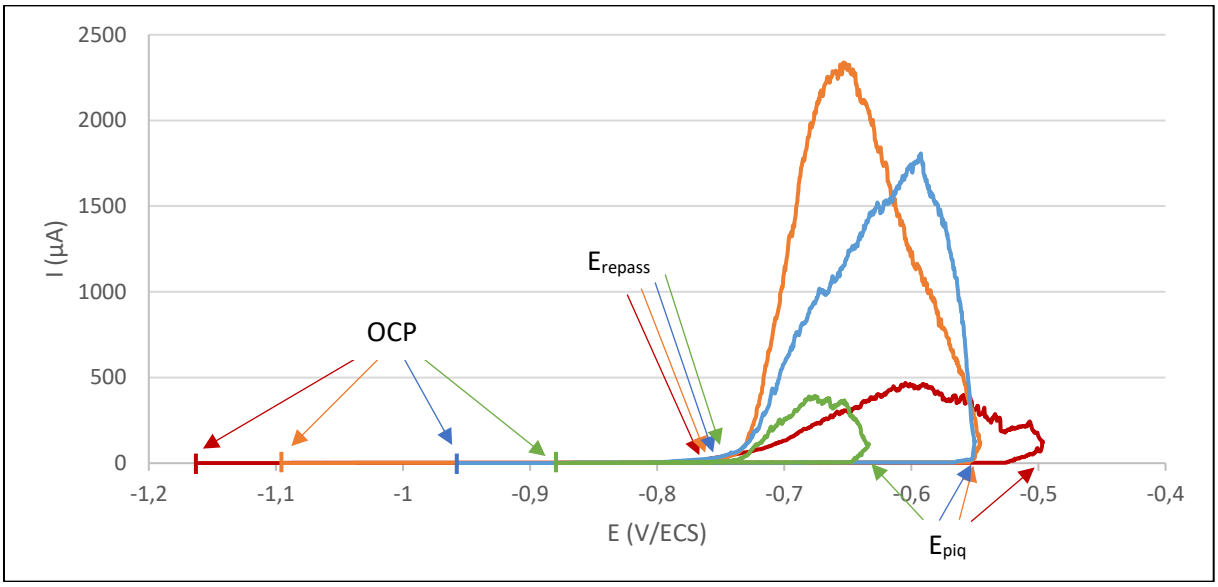


Figure 6-5 : Courbe intensité-potentiel obtenue par CPP des expériences en condition biotique (courbe rouge et orange) et abiotique (courbe bleue et verte), pour 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion.

Tableau 6-3 : Potentiel libre OCP, potentiel de piqûre E_{piq}, potentiel de repassivation E_{repass} et l'aire de l'hystérésis d'après les données obtenues par CPP.

	Temps d'immersion (jour)	OCP (V/ECS)	E_{piq} (V/ECS)	E_{repass} (V/ECS)	Aire (µA.V)
Stockage 1 jour	1 - biotique	-1,08 ± 0,04	-0,61 ± 0,01	-0,78 ± 0,02	72 ± 40
	1 - abiotique	-0,90 ± 0	-0,58 ± 0,03	-0,77 ± 0,02	181 ± 153
	5 - biotique	-0,99 ± 0,02	-0,50 ± 0,01	-0,80 ± 0,01	473 ± 259
	5 - abiotique	-1,09 ± 0,05	-0,60 ± 0,06	-0,76 ± 0,03	191 ± 183
	21 - biotique *	-1,17	-0,51	-1,09	62
	21 - abiotique	-0,99 ± 0,04	-0,53 ± 0,01	-0,78 ± 0,03	230 ± 134
Stockage 3 mois	1 - biotique	-0,93 ± 0,04	-0,48 ± 0,04	-0,77 ± 0	272 ± 213
	1 - abiotique	-0,94 ± 0,01	-0,66 ± 0,01	-0,75 ± 0,01	13 ± 5
	5 - biotique	-1,04 ± 0,01	-0,53 ± 0,07	-0,76 ± 0,03	600 ± 583
	5 - abiotique	-0,94 ± 0,01	-0,60 ± 0,02	-0,76 ± 0,03	40 ± 9
	10 - biotique	-1,13 ± 0,03	-0,52 ± 0,03	-0,78 ± 0,02	157 ± 88
	10 - abiotique	-0,92 ± 0,04	-0,61 ± 0,04	-0,80 ± 0	111 ± 83

(* : une seule zone analysée)

Les mesures d'OCP varient beaucoup pour les expériences avec 1 jour de stockage, indépendamment de la condition ou du temps d'immersion. Pour 3 mois, on remarque que les mesures d'OCP des expériences abiotiques sont toutes très proches (autour de -0,93V/ECS), alors que l'OCP en condition biotique diminue avec le temps d'immersion, de 0,93V/ECS après 1 jour à 1,13V/ECS après 10 jours. Ce changement de potentiel témoigne de l'évolution de la surface qui s'est produite pendant l'immersion en condition biotique.

D'après le Tableau 6-3, les potentiels de piqûre E_{piq} sont relativement proches entre eux (entre -0,66 et -0,48 V/ECS). On peut remarquer qu'ils sont généralement plus faibles pour les expériences abiotiques, ce qui tend à démontrer une meilleure résistance à la corrosion par piqûre pour les électrodes immergées en milieu biotique. Par ailleurs, en observant les courbes de la Figure 6-5, on remarque que des potentiels E_{pit} identiques sont obtenus pour des électrodes immergées en condition biotique (courbe orange) et abiotique (courbe bleue). On pourrait en conclure que les immersions associées à ces courbes auraient permis de créer des couches avec une protection équivalente. Cependant les valeurs d'OCP sont éloignées. Le domaine de potentiel passif, pour lequel le courant est quasi nul, est bien plus important pour la courbe orange. Aussi, pour comparer correctement ces résultats entre eux, il est préférable d'analyser les différences de potentiels (détail page suivante).
On remarque que les valeurs du potentiel de repassivation E_{repass} sont toutes très proches de 0,8, excepté pour 21 jours d'immersion et 1 jour de stockage. Lorsque la piqûre se forme, la couche protectrice est localement détruite et l'alliage d'aluminium est directement exposé au milieu. Ce potentiel de repassivation concorde avec le potentiel attendu d'après le diagramme de Pourbaix de l'alliage 5086 (similaire à l'alliage 5083) en milieu chloruré présenté au chapitre 1, Figure 1-5.

Pour comparer les propriétés de protection des couches, on peut également analyser l'aire de l'hystérésis. Cette aire correspond à la taille de la boucle d'hystérésis et représente une puissance (d'après son unité) qui est nécessaire pour créer et maintenir des piqûres. (Atapour et al., 2016) suggèrent qu'une petite aire correspond à une surface moins sensible à la corrosion par piqûre. Cependant l'interprétation de ce paramètre reste compliquée : par exemple, pour un matériau très sensible à la piqûre, E_{piq} serait très proche de l'OCP alors l'aire serait très faible car peu d'énergie aurait été requise pour créer la piqûre.
Prenons les exemples reportés sur la Figure 6-5. Les expériences biotiques présentent une meilleure protection à la corrosion par piqûre car le domaine de potentiel entre l'OCP et E_{piq} est plus important. Cependant, l'aire d'une hystérésis est élevée (courbe orange) et l'aire de l'autre hystérésis est faible (courbe rouge). La courbe bleue issue d'une expérience abiotique a une aire d'hystérésis de l'ordre de celle de la courbe orange, alors qu'elle présente une moindre résistance à la corrosion par piqûre (la différence OCP-E_{piq} est plus faible par rapport à celle de la courbe orange). Enfin, la courbe verte (expérience abiotique) présente l'aire de l'hystérésis la plus faible et également la sensibilité à la piqûre la plus élevée (OCP-E_{piq} la plus faible). On remarque également que si les écarts des valeurs de potentiel sont très petits, ceux des aires sont élevés. Pour une même condition, les potentiels mesurés sont très proches malgré une variation importante de l'aire de l'hystérésis. Comparer les aires des hystérésis ne semble donc pas être un bon paramètre pour comparer la protection conférée par les couches

Lors du test de piqûre, on observe que pour une grande hystérésis (courbe orange) la surface présente de nombreuses piqûres profondes (Figure 6-6), alors que pour une petite hystérésis (courbe verte) la surface est très peu attaquée (Figure 6-7).

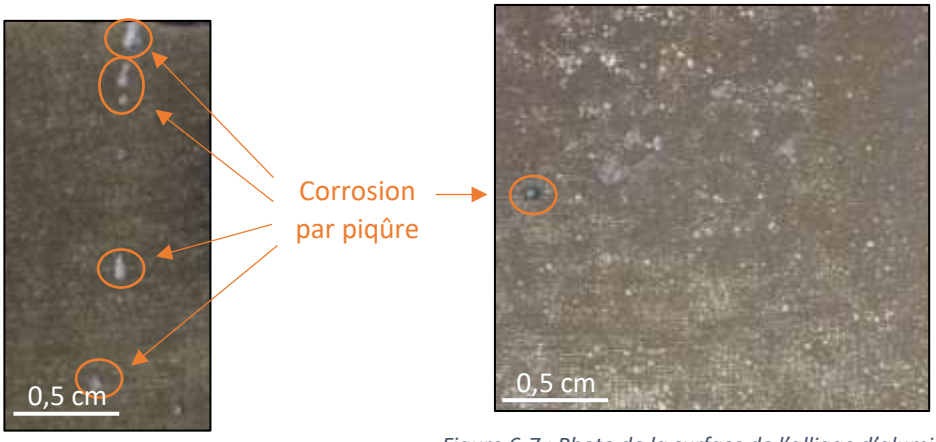


Figure 6-6 : Photo de la surface de l'alliage d'aluminium d'une expérience biotique avec 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, après une CPP (courbe orange)

Figure 6-7 : Photo de la surface de l'alliage d'aluminium d'une expérience abiotique avec 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, après une CPP (courbe verte)

Pour analyser les données obtenues par CPP, il est donc préférable de comparer plusieurs différences de potentiels :

OCP-E_{piq} : Nous avons vu que le potentiel de piqûre E_{piq} seul n'est pas représentatif de la sensibilité de l'échantillon. Il convient plutôt de déterminer OCP-E_{piq} correspondant au domaine de passivité total où le courant reste proche de zéro.

E_{piq}-E_{repass} : Cette différence de potentiel correspond au domaine de passivité imparfaite. Dans ce domaine de potentiels, si des piqûres sont initiées à la surface de l'échantillon alors elle se propagent. Donc plus ce domaine est petit, moins l'échantillon est sensible à la corrosion par piqûre.

OCP-E_{repass} : Cette différence de potentiel représente le domaine de passivité parfaite, pour lequel la surface de l'échantillon reste stable. Aucune corrosion par piqûre n'est initiée ou propagée.

Le Tableau 6-4 résume les différences de potentiels qui permettent de comparer la sensibilité à la piqûre.

La différence de potentiel OCP-E_{piq} augmente avec le temps d'immersion en condition biotique, alors qu'elle stagne après 5 jours en condition abiotique. Pour un temps d'immersion donné, cette différence de potentiel est toujours plus élevée pour les expériences en condition biotique par rapport au cas abiotique. Pour les essais après 1 jour de stockage, les valeurs en condition biotique pour 1 et 5 jours d'immersion sont assez proches des expériences en condition abiotique. L'écart de OCP-E_{piq} est bien plus important pour les expériences après 3 mois de stockage.

On remarque cependant que la valeur de OCP-E_{piq} la plus grande est obtenue pour 21 jours d'immersion et 1 jour de stockage, avec 0,66 V. Pour 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, la valeur de OCP-E_{piq} est très proche avec 0,61 ± 0,06 V, à l'incertitude près. Les domaines de passivité totale sont donc similaires pour ces deux conditions expérimentales.

Tableau 6-4 : Les différents domaines de potentiels calculés d'après les données obtenues par CPP.

	Temps d'immersion (jour)	OCP-E_{piq} (V)	OCP-E_{repass} (V)	E_{piq}-E_{repass} (V)
Stockage 1 jour	1 - biotique	0,47 ± 0,14	0,3 ± 0,15	0,17 ± 0,01
	1 - abiotique	0,32 ± 0,05	0,13 ± 0,04	0,19 ± 0
	5 - biotique	0,49 ± 0,03	0,19 ± 0,01	0,30 ± 0,02
	5 - abiotique	0,50 ± 0,12	0,33 ± 0,02	0,17 ± 0,1
	21 - biotique *	0,66	0,08	0,58
	21 - abiotique	0,46 ± 0,03	0,21 ± 0,06	0,25 ± 0,04
Stockage 3 mois	1 - biotique	0,45 ± 0,08	0,29 ± 0,04	0,16 ± 0,04
	1 - abiotique	0,28 ± 0	0,19 ± 0,01	0,09 ± 0,01
	5 - biotique	0,51 ± 0,08	0,28 ± 0,04	0,23 ± 0,04
	5 - abiotique	0,34 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,18 ± 0,05
	10 - biotique	0,61 ± 0,06	0,35 ± 0,05	0,26 ± 0,01
	10 - abiotique	0,32 ± 0,08	0,12 ± 0,04	0,20 ± 0,04

(* : une seule zone analysée)

Pour poursuivre l'évaluation de la résistance à la piqûre, on peut également s'intéresser aux domaines de passivités parfaite et imparfaite, respectivement OCP-E_{repass} et E_{piq}-E_{repass}. Le graphique Figure 6-8 récapitule les proportions des différents domaines selon les conditions de l'expérience.

Pour 1 jour de stockage, on remarque que la portion du domaine de passivité parfaite diminue avec le temps d'immersion en condition biotique, alors que le domaine de passivité totale augmente (Tableau 6-4). En condition abiotique la proportion du domaine de passivité parfaite reste la même.

Pour 3 mois de stockage, la portion du domaine de passivité parfaite en condition biotique reste similaire pour les différents temps d'immersion, en moyenne plus de 50% du domaine de passivité totale. En condition abiotique, la portion du domaine de passivité parfaite diminue avec le temps d'immersion. Après 10 jours d'immersion, elle est inférieure à la valeur en condition biotique et représente 37% du domaine de passivité totale.

Dans cette étude, nous avons précédemment constaté que pour 1 jour de stockage et 21 jours d'immersion, ainsi que pour 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, les domaines de passivité totale sont similaires. Cependant les domaines de passivité parfaite sont respectivement de 12% et de 57%. Le domaine de potentiel pour lequel l'électrode est protégée de la corrosion par piqûre est donc bien plus important en condition biotique pour un temps de stockage de 3 mois et 10 jours d'immersion. Ces conditions permettent d'obtenir la plus faible sensibilité à la piqûre de l'alliage d'aluminium.

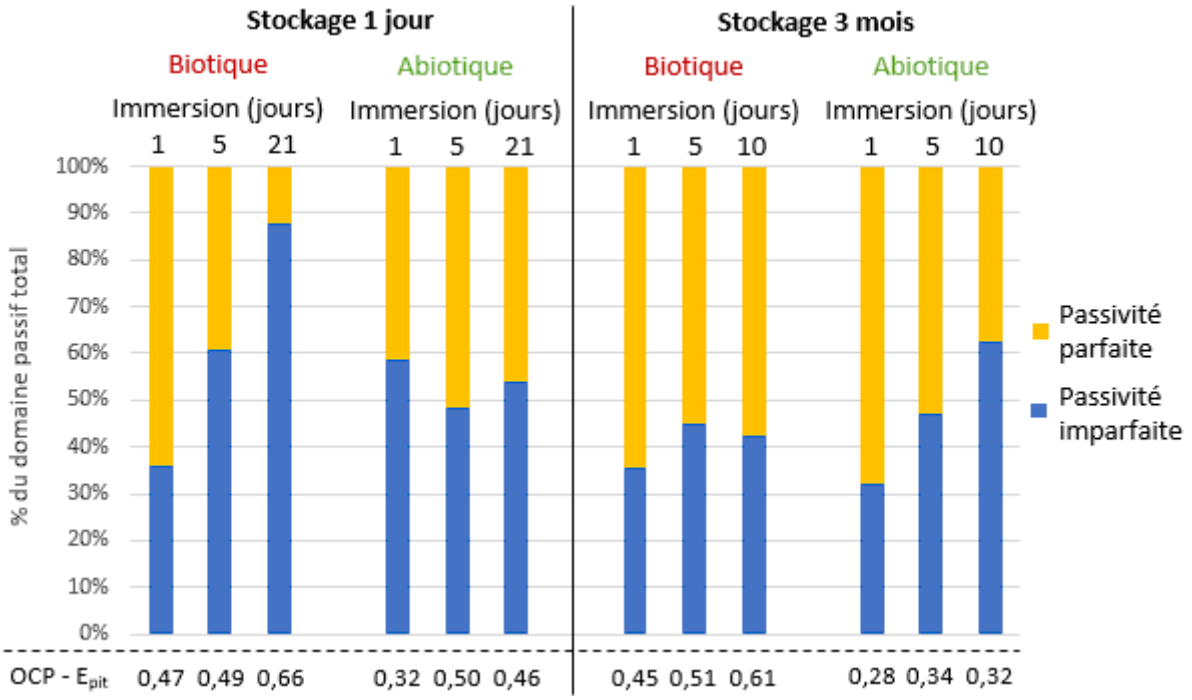


Figure 6-8 : Graphique représentant la proportion du domaine de passivité totale (OCP – E_{pit}) attribué au domaine de passivité parfaite (OCP-E_{repass}) et imparfaite (E_{piq}-E_{repass}).

5) Conclusions sur les tests électrochimiques

Les zones des électrodes utilisées pour effectuer les tests électrochimiques ont été choisies pour leur modification de surface homogène avec une couche développée en condition optimale. Les résultats atteignent donc de meilleures performances que dans le chapitre précédent, où les tests étaient effectués sur l'ensemble de l'électrode. Par ailleurs, il est possible que l'hydratation de la couche ait une influence sur ses performances de protection. L'hypothèse que la couche contient une certaine quantité d'eau a été confirmée lors des observations de surface au MEB, des craquelures étant particulièrement visibles au niveau des zones où la couche est plus épaisse. En effet, le vide poussé, nécessaire à l'observation MEB, entraine une déshydratation importante de la couche qui va alors craqueler. Un phénomène semblable de déshydratation se produit certainement pendant la phase de stockage dans le dessiccateur après la 1ère période d'immersion. Lors des expériences de réimmersion, il est possible que la couche ne soit pas complètement réhydratée (après plus de 22h45). Cela expliquerait en partie pourquoi cette couche est bien plus isolante que celle obtenue lors de l'immersion initiale. De plus, les craquelures liées à la déshydratation pourraient expliquer les hétérogénéités de surface révélées par la faible valeur de α (comparée aux résultats du chapitre 5) ainsi que la rugosité élevée mesurée par interférométrie.

Les résultats de l'inverse de résistance de polarisation, d'impédance et de sensibilité à la piqûre sont cohérents entre eux et permettent de tirer des conclusions résumant cette étude électrochimique.
Cette étude met en évidence l'importance du temps de stockage avant l'immersion initiale car tous les résultats indiquent que la couche est plus protectrice après 3 mois de stockage. En effet, pour 1 jour de stockage, les valeurs obtenues en conditions biotiques et abiotiques sont parfois similaires. Pour 3 mois, l'écart entre les résultats en condition biotique et abiotique est bien plus important avec de meilleurs résultats pour la condition biotique. On remarque qu'il y a souvent peu de différences entre

les durées d'immersion de 5 et 10 jours en condition biotique pour 3 mois de stockage. Cela semble indiquer que la protection contre la corrosion, obtenue avec la couche, évolue peu après la fin de la phase de transition.
En conclusion, les meilleurs résultats sont obtenus pour 10 jours d'immersion en condition biotique, pour 3 mois de stockage. Cette couche présente les caractéristiques suivantes :

Inverse de résistance de polarisation $1/R_P$ = 0,11 ± 0,06.10^{-5}ohm^{-1}.cm^{-2}
Résistance au transfert de charges R_{TC} = 1524 ± 446 kohm.cm^2
Capacité équivalente de double couche C_{eq} = 13,7 ± 1,1 µF.cm^{-2}
Potentiel libre OCP = -1,13 ± 0,03 V/ECS
Potentiel de piqûre E_{piq} = -0,52 ± 0,03 V/ECS
Potentiel de repassivation E_{repass} = -0,78 ± 0,02 V/ECS
Portion du domaine de passivation parfaite / imparfaite : 57% / 43%

Enfin, on peut comparer ces résultats aux résultats électrochimiques obtenus avec une électrode d'alliage d'aluminium polie au grain 240 jamais immergée et stockée 3 mois. Les mesures de l'inverse de polarisation, d'impédance et de sensibilité à la piqûre par CPP ont été effectuées selon les mêmes protocoles, en duplicat. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5 : Données électrochimiques pour une électrode d'alliage d'aluminium non immergée et polie au grain 240

Inverse de résistance de polarisation	$1/R_P$ (.10^{-5}ohm^{-1}.cm^{-2})	2,37 ± 0,11
Impédance	R_{TC} (kohm.cm^2)	10 ± 0
	C_{eq} (µF.cm^{-2})	0,32 ± 0,01
	α	0,98 ± 0,01
Sensibilité à la piqûre (CPP)	OCP (V/ECS)	-0,93 ± 0
	E_{piq} (V/ECS) / OCP-E_{piq} (V)	-0,70 ± 0 / 0,23 ± 0
	E_{repass} (V/ECS) / OCP-E_{repass} (V)	-0,77 ± 0,01 / 0,16 ± 0,01
	E_{piq}-E_{repass} (V)	0,07 ± 0,01
	Passivation parfaite / imparfaite	70% / 30% ± 4%
	Aire de l'hystérésis (µA.V)	10,9 ± 1,2

D'après l'inverse de résistance de polarisation, la vitesse de corrosion est environ 16 fois plus élevée que celle d'une électrode avec une couche formée dans les conditions optimales décrites précédemment. Les mesures d'impédance indiquent que la résistance au transfert de charge est bien plus faible (38 ± 0 kohm.cm^2 contre 1524 ± 446 kohm.cm^2 en conditions optimales). Les mesures par CPP montrent que le domaine de passivité totale est presque 3 fois plus petit qu'en conditions optimales et le domaine de passivité parfaite 2 fois plus petit. On notera que l'aire de l'hystérésis est très faible car très peu d'énergie a été nécessaire pour traverser la couche de passivation naturelle et produire une piqûre. In fine, toutes les données, obtenues par les techniques électrochimiques, attestent de l'efficacité de la couche créée en conditions optimales pour protéger la surface de l'alliage d'aluminium contre la corrosion.

III) Mécanismes de formation de la couche en condition biotique

1) Rôle des microorganismes

Le biofilm a été prélevé après l'immersion des électrodes d'alliage d'aluminium issues des expériences présentées dans le chapitre 5, après 1 mois de stockage. L'ADN est extrait selon le protocole décrit au chapitre 2. Les échantillons d'ADN sont alors envoyés au laboratoire RTLab analyse de la population microbienne par pyroséquençage. Pour observer l'évolution de la population bactérienne, cette analyse a été effectuée sur deux biofilms après 10 jours d'immersion et un biofilm après 21 jours d'immersion (Figure 6-9 et Tableau 6-6).

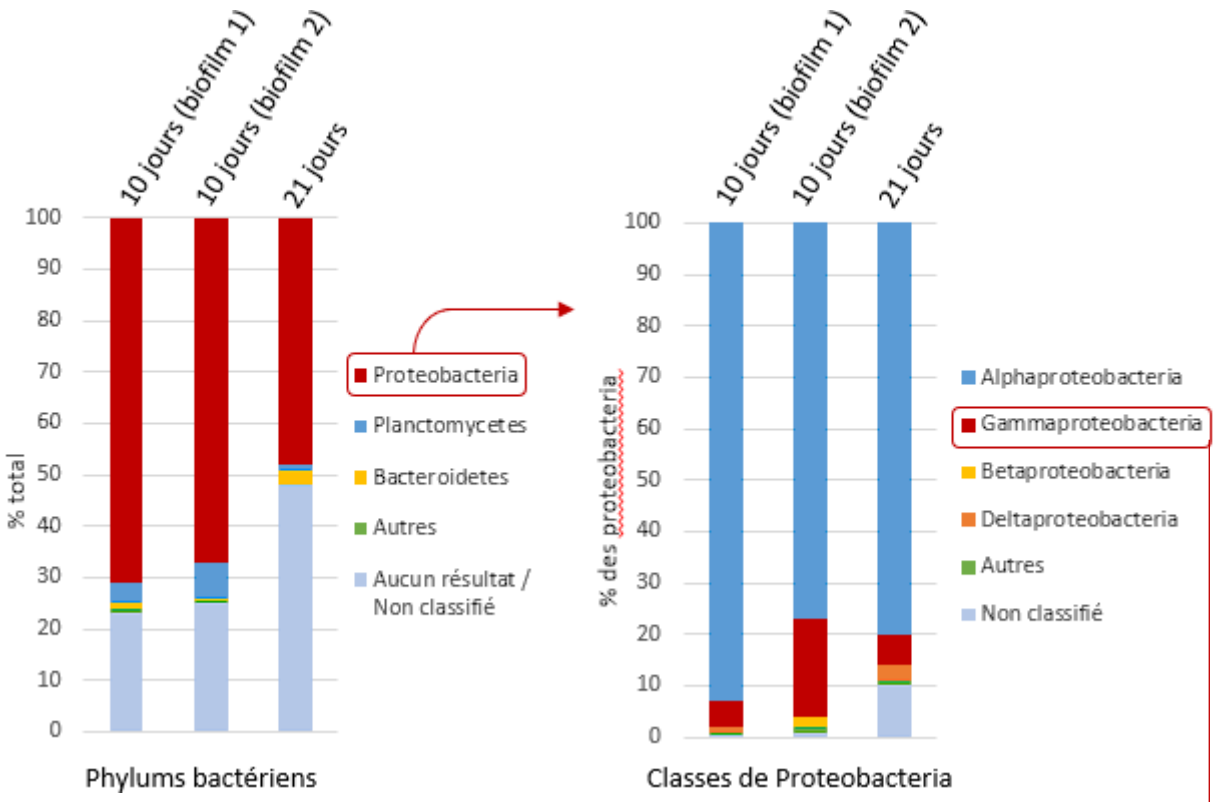


Figure 6-9 : Analyse de la population bactérienne en pourcentage de séquences identifiées au niveau du phylum (graphique de gauche) et des classes de Proteobacteria (graphique de droite), selon le temps d'immersion

Tableau 6-6 Pourcentage des séquences totales identifiées au niveau genre ou espèce des bactéries de la classe des Gammaproteobacteria par rapport à la population totale, pour les différents temps d'immersion

Immersion 10 jours (biofilm 1)	
Genre-Espèce	%
Marinobacter sp	*1,47*
Alteromonas sp	*0,54*
Glaciecola sp	*0,27*
Pseudohaliea rubra	*0,18*
Marinobacterium stanieri	*0,18*
Halomonas hydrothermalis	*0,09*
Glaciecola punicea	*0,03*
Autre	*0,06*
Non classifié	*0,18*

Immersion 10 jours (biofilm 2)	
Genre-Espèce	%
Alteromonas sp	*7,5*
Marinobacterieum litorale	*3*
Glaciecola punicea	*1,65*
Marinobacter sp	*1,05*
Alteromonas macleodii	*0,6*
Pseudoalteromonas sp	*0,45*
Aestuarlibacter halophilus	*0,3*
Halomonas hydrothermalis	*0,15*
Non classifié	0,3

Immersion 21 jours	
Genre-Espèce	%
Marinobacter sp	*1,44*
Glaciecola punicea	*0,92*
Thioalkalivibrio sp	*0,52*
Legionalla sp	*0,32*
Alteromonas sp	*0,2*
Bermanella marisrubi	*0,2*
Marinobacterium litorale	*0,2*
Pseudohaliea rubra	0,08
Autre	0,12

La taille des électrodes n'a permis de récupérer qu'une quantité de biofilm réduite. La faible concentration d'ADN extrait qui en résulte, de l'ordre de la valeur minimale requise, n'a pas permis d'effectuer une identification complète. Une partie de l'ADN n'a pu être classifiée. Cette proportion atteint 23 et 25% pour les biofilms prélevés après 10 jours d'immersion et 48% pour celui prélevé après 21 jours (Figure 6-9). Des essais supplémentaires sur des électrodes plus grandes seront nécessaires pour obtenir des données plus complètes. L'analyse des données sera effectuée sur la base des phylotypes identifiés.

On remarque que le phylum des *Proteobacteria* est majoritaire dans les trois biofilms. La répartition des classes montre une large prédominance des *Alphaproteobacteria*. Les *Rhodobacterales* constituent plus de 50% de l'ensemble des phylotypes identifiés à 10 jours et 30% à 21 jours. A notre connaissance, les *Alphaproteobacteria* n'ont jamais été associées à des processus de biominéralisation, contrairement aux *Gammaproteobacteria* (Shen et al., 2020). Nous nous focaliserons donc sur cette classe de protéobactéries.
Dans les échantillons prélevés à 10 jours, les gammaprotéobactéries représentent respectivement 3% et 15%. On en retrouve 4% dans le biofilm à 21 jours, la faible quantité d'ADN extrait pouvant justifier cette dispersion.
Dans cette classe, nous allons nous intéresser particulièrement aux bactéries *Pseudoalteromonas* de l'ordre des *Alteromonadales*. En effet, Shen et al. 2020 ont démontré la capacité de *Pseudoalteromonas lipolytica* à produire une couche protectrice par biominéralisation dans de l'eau de mer. Elle génère une couche de calcium et de magnésium qui inhibe la corrosion des alliages d'aluminium. L'espèce *Pseudoalteromonas* a été identifiée à hauteur de 0,4% et 0,1% des bactéries dans les biofilms après 10 jours d'immersion. Elle n'atteint plus le seuil de détection pour le biofilm de 21 jours.
Toujours dans l'ordre des *Alteromonadales*, les bactéries du genre *Marinobacter* représentent respectivement 1,65% et 4,05% des biofilms âgés de 10 jours et 1,64% de celui de 21 jours. Ces bactéries aérobies, ubiquitaires en milieu marin, sont capables de réduire l'oxygène. Elles sont fréquemment détectées dans les biofilms de biocathodes développées en milieu marin (Debuy et al., 2015; Rimboud et al., 2020; Strycharz-Glaven et al., 2013; Wang et al., 2015a, 2015b).

On peut également noter une certaine évolution du biofilm dans le temps. En effet, on voit apparaitre dans la composition du biofilm de 21 jours 0,52% de *Thioalkalivibrio sp*. Cette bactérie ne se développe pas dans des conditions complètement aérobies. Sa présence témoigne d'un appauvrissement en oxygène dissous dans le biofilm vraisemblablement lié au développement des bactéries catalysant la réduction de l'oxygène.

Même si elles ne représentent qu'une faible proportion de la population totale, les bactéries des genres *Pseudoalteromonas* et *Marinobacter* ont certainement un rôle primordial dans la formation de la couche protectrice par le consortium microbien.

2) Proposition d'un mécanisme de formation de la couche

Au terme des expériences et analyses effectuées tout au long de cette thèse, il est possible de proposer un processus de formation de la couche sous l'influence des microorganismes issus des sédiments de marais salants, sur l'alliage d'aluminium. La Figure 6-10 reprend les grandes étapes de la formation de la couche.

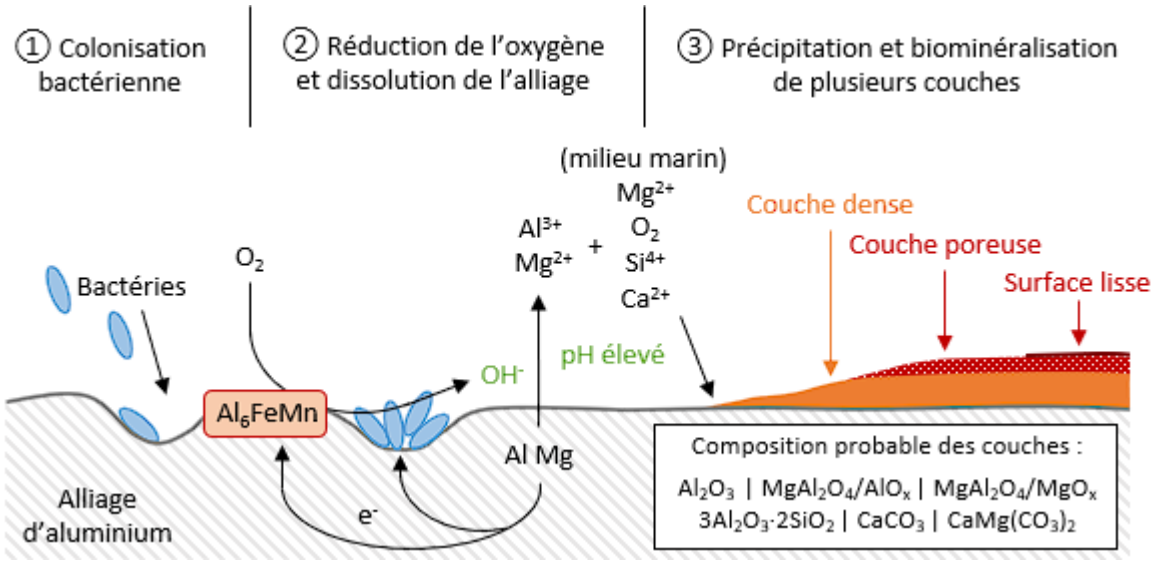


Figure 6-10 : Proposition de mécanismes de modification de surface entrainant la formation de couches à la surface de l'alliage d'aluminium. L'inclusion Al_6FeMn est un exemple d'inclusion cathodique.

① Colonisation bactérienne.

- Des bactéries adhèrent à la surface de l'électrode rapidement après son immersion dans le milieu. En effet, l'influence de la présence des bactéries est détectable grâce au suivi du potentiel libre (OCP), dont l'évolution diffère dès les premières heures entre les conditions biotique et abiotique.
- Les bactéries colonisent préférentiellement les creux de surface causés par le polissage où elles sont protégées des contraintes de cisaillement induites par le mouvement du milieu. Elles colonisent également les zones autour des inclusions fer-manganèse, dont la proéminence protège les bactéries. De plus, l'adhésion des bactéries est probablement facilitée par le potentiel plus positif de ces zones, sachant que la surface des bactéries est généralement chargée négativement (Wilson et al., 2001).

② Réduction de l'oxygène et dissolution de l'alliage d'aluminium.

Les inclusions fer-manganèse, ayant un potentiel plus positif que l'alliage d'aluminium, sont des sites de réduction de l'oxygène. De plus, parmi les bactéries qui colonisent préférentiellement ces inclusions et les creux de la surface, on peut noter la présence de *Marinobacter sp.* Reconnues pour leurs capacités à catalyser la réduction de l'oxygène. Il y a donc deux types de sites cathodiques privilégiés : les inclusions et les creux colonisés. La réduction catalysée de l'oxygène entraine une augmentation du pH à l'interface, provoquant ainsi la dissolution de l'alliage à proximité (site anodique). Le film passif développé sur les alliages d'aluminium est en effet peu stable en milieu basique.

③ Précipitation et bio-minéralisation de plusieurs couches.

- Tout d'abord, l'aluminium en solution précipite dans les zones basiques en se combinant aux éléments présents à proximité, tel que l'oxygène, le magnésium, le silicium et le calcium, pour former une couche dense. Pour déterminer la composition de cette couche dense, seule une analyse élémentaire a pu être réalisée par STEM-EDX. En effet, la nature amorphe de cette couche empêche l'analyse RAMAN/infrarouge d'être concluante. En outre, d'après la bibliographie, on peut supposer que les composés suivants sont probablement présents : alumine Al_2O_3, spinelles $MgAl_2O_4/AlO_x$ et $MgAl_2O_4/MgO_x$, mullite $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, carbonate de calcium $CaCO_3$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$. Ces composés sont reconnus pour favoriser la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium.
Certaines bactéries sont susceptibles de participer à la minéralisation de la couche dense. D'après l'analyse de population microbienne après 10 jours d'immersion, la bactérie *Pseudoalteromonas lipolytica* pourrait être présente et favoriser la bio-minéralisation directe du calcium et du magnésium, composant la couche dense.
La présence de bactéries réduisant l'oxygène, telles que *Marinobacter sp.*, est démontrée par le développement important de la couche dense autour des inclusions dès les premiers jours d'immersion (Figure 6-11). Une autre preuve de l'implication des bactéries, dans la formation de cette couche dense, est donnée par la comparaison avec la référence abiotique après quelques jours d'immersion. Même si des dépôts sont visibles autour des inclusions par réduction abiotique de l'oxygène, la réaction est plus lente sans les bactéries et la couche recouvre comparativement une plus petite surface pour une même durée d'immersion. Enfin, la formation de la couche au niveau des raies de polissage se produit bien plus tard qu'en condition biotique.

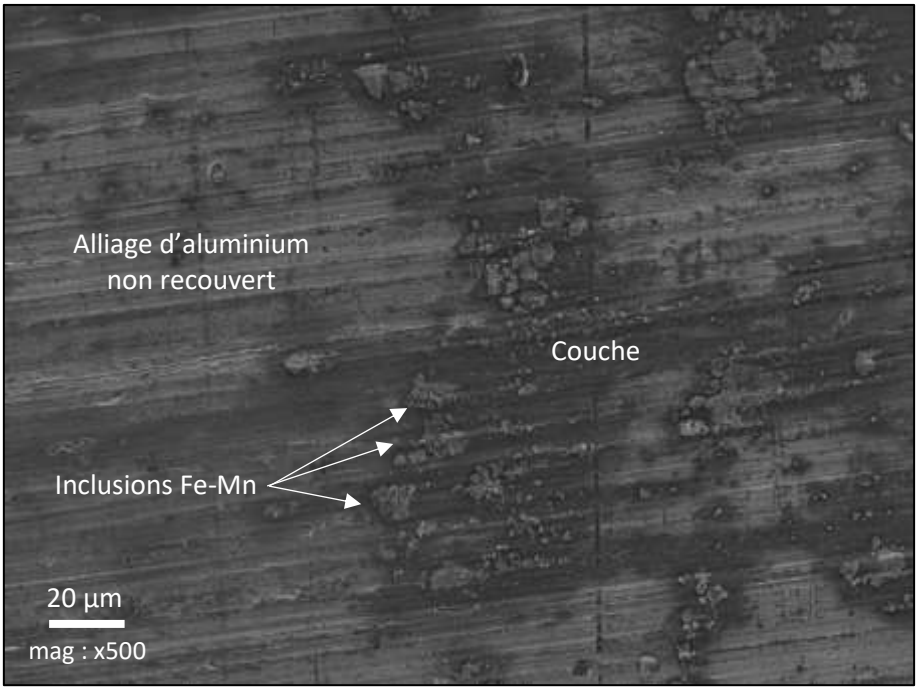


Figure 6-11 : Observation MEB (rétrodiffusé) en surface d'une électrode après 5 jours d'immersion en condition biotique. La couche s'est formée préférentiellement autour d'inclusions fer-manganèse mais également le long des raies causées par le polissage.

Ensuite, la couche se développe au cours de l'immersion jusqu'à recouvrir une grande partie de la surface. Le potentiel libre mesuré au début est modifié par la formation de la couche. En mesurant l'OCP pendant l'immersion, on observe une « phase de transition » correspondant à une baisse rapide puis une stabilisation du potentiel. Un pic du courant de corrosion est enregistré pendant la phase de transition, puis celui-ci diminue au cours de l'immersion.

- Après un certain développement, la croissance de cette première couche dense s'arrête et une couche poreuse se forme au-dessus. La couche poreuse est majoritairement composée de magnésium, silicium, oxygène et d'une faible quantité d'aluminium. En effet, à ce stade de formation de la couche, il n'y a plus de dissolution de l'aluminium. On remarque également que cette couche ne contient pas de calcium, contrairement à la première couche dense. A l'instar de la couche dense, l'analyse RAMAN/infrarouge n'a pas été concluante. D'après l'analyse élémentaire effectuée par STEM-EDX, la composition supposée de cette couche poreuse se résume à de l'alumine, des spinelles ou de la mullite.
Pour tenter d'expliquer ce changement de structure entre couche dense et poreuse, on peut s'intéresser à l'évolution de la population microbienne. En comparant les populations bactériennes pour les deux durées d'immersion, le genre *Pseudoalteromonas* détecté dans le biofilm de 10 jours ne l'est plus dans celui de 21. Parmi les bactéries de ce genre, *Pseudoalteromonas lipolytica* pourrait être présente et favoriser la biominéralisation du calcium et du magnésium pour former la couche dense. L'absence de *Pseudoalteromonas* à 21 jours pourrait ainsi expliquer l'absence de calcium dans la couche poreuse. D'autres bactéries sont certainement impliquées dans la formation de cette couche poreuse qui est totalement absente en condition abiotique. Cette couche poreuse vue en surface au MEB (Figure 6-12), apparaît comme étant un enchevêtrement d'aiguilles.

- La dernière étape de formation de la couche se produit quand l'enchevêtrement d'aiguilles se densifie pour former une surface lisse très concentrée en magnésium et oxygène d'après l'analyse STEM-EDX. Cette formation de couche lisse est également absente en condition abiotique.

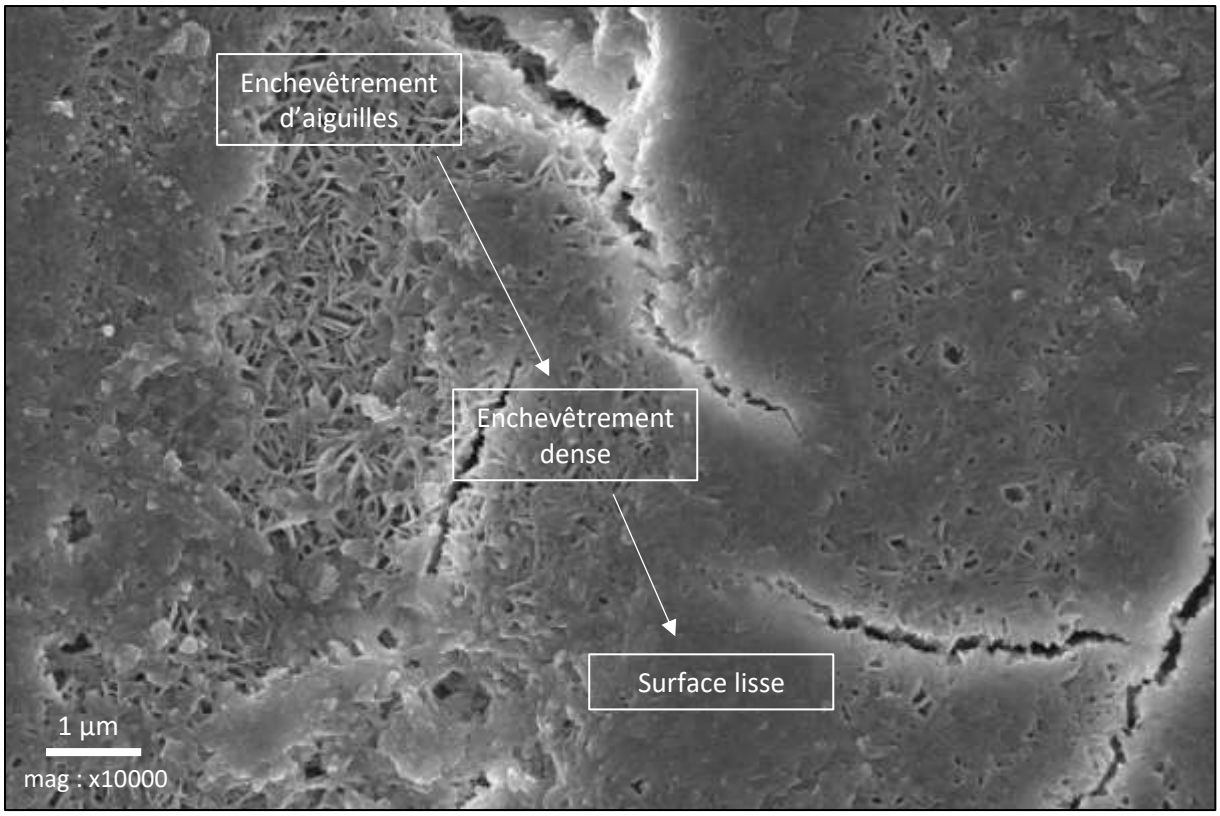


Figure 6-12 : Observation MEB (rétrodiffusé) de la surface d'une couche formée sur une électrode immergée pendant 21 jours en condition biotique. On peut voir les différents stades de la couche externe poreuse : l'enchevêtrement d'aiguilles se densifie pour former une surface lisse

Toutes ces observations permettent d'affirmer que la population microbienne issue des sédiments de marais salants a contribué à créer un ensemble de couches dont la structure, la composition et les propriétés sont différentes de la couche créée en condition abiotique.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

La mise au point de nouveaux procédés de traitement contre la corrosion des alliages d'aluminium est un défi pour trouver des solutions au moins aussi efficaces que celles actuellement utilisées, tant sur le plan économique qu'écologique. Une attention particulière est portée dans le but d'éliminer l'utilisation de substances dangereuses dans les procédés, tel que le chrome hexavalent. La clé pour résoudre ce problème pourrait paradoxalement provenir du milieu marin, pourtant connu pour fortement corroder les matériaux immergés sans protection.
Dans cette thèse, des sédiments de marais salants ont été utilisés pour apporter une solution à cette problématique. Les objectifs de ce travail ont donc été d'évaluer si une protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium pouvait être obtenue à partir de cette source de microorganismes, de comprendre comment cette protection était obtenue et de caractériser son efficacité.

En premier lieu, la priorité a été de démontrer que les microorganismes provenant des sédiments avaient une influence sur la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 5083, alliage couramment utilisé dans l'industrie marine. Un suivi journalier des paramètres électrochimiques a été effectué pendant l'immersion des électrodes dans le milieu, eau de mer et sédiments.

A l'issue des essais, on observe qu'une couche noire recouvre la surface. Des observations en microscopie électronique à balayage (SEM) et transmission (TEM) montrent que ce dépôt noir est constitué d'une double structure : une couche dense développée sur la matrice de l'alliage, recouverte d'une seconde couche poreuse. Une analyse par EDX (Energy-Dispersive X-ray) permet de déterminer que ces deux couches ont des compositions différentes. La couche dense est majoritairement composée d'aluminium, oxygène, magnésium, silicium et calcium, alors que la couche poreuse contient des quantités importantes de silicium, magnésium, oxygène et une faible quantité d'aluminium. L'observation au TEM en mode diffraction indique que ces couches sont amorphes, aucun réseau cristallin ne pouvant être déterminé. Il a été vérifié que l'origine de ces couches est bien liée à l'activité des microorganismes et non à des effets purement abiotiques. Les électrodes de référence issues d'expériences abiotiques présentent une corrosion importante et aucune couche noire n'est visible. Nous avons donc la confirmation que le biofilm développé à partir des sédiments de marais salants contribue significativement aux modifications de la surface.

Les conditions expérimentales retenues pour une meilleure maitrise des phénomènes de modification de surface sont les suivantes :
- Contrôle de la température à 30°C, afin de promouvoir le développement des microorganismes.
- Aération par un système de bullage circulaire pour une oxygénation homogène du réacteur afin d'éviter les modifications inégalement réparties sur la surface de l'électrode (implication de microorganismes aérobies dans le mécanisme de formation des couches).
- Composition du milieu : 90% d'eau de mer, 5% de sédiments « solides » et 5% du liquide surnageant. La partie solide des sédiments, anaérobie, apporte des éléments minéraux et des nutriments, les microorganismes aérobies proviennent principalement de la partie liquide.
- Etat de surface initial de l'électrode d'alliage d'aluminium : polissage au grain 240. La maîtrise de l'état de surface a été démontré par divers niveaux de polissage (usinage brut ; grain 80, 240, 400 et 800). Une surface très hétérogène influence le développement des couches. La rugosité impacte l'adhésion des microorganismes. Le polissage permet une meilleure maîtrise de l'état de surface avant immersion. La rugosité optimale résulte de deux effets antagonistes. La diminution de la rugosité permet une meilleure résistance à la corrosion abiotique en réduisant la réactivité de la surface mais

une rugosité trop faible est défavorable à l'adhésion des bactéries. Le polissage au grain 240 a été déterminé comme étant le meilleur compromis entre ces deux phénomènes puisqu'on obtient ainsi la couche homogène la plus épaisse.
-Temps d'attente entre polissage et immersion de l'électrode : 3 mois. Le polissage détruisant l'ensemble du film passif naturel présent, la surface exposée est alors très réactive. Les imperfections de la surface (inclusions, défauts du polissage, …) influencent grandement le développement de la couche. Il a été montré qu'un temps de 3 mois de stockage permet la formation un film passif naturel suffisamment mature pour obtenir des modifications de surface homogènes et reproductibles.

Sur ces bases, il a été possible d'avancer dans la compréhension du phénomène de formation de la couche protectrice et de suggérer le mécanisme suivant :
- Après immersion de l'électrode, les bactéries colonisent préférentiellement les creux de la surface et les zones autour des inclusions cathodiques. L'analyse du biofilm permet de confirmer la présence de bactéries aérobies du genre *Marinobacter*, capables de catalyser la réduction de l'oxygène. De même, les inclusions Fe-Mn sont des sites cathodiques siège de la réduction de l'oxygène. Cette réaction, exacerbée par l'activité des microorganismes, entraine une augmentation du pH et la dissolution du film passif.
- L'alliage d'aluminium est oxydé à proximité des sites cathodiques où le film passif a été détruit. Le pH élevé autour de ces sites permet une précipitation de l'aluminium, combiné aux éléments chimiques apportés par l'eau de mer et les sédiments de marais salants. Cette précipitation, qui peut être associée à de la biominéralisation indirecte correspond à la formation d'une couche dense et amorphe. L'étude de la littérature permet de supposer que certains des composés suivants se sont formés : alumine Al_2O_3, spinelles $MgAl_2O_4/AlO_x$ et $MgAl_2O_4/MgO_x$, mullite $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, carbonate de calcium $CaCO_3$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$. Par ailleurs, il se pourrait que l'espèce *Pseudoalteromonas* qui a été détectée participe à la biominéralisation directe de la couche dense en favorisant la précipitation de composés contenant du calcium et magnésium.
- Lorsque cette couche dense atteint un certain stade de développement, une seconde couche poreuse se développe. Celle-ci est formée d'un enchevêtrement d'aiguilles. Sa composition est différente de celle de la couche dense, puisqu'elle ne contient pas de calcium mais qu'elle est riche en silicium, magnésium et oxygène. De l'aluminium est également présent mais sa concentration décroit au fur et à mesure du développement de la couche poreuse. L'alliage d'aluminium n'est plus dissous à cette étape de la formation. Le changement de type de la couche pourrait être expliqué par une évolution de la population bactérienne. L'absence de calcium dans la couche poreuse pourrait correspondre avec la disparition de l'espèce *Pseudoalteromonas*.
- Enfin, la dernière étape que nous avons été en mesure d'observer lors du développement de la couche poreuse correspond à une densification de l'enchevêtrement d'aiguilles, donnant lieu à la formation d'une surface lisse.

Par ailleurs, les propriétés des couches ont été étudiées par électrochimie et comparées avec leur référence abiotique. La présence de ces couches diminue significativement le courant de corrosion et augmente donc la résistance aux transferts de charges. La sensibilité à la corrosion générale de l'alliage d'aluminium est donc plus faible. La protection apportée par les couches réduit également la sensibilité de l'alliage à la corrosion par piqûre, dont les domaines de passivité totale et surtout de passivité parfaite sont notoirement plus élevés.

Conclusions et perspectives

Les couches formées grâce aux microorganismes des sédiments de marais salants protègent donc efficacement l'alliage d'aluminium contre la corrosion.

Pour poursuivre ce travail de recherche, plusieurs pistes pourraient être explorées :
- Les éléments chimiques présents dans les couches ont été déterminés par spectroscopie EDX, cependant les composés minéraux restent inconnus. Les analyses par spectroscopie Raman n'ont pas été concluantes car la nature amorphe des composés a entrainé un bruit trop important sur la mesure. Afin de caractériser ces composés, il serait opportun d'effectuer une analyse par spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) pour identifier la structure chimique des molécules organiques et inorganiques. Une analyse par ATG (Analyse ThermoGravimétrique) pourrait confirmer les résultats obtenus par RMN mais également fournir des informations complémentaires telles que la quantité d'eau contenue dans les couches.
- Les analyses de biofilms présentent une part significative de la population encore non identifiée, du fait de la faible quantité de biofilm recueillie sur les électrodes. Il conviendrait donc de reproduire les essais sur des électrodes plus grandes pour obtenir une quantité d'ADN plus importante, permettant d'accéder à une analyse plus complète des phylotypes.
- Une connaissance des composés minéraux des couches et une analyse plus exhaustive du biofilm permettrait de compléter le mécanisme de formation de la couche proposé dans la thèse, en s'appuyant également sur une étude thermodynamique et cinétique.
- Un procédé abiotique pourrait être déduit de ce mécanisme, et mis en œuvre pour reproduire des couches similaires à celles générées par les microorganismes issus de sédiments de marais salants.
- Une analyse des couches produites pourrait être alors réalisée selon les protocoles définis dans la thèse. Des tests de résistance à la corrosion plus poussés pourraient être effectués sur le terrain, par l'immersion en milieu marin naturel, mais également en utilisant des protocoles proches des standards industriels tels que l'essai au brouillard salin.
- Une caractérisation des propriétés physiques serait également nécessaire pour déterminer si ces couches peuvent être utilisées comme revêtement : essais d'adhérence du revêtement, mesures de dureté, mesures de la porosité et essais mécaniques tels que la résistance à l'abrasion.

Ce travail de recherche constitue une approche novatrice des procédés de protection des alliages d'aluminium contre la corrosion par biomimétisme. En adéquation avec les enjeux environnementaux actuels, cette étude ouvre des perspectives de recherche pour la mise au point d'une nouvelle méthode de protection des alliages d'aluminium à échelle industrielle.

RÉFÉRENCES

Références

Abdolahi, A., Hamzah, E., Ibrahim, Z., Hashim, S., 2014. Microbially influenced corrosion of steels by Pseudomonas aeruginosa. Corrosion Reviews 32, 129–141. https://doi.org/10.1515/corrrev-2013-0047

Acosta, G., Veleva, L., López, J.L., López-Sauri, D.A., 2019. Contrasting initial events of localized corrosion on surfaces of 2219-T42 and 6061-T6 aluminum alloys exposed in Caribbean seawater. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 29, 34–42. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64912-X

Adams, F.V., Akinwamide, S.O., Obadele, B., Olubambi, P.A., 2021. Comparison study on the corrosion behavior of aluminum alloys in different acidic media. Materials Today: Proceedings 38, 1040–1043. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.781

AFNOR, 2019. BS EN 573-3:2019 E. Aluminium and aluminium alloys - Chemical composition and form of wrought products.

AFNOR, 2018. NF EN 485-2/IN1:2018. Aluminium and aluminium alloys - Sheet, strip and plate - Part 2 : mechanical properties.

AFNOR, 2017. NF EN 515:2017 E. Aluminium and aluminium alloys - Wrought products - Temper designations.

Ahn, Y.-B., Kerkhof, L.J., Haggblom, M.M., 2009. Desulfoluna spongiiphila sp. nov., a dehalogenating bacterium in the Desulfobacteraceae from the marine sponge Aplysina aerophoba. International Journal Of Systematic And Evolutionary Microbiology 59, 2133–2139. https://doi.org/10.1099/ijs.0.005884-0

Almansour, A., Azizi, M., Jesri, A., Entakly, S., 2015. Effect of Surface Roughness on Corrosion behavior of Aluminum Alloy 6061 in Salt Solution (3.5%NaCl). International Journal of Academic Scientific Research 3, 37–45.

Al-Moubaraki, A.H., Al-Rushud, H.H., 2018. The Red Sea as a Corrosive Environment: Corrosion Rates and Corrosion Mechanism of Aluminum Alloys 7075, 2024, and 6061. International Journal of Corrosion 2018, 1–15. https://doi.org/10.1155/2018/2381287

Alvarado G., C., Sancy, M., Blamey, J.M., Galarce, C., Monsalve, A., Pineda, F., Vejar, N., Páez, M., 2017. Electrochemical characterization of aluminum alloy AA2024 − T3 influenced by bacteria from Antarctica. Electrochimica Acta 247, 71–79. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.127

Amara, I., Miled, W., Slama, R.B., Ladhari, N., 2018. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. Environmental Toxicology and Pharmacology 57, 115–130. https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.12.001

Andreatta, F., Paussa, L., Aldighieri, P., Lanzutti, A., Raps, D., Fedrizzi, L., 2010. Corrosion behaviour of sol–gel treated and painted AA2024 aluminium alloy. Progress in Organic Coatings 69, 133–142. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.012

Atalah, J., Blamey, L., Köhler, H., Alfaro-Valdés, H.M., Galarce, C., Alvarado, C., Sancy, M., Páez, M., Blamey, J.M., 2020. Study of an Antarctic thermophilic consortium and its influence on the electrochemical behavior of aluminum alloy 7075-T6. Bioelectrochemistry 133, 107450. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.107450

Atapour, M., Sarlak, H., Esmailzadeh, M., 2016. Pitting corrosion susceptibility of friction stir welded lean duplex stainless steel joints. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 83, 721–728. https://doi.org/10.1007/s00170-015-7601-5

Awad, A.M., Ghazy, E.A., Abo El-Enin, S.A., Mahmoud, M.G., 2012. Electropolishing of AISI-304 stainless steel for protection against SRB biofilm. Surface and Coatings Technology 206, 3165–3172. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.046

Aziz, P.M., 1956. Application of the Statistical Theory of Extreme Values To the Analysis of Maximum Pit Depth Data for Aluminum. Corrosion 12, 35–46. https://doi.org/10.5006/0010-9312-12.10.35

Aziz, P.M., Godard, H.P., 1952. Pitting Corrosion Characteristics of Aluminum - Influence of Magnesium and Manganese. Industrial & Engineering Chemistry 44, 1791–1795. https://doi.org/10.1021/ie50512a028

Références

Bargeron, C.B., Givens, R.B., 1980. Precursive Blistering in the Localized Corrosion of Aluminum. CORROSION 36, 618–625. https://doi.org/10.5006/0010-9312-36.11.618

Barralis, J., Maeder, G., 2005. Métallurgie: élaboration, structures-propriétés, normalisation. AFNOR : Nathan, Paris.

Barton, K., Cullen, M., Duffy, B., 2017. Sol-Gel Chemistry Engineering for Corrosion Protection, in: Pillai, S.C., Hehir, S. (Eds.), Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. Springer International Publishing, Cham, pp. 197–241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_7

Barton, L.L., Fauque, G.D., 2009. Chapter 2 Biochemistry, Physiology and Biotechnology of Sulfate-Reducing Bacteria, in: Advances in Applied Microbiology. Elsevier, pp. 41–98. https://doi.org/10.1016/S0065-2164(09)01202-7

Barton, L.L., Tomei, F.A., 1995. Characteristics and Activities of Sulfate-Reducing Bacteria, in: Barton, L.L. (Ed.), Sulfate-Reducing Bacteria. Springer US, Boston, MA, pp. 1–32. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1582-5_1

Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H.-C., Scotto, V., Sand, W., 2000. Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion. Brite-Euram Thematic Network on MIC of industrial materials.

Beech, I.B., Cheung, C.W.S., 1995. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. International Biodeterioration & Biodegradation 35, 59–72. https://doi.org/10.1016/0964-8305(95)00082-G

Berzins, A., Lowson, R., Mirams, K., 1977. Aluminium corrosion studies. III. Chloride adsorption isotherms on corroding aluminium. Australian Journal of Chemistry 30, 1891. https://doi.org/10.1071/CH9771891

Bhatt, H., Manavbasi, A., Rosenquist, D., 2009. Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces. Metal Finishing 107, 39–47. https://doi.org/10.1016/S0026-0576(09)80292-4

Birbilis, N., Hinton, B., 2011. Corrosion and corrosion protection of aluminium, in: Fundamentals of Aluminium Metallurgy. Elsevier, pp. 574–604. https://doi.org/10.1533/9780857090256.2.574

Bobby Kannan, M., Bala Srinivasan, P., Raja, V.S., 2011. Stress corrosion cracking (SCC) of aluminium alloys, in: Stress Corrosion Cracking. Elsevier, pp. 307–340. https://doi.org/10.1533/9780857093769.3.307

Bogar, F.D., Foley, R.T., 1972. The Influence of Chloride Ion on the Pitting of Aluminum. Journal of The Electrochemical Society 119, 462. https://doi.org/10.1149/1.2404232

Bonino, J.-P., Xuereb, E., Esteban, J., Ansart, F., 2011. Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion. Matériaux & Techniques 99, 41–50. https://doi.org/10.1051/mattech/2011012

Bos, P., Kuenen, J.G., 1986. Microbiology of sulfur-oxidizing bacteria, Microbial Corrosion, Proc.Conf., 18-27. Antony Rowe Ltd, Chippenham.

Buchheit, R.G., 2018. Corrosion Resistant Coatings and Paints, in: Handbook of Environmental Degradation of Materials. Elsevier, pp. 449–468. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00022-8

Busalmen, J.P., Vázquez, M., de Sánchez, S.R., 2002. New evidences on the catalase mechanism of microbial corrosion. Electrochimica Acta 47, 1857–1865. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00899-4

Buvignier, A., Patapy, C., Lavigne, M.P., Paul, E., Bertron, A., 2019. Resistance to biodeterioration of aluminium-rich binders in sewer network environment: Study of the possible bacteriostatic effect and role of phase reactivity. Cement and Concrete Research 123, 105785. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105785

Campestrini, P., Terryn, H., Hovestad, A., de Wit, J.H.W., 2004. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. Surface and Coatings Technology 176, 365–381. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00743-6

Références

Cescutti, P., Toffanin, R., Pollesello, P., Sutherland, I.W., 1999. Structural determination of the acidic exopolysaccharide produced by a Pseudomonas sp. strain 1.15. Carbohydrate Research 315, 159–168. https://doi.org/10.1016/S0008-6215(98)00318-8

Champigneux, P., Delia, M.-L., Bergel, A., 2018. Impact of electrode micro- and nano-scale topography on the formation and performance of microbial electrodes. Biosensors and Bioelectronics 118, 231–246. https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.06.059

Characklis, W.G., Marshall, K.C. (Eds.), 1990. Biofilms, Wiley series in ecological and applied microbiology. Wiley, New York.

Charitidou, E., Papapolymerou, G., Haidemenopoulos, G.N., Hasiotis, N., Bontozoglou, V., 1999. Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminium alloy 2024. Scripta Materialia 41, 1327–1332. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00292-4

Chen, S., Wang, P., Zhang, D., 2014. Corrosion behavior of copper under biofilm of sulfate-reducing bacteria. Corrosion Science 87, 407–415. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.001

Clapp, W., 1973. Anaerobic bacterial corrosion of metal in sea water at elevated hydrostatic pressures. Scientific and Technical Aerospace Reports 10, 358.

Colombié, M., 2008. Matériaux métalliques. Dunod, Paris.

Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards chromium VI compoundsText with EEA relevance, 2014. 3.

Constantin, F., 2011. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), Lyon.

Cote, C., Rosas, O., Basseguy, R., 2015. Geobacter sulfurreducens: An iron reducing bacterium that can protect carbon steel against corrosion? Corrosion Science 94, 104–113. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.044

Cramer, S., 2005. ASM handbook - Corrosion Materials, 10th editon. ed. ASM International, Materials Park, Ohio.

Cramer, S.D., Covino, B.S. (Eds.), 2003a. Evaluating Uniform Corrosion, in: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International, pp. 542–544. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13a.a0003660

Cramer, S.D., Covino, B.S. (Eds.), 2003b. Microbiologically Influenced Corrosion, in: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International, pp. 398–416. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13a.a0003637

Creus, J., Sabot, R., Refait, P., 2019. Corrosion et protection des métaux en milieu marin. Techniques de l'ingénieur, Bioprocédés et bioproductions 20.

Cui, Y., Li, J., Ding, Q., 2017. Research of Microorganism Corrosion Properties of 2024-T31 Aluminum-Magnesium Alloy in Oil-Water System. International Journal of Corrosion 2017, 1–9. https://doi.org/10.1155/2017/5041347

D. Vejar, N., 2016. Enhanced Corrosion of 7075 Alloy by the Presence of Bacillus megaterium. International Journal of Electrochemical Science 9723–9733. https://doi.org/10.20964/2016.11.33

Dai, X., Wang, H., Ju, L.-K., Cheng, G., Cong, H., Newby, B.Z., 2016. Corrosion of aluminum alloy 2024 caused by Aspergillus niger. International Biodeterioration & Biodegradation 115, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.009

Dang, H., Li, T., Chen, M., Huang, G., 2008. Cross-Ocean Distribution of *Rhodobacterales* Bacteria as Primary Surface Colonizers in Temperate Coastal Marine Waters. Applied and Environmental Microbiology 74, 52–60. https://doi.org/10.1128/AEM.01400-07

Dannenberg, S., Kroder, M., Dilling, W., Cypionka, H., 1992. Oxidation of H2, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O2 or nitrate by sulfate-reducing bacteria. Archives of Microbiology 158, 93–99. https://doi.org/10.1007/BF00245211

de Andrade, J.S., Vieira, M.R.S., Oliveira, S.H., de Melo Santos, S.K., Urtiga Filho, S.L., 2020. Study of microbiologically induced corrosion of 5052 aluminum alloy by sulfate-reducing bacteria in

seawater. Materials Chemistry and Physics 241, 122296. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122296

de Damborenea, J., Conde, A., Arenas, M.A., 2014. Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions, in: Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors. Elsevier, pp. 84–116. https://doi.org/10.1533/9780857093585.84

Debuy, S., Pecastaings, S., Bergel, A., Erable, B., 2015. Oxygen-reducing biocathodes designed with pure cultures of microbial strains isolated from seawater biofilms. International Biodeterioration & Biodegradation 103, 16–22. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.028

del Olmo, R., Tiringer, U., Milošev, I., Visser, P., Arrabal, R., Matykina, E., Mol, J.M.C., 2021. Hybrid sol-gel coatings applied on anodized AA2024-T3 for active corrosion protection. Surface and Coatings Technology 419, 127251. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127251

Deltombe, E., Pourbaix, M., Groot, C., U.S. Atomic Energy Commission, United States, Energy Research and Development Administration, 1957. The electrochemical behavior of aluminum potential-pH diagram of the system Al-H2O, at 25°C a [WWW Document]. URL http://books.google.com/books?id=bzRUiWJZ0cIC

Delucchi, M., Benedetti, A., Valenza, F., Delsante, S., Castelli, F., Faimali, M., 2019. Corrosion phenomena on aluminium alloys spontaneously mitigated in natural seawater. La Metallurgia Italiana 5.

Develay, R., 1992. Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. Techniques de l'Ingénieur, Métaux et alliages non ferreux.

Diggle, J.W., Vijh, A.K. (Eds.), 1976. Oxides and oxide films. Vol. 4, Anodic behavior of metals and semiconductors series. Dekker, New York.

Dinh, H.T., Kuever, J., Mußmann, M., Hassel, A.W., Stratmann, M., Widdel, F., 2004. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. Nature 427, 829–832. https://doi.org/10.1038/nature02321

Divet, L., 2001. Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

DONG, X., GUAN, F., XU, L., DUAN, J., HOU, B., 2021. Progress on the Corrosion Mechanism of Sulfate-reducing Bacteria in Marine Environment on Metal Materials. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection.

Dumas, C., Basseguy, R., Bergel, A., 2008. DSA to grow electrochemically active biofilms of Geobacter sulfurreducens. Electrochimica Acta 53, 3200–3209. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.066

Dunlop, H.M., Benmalek, M., 1997. Role and Characterization of Surfaces in the Aluminium Industry. Le Journal de Physique IV 07, C6-163-C6-174. https://doi.org/10.1051/jp4:1997614

Dunsmore, B., Whitfield, T., Lawson, P.A., Collins, M.D., 2004. Corrosion by Sulfate Reducing Bacteria that Utilize Nitrate. Presented at the CORROSION 2004, New Orleans.

Dupraz, C., Visscher, P.T., Baumgartner, L.K., Reid, R.P., 2004. Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas): Microbe-mineral interactions, Eleuthera Island, Bahamas. Sedimentology 51, 745–765. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2004.00649.x

Dzierzewicz, Z., Cwalina, B., Chodurek, E., Bulas, L., 1997. Differences in hydrogenase and APS-reductase activity between Desulfovibrio desulfuricans strains growing on sulphate or nitrate. Acta Biologica Cracoviensia. Series Botanica 39, 9–15.

Ed, V.H.K.R., 1967. Aluminum - Volume 1: Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams.

Edeleanu, C., Evans, U.R., 1951. The causes of the localized character of corrosion on aluminium. Transactions of the Faraday Society 47, 1121. https://doi.org/10.1039/tf9514701121

El Haji, M., Abdelgader, A., Louis, C., Breton, G., 1998. Un cas de corrosion biologique en eau de bassin portuaire. La Houille Blanche 84, 65–69. https://doi.org/10.1051/lhb/1998096

Emregül, K.C., Aksüt, A.A., 2003. The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum. Corrosion Science 45, 2415–2433. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00097-0

Engel, W.B., 1969. Role of metallic ion concentrating organisms in corrosion of metals. NACE International 25, 36.

Références

Enning, D., Garrelfs, J., 2014. Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. Applied and Environmental Microbiology 80, 1226–1236. https://doi.org/10.1128/AEM.02848-13

Enning, D., Venzlaff, H., Garrelfs, J., Dinh, H.T., Meyer, V., Mayrhofer, K., Hassel, A.W., Stratmann, M., Widdel, F., 2012. Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust. Environmental Microbiology 14, 1772–1787. https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2012.02778.x

Esmailzadeh, S., Aliofkhazraei, M., Sarlak, H., 2018. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 54, 976–989. https://doi.org/10.1134/S207020511805026X

Faimali, M., Chelossi, E., Pavanello, G., Benedetti, A., Vandecandelaere, I., De Vos, P., Vandamme, P., Mollica, A., 2010. Electrochemical activity and bacterial diversity of natural marine biofilm in laboratory closed-systems. Bioelectrochemistry 78, 30–38. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.04.012

Fenchel, T., King, G.M., Blackburn, T.H., 2012. Aquatic Sediments, in: Bacterial Biogeochemistry. Elsevier, pp. 121–142. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415836-8.00007-4

Fiaud, C., Azerad, G., Grosgogeat, E., 1986. Corrosion de l'aluminium sous couche mince électrolytique, corrosion à la ligne d'eau et corrosion au stockage. Journées Durabilité de l'aluminium et de ses alliages dans les industries électriques, Cefracor 33–37.

Flemming, H.-C., Wingender, J., 2010. The biofilm matrix. Nature Reviews Microbiology 8, 623–633. https://doi.org/10.1038/nrmicro2415

Flint, S.H., Brooks, J.D., Bremer, P.J., 2000. Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant streptococci. Journal of Food Engineering 43, 235–242. https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00157-0

Foley, R.T., 1986. Localized Corrosion of Aluminum Alloys—A Review. Corrosion 42, 277–288. https://doi.org/10.5006/1.3584905

Frank, B.P., Belfort, G., 2003. Polysaccharides and sticky membrane surfaces: critical ionic effects. Journal of Membrane Science 212, 205–212. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00502-1

Frankel, R.B., 2003. Biologically Induced Mineralization by Bacteria. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 54, 95–114. https://doi.org/10.2113/0540095

Furkan, M., Rizvi, A., Alam, M.T., Naeem, A., 2018. Peroxidase improves the activity of catalase by preventing aggregation during TFE-induced denaturation. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics 36, 551–560. https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1287007

Galyon Dorman, S.E., Reid, T.A., Hoff, B.K., Henning, D.H., Collins, S.E., 2015. The effect of corrosion inhibitors on environmental fatigue crack growth in Al–Zn–Mg–Cu. Engineering Fracture Mechanics 137, 56–63. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2014.12.009

Gao, Y., Feng, D., Moradi, M., Yang, C., Jin, Y., Liu, D., Xu, D., Chen, X., Wang, F., 2021. Inhibiting corrosion of aluminum alloy 5083 through Vibrio species biofilm. Corrosion Science 180, 109188. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109188

Garrity, G.M., Brenner, D.J., Krieg, N.R., Staley, J.T., 2005. Bergey's manual of systematic bacteriology, Second ed. ed. Springer, New York.

Gehring, G.A., Peterson, M.H., 1981. Corrosion of 5456-H117 Aluminum in High Velocity Sea Water. Corrosion 37, 232–242. https://doi.org/10.5006/1.3577276

Ghali, E., 2010. Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. https://doi.org/10.1002/9780470531778

Ghannoum, M.A., Parsek, M.R., Whiteley, M., Mukherjee, P.K. (Eds.), 2015. Microbial biofilms, Second edition. ed. ASM Press, Washington D.C.

Gigandet, M.-P., Thiery, L., 2004. Traitements de conversion sans chrome hexavalent. Techniques de l'Ingénieur, Traitements de surface des métaux en milieu aqueux.

Références

Gimenez, Ph., Rameau, J.J., Reboul, M.C., 1981. Experimental pH Potential Diagram of Aluminum for Sea Water. Corrosion 37, 673–682. https://doi.org/10.5006/1.3577557

Godard, H.P., 1967. Oxide Film Growth over Five Years on Some Aluminum Sheet Alloys in Air of Varying Humidity at Room Temperature. Journal of The Electrochemical Society 114, 354. https://doi.org/10.1149/1.2426593

Godard, H.P., 1960. The corrosion behavior of aluminum in natural waters. The Canadian Journal of Chemical Engineering 38, 167–173. https://doi.org/10.1002/cjce.5450380507

Goswami, R., Spanos, G., Pao, P.S., Holtz, R.L., 2010. Precipitation behavior of the ß phase in Al-5083. Materials Science and Engineering: A 527, 1089–1095. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.007

Gu, T., Jia, R., Unsal, T., Xu, D., 2019. Toward a better understanding of microbiologically influenced corrosion caused by sulfate reducing bacteria. Journal of Materials Science & Technology 35, 631–636. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.026

Guan, F., Duan, J., Zhai, X., Wang, N., Zhang, J., Lu, D., Hou, B., 2020. Interaction between sulfate-reducing bacteria and aluminum alloys—Corrosion mechanisms of 5052 and Al-Zn-In-Cd aluminum alloys. Journal of Materials Science & Technology 36, 55–64. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.009

Guan, F., Zhai, X., Duan, J., Zhang, J., Li, K., Hou, B., 2017. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy. Surface and Coatings Technology 316, 171–179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.057

Guinier, A., 1942. Le mécanisme de la précipitation dans un cristal de solution solide métallique. - Cas des systèmes aluminium-cuivre et aluminium-argent. Journal de Physique et le Radium 3, 124–136. https://doi.org/10.1051/jphysrad:0194200307012400

Guo, Y., Frankel, G.S., 2012. Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. Surface and Coatings Technology 206, 3895–3902. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.046

Hagans, P.L., Haas, C.M., 1994. Chromate Conversion Coatings. ASM Handbook, Surface Engineering 5, 7. https://doi.org/10.1361/asmhba0001275

Hagyard, T., Earl, W.B., Kirkpatrick, K.J., Watson, I.G., 1966. The Electrode Potential of Evaporated Aluminum Films in Chloride Solution. Journal of The Electrochemical Society 113, 962. https://doi.org/10.1149/1.2424170

Han, Y., Perner, M., 2015. The globally widespread genus Sulfurimonas: versatile energy metabolisms and adaptations to redox clines. Frontiers in Microbiology 6, 989. https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00989

Han, Y., Perner, M., 2014. The role of hydrogen for Sulfurimonas denitrificans' metabolism. PloS One 9, e106218. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106218

Hedrick, H., Reynolds, R., Crum, M., 1969. Microbiological corrosion of aircraft metal alloys. Developments in Industrial Microbiology 10, 228–233.

Helbig, R., Günther, D., Friedrichs, J., Rößler, F., Lasagni, A., Werner, C., 2016. The impact of structure dimensions on initial bacterial adhesion. Biomater. Sci. 4, 1074–1078. https://doi.org/10.1039/C6BM00078A

Hesse, W., 2016. Aluminium material data sheets, 7th edition. ed, Beuth Wissen. Beuth Verlag GmbH, Berlin Wien Zürich.

Hogg, S., 2005. Essential microbiology. John Wiley and Sons, West Sussex ; Hoboken, NJ.

Huang, J., Li, Z., Liaw, B.Y., Zhang, J., 2016. Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations. Journal of Power Sources 309, 82–98. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.073

Hunter, M.S., Fowle, P., 1956. Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum. J. Electrochem. Soc. 103, 482–485. https://doi.org/10.1149/1.2430389

Ismail, A., Suhairi, L., 2014. Effect of Temperature and Salinity on the Localized Corrosion of Stainless Steel 316L. Applied Mechanics and Materials 660, 130–134. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.660.130

Références

Ivanova, E.P., Truong, V.K., Webb, H.K., Baulin, V.A., Wang, J.Y., Mohammodi, N., Wang, F., Fluke, C., Crawford, R.J., 2011. Differential attraction and repulsion of Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa on molecularly smooth titanium films. Sci Rep 1, 165. https://doi.org/10.1038/srep00165

Iverson, W., 1987. Microbial Corrosion of Metals. Advances in Applied Microbiology 32, 36. https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70077-7

Iverson, W.P., Olson, G.J., 1983. Anaerobic corrosion by sulfate-reducing bacteria due to a highly-reactive volatile phosphorus compound. Final report.

Janosch, C., Remonsellez, F., Sand, W., Vera, M., 2015. Sulfur Oxygenase Reductase (Sor) in the Moderately Thermoacidophilic Leaching Bacteria: Studies in Sulfobacillus thermosulfidooxidans and Acidithiobacillus caldus. Microorganisms 3, 707–724. https://doi.org/10.3390/microorganisms3040707

Jaume, J., Delia, M.L., Marques, M.J.F., Basséguy, R., 2019. Corrosion of Al-Mg alloys in Marine Environment - Influence of Microbial Activity. Presented at the EUROCORR 2019, Seville.

Javaherdashti, R., 2017. Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight, Engineering Materials and Processes. Springer International Publishing, p.179-180. https://doi.org/10.1007/978-3-319-44306-5

Javaherdashti, R., 2008. Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight, Engineering materials and processes. Springer, p.52.

Javaherdashti, R., Akvan, F., 2020. Microbiologically Influenced Corrosion (MIC), in: Failure Modes, Effects and Causes of Microbiologically Influenced Corrosion. Elsevier, pp. 43–104. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818448-6.00003-X

Javaherdashti, R., Akvan, F., 2017. Hydrostatic testing, corrosion, and microbiologically influenced corrosion: a field manual for control and prevention. Taylor & Francis, a CRC title, part of the Taylor & Francis imprint, a member of the Taylor & Francis Group, the academic division of T&F Informa, plc, Boca Raton.

Jayaraman, A., Cheng, E.T., Earthman, J.C., Wood, T.K., 1997a. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion. Applied Microbiology and Biotechnology 48, 11–17. https://doi.org/10.1007/s002530051007

Jayaraman, A., Earthman, J.C., Wood, T.K., 1997b. Corrosion inhibition by aerobic biofilms on SAE 1018 steel. Applied Microbiology and Biotechnology 47, 62–68. https://doi.org/10.1007/s002530050889

Jayaraman, A., Hallock, P.J., Carson, R.M., Lee, C.-C., Mansfeld, F.B., Wood, T.K., 1999a. Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrobial peptides generated in situ. Applied Microbiology and Biotechnology 52, 267–275. https://doi.org/10.1007/s002530051520

Jayaraman, A, Mansfeld, F.B., Wood, T.K., 1999. Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms by expressing the antimicrobial peptides indolicidin and bactenecin. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 22, 167–175. https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900627

Jayaraman, A., Ornek, D., Duarte, D.A., Lee, C.-C., Mansfeld, F.B., Wood, T.K., 1999b. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of copper and aluminum. Applied Microbiology and Biotechnology 52, 787–790. https://doi.org/10.1007/s002530051592

Jia, R., Unsal, T., Xu, D., Lekbach, Y., Gu, T., 2019. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review. International Biodeterioration & Biodegradation 137, 42–58. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.11.007

Jones, G.E., 1967. Precipitates from autoclaved seawater. Limnology and Oceanography 12, 165–167. https://doi.org/10.4319/lo.1967.12.1.0165

Jorcin, J., 2007. Spectroscopie d'impedance electrochimique locale : caracterisation de la de lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Institut national polytechnique de Toulouse.

Jung, Y.-T., Lee, J.S., Oh, K.-H., Oh, T.-K., Yoon, J.-H., 2011. Roseovarius marinus sp. nov., isolated from seawater. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 61, 427–432. https://doi.org/10.1099/ijs.0.019828-0

Références

Juzeliūnas, E., Ramanauskas, R., Lugauskas, A., Leinartas, K., Samulevičienė, M., Sudavičius, A., 2006. Influence of wild strain Bacillus mycoides on metals: From corrosion acceleration to environmentally friendly protection. Electrochimica Acta 51, 6085–6090. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.067

Juzeliūnas, E., Ramanauskas, R., Lugauskas, A., Leinartas, K., Samulevičienė, M., Sudavičius, A., Juškėnas, R., 2007. Microbially influenced corrosion of zinc and aluminium – Two-year subjection to influence of Aspergillus niger. Corrosion Science 49, 4098–4112. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.004

Juzeliūnas, E., Ramanauskas, R., Lugauskas, A., Samulevičienė, M., Leinartas, K., 2005. Microbially influenced corrosion acceleration and inhibition. EIS study of Zn and Al subjected for two years to influence of Penicillium frequentans, Aspergillus niger and Bacillus mycoides. Electrochemistry Communications 7, 305–311. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.01.012

Karn, S.K., Fang, G., Duan, J., 2017. Bacillus sp. Acting as Dual Role for Corrosion Induction and Corrosion Inhibition with Carbon Steel (CS). Frontiers in Microbiology 8, 2038. https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02038

Katayama, H., Kuroda, S., 2013. Long-term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn–Al coatings exposed in a coastal area. Corrosion Science 76, 35–41. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.021

Kawatra, S.K., Natarajan, K.A. (Eds.), 2001. Mineral biotechnology: microbial aspects of mineral beneficiation, metal extraction, and environmental control. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo.

Kip, N., van Veen, J.A., 2015. The dual role of microbes in corrosion. The ISME Journal 9, 542–551. https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169

Kirchman, D.L., 2002. The ecology of Cytophaga–Flavobacteria in aquatic environments. FEMS Microbiology Ecology 39, 91–100. https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2002.tb00910.x

Koehler, E., 1971. Corrosion under organic coatings. International Corrosion Conference NACE-3 Localized Corrosion 117–133.

Kuever, J., Rainey, F., Widdel, F., 1977. Desulfuromonas. Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria. https://doi.org/10.1002/9781118960608.gbm01039

Lai, M.E., Bergel, A., 2000. Electrochemical reduction of oxygen on glassy carbon: catalysis by catalase. Journal of Electroanalytical Chemistry 494, 30–40. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00307-7

Larsen, J., Rasmussen, K., Pedersen, H., Sørensen, K., Lundgaard, T., Skovhus, T.L., Allé, K., 2010. Consortia of MIC Bacteria and Archaea causing Pitting Corrosion in Top Side Oil Production Facilities. NACE 13.

Lee, J.S., Ray, R.I., Little, B.J., 2010. An assessment of alternative diesel fuels: microbiological contamination and corrosion under storage conditions. Biofouling 26, 623–635. https://doi.org/10.1080/08927014.2010.504984

Lennox, T.J., Peterson, M.H., Smith, J.A., 1973. Corrosion of 5086-H32 Aluminum Coupled to Dissimilar Metals and the Effectiveness of Cathodic Protection. NACE International.

Li, L., Swain, G.P., Howell, A., Woodbury, D., Swain, G.M., 2011. The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024. Journal of The Electrochemical Society 158, C274. https://doi.org/10.1149/1.3607980

Li, X., Chen, H., Chen, P., Qing, C., Li, H., 2017. Microbial Activities' Influence on Three Kinds of Metal Material Corrosion Behaviors. J. of Materi Eng and Perform 26, 2102–2109. https://doi.org/10.1007/s11665-017-2652-4

Lide, D.R., 2009. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed. CRC Press.

Little, B., Wagner, P., Mansfeld, F., 1991. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys. International Materials Reviews 36, 253–272. https://doi.org/10.1179/imr.1991.36.1.253

Little, B.J., Blackwood, D.J., Hinks, J., Lauro, F.M., Marsili, E., Okamoto, A., Rice, S.A., Wade, S.A., Flemming, H.-C., 2020. Microbially influenced corrosion—Any progress? Corrosion Science 170, 108641. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108641

Références

Little, B.J., Lee, J.S., 2007. Microbiologically influenced corrosion, Wiley series in corrosion. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.

Liu, B., Zhou, X., Zhang, X., 2020. Filiform corrosion behaviour on machined AA7150 aluminium alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 30, 2056–2066. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65360-2

Liu, H., Du, X., Duan, J., Zhai, X., Hou, B., 2016. Effect of Microorganism on Initial Corrosion Behavior of 5083AluminumAlloy in Natural Seawater. Corrosion science and protection technology 28. https://doi.org/10.11903/1002.6495.2015.055

Looijesteijn, P.J., Trapet, L., de Vries, E., Abee, T., Hugenholtz, J., 2001. Physiological function of exopolysaccharides produced by Lactococcus lactis. International Journal of Food Microbiology 64, 71–80. https://doi.org/10.1016/S0168-1605(00)00437-2

Lorimer, G.W., Nicholson, R.B., 1966. Further results on the nucleation of precipitates in the Al□Zn□Mg system. Acta Metallurgica 14, 1009–1013. https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90229-X

Loto, R.T., 2013. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media. Journal of Materials and Environmental Science 4, 448–459.

Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., Nisancioglu, K., 2004. Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. Surface and Coatings Technology 184, 278–290. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.003

Lyman, J., Abel, R.B., 1958. Chemical aspects of physical oceanography. Journal of Chemical Education 35, 113. https://doi.org/10.1021/ed035p113

Manasa, S., Jyothirmayi, A., Siva, T., Sathiyanarayanan, S., Gobi, K.V., Subasri, R., 2017. Effect of inhibitor loading into nanocontainer additives of self-healing corrosion protection coatings on aluminum alloy A356.0. Journal of Alloys and Compounds 726, 969–977. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.037

Mandal, P., 2018. Molecular mechanistic pathway of colorectal carcinogenesis associated with intestinal microbiota. Anaerobe 49, 63–70. https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2017.12.008

Marchal, R., Chaussepied, B., Warzywoda, M., 2001. Effect of ferrous ion availability on growth of a corroding sulfate-reducing bacterium. International Biodeterioration & Biodegradation 47, 125–131. https://doi.org/10.1016/S0964-8305(01)00038-5

Marques, M.J.F., Alves, I.N., Gonçalves, R.P., Diamantino, T.C., 2013. AA 5083 Al Alloy Corrosion in Estuarine Environment, in: Poster at Eurocorr 2013. Estoril, Portugal.

Marques, M.J.F., Diamantino, T.C., Basséguy, R., 2020. Assessment of Anticorrosion Properties of Biomineralized Induced Coating formed on Al Alloy in Marine Environment. A new Nature-Inspired Approach for Corrosion Protection., in: Oral Presentation at Eurocorr 2020.

Marques, M.J.F., Pavanello, G., Diamantino, T.C., Faimali, M., Basséguy, R., 2017. Influence of microbial activity on Al Alloys in marine medium: natural vs artificial seawater, in: Oral Presentation at Eurocorr 2017. Prague, Czech Republic.

Matias, P.M., Pereira, I.A.C., Soares, C.M., Carrondo, M.A., 2005. Sulphate respiration from hydrogen in Desulfovibrio bacteria: a structural biology overview. Progress in Biophysics and Molecular Biology 89, 292–329. https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2004.11.003

McCafferty, E., 2003. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. Corrosion Science 45, 1421–1438. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00231-7

McNamara, C.J., Perry, T.D., Leard, R., Bearce, K., Dante, J., Mitchell, R., 2005. Corrosion of aluminum alloy 2024 by microorganisms isolated from aircraft fuel tanks. Biofouling 21, 257–265. https://doi.org/10.1080/08927010500389921

Medilanski, E., Kaufmann, K., Wick, L.Y., Wanner, O., Harms, H., 2002. Influence of the Surface Topography of Stainless Steel on Bacterial Adhesion. Biofouling 18, 193–203. https://doi.org/10.1080/08927010290011370

Meers, J.L., Tempest, D.W., 1968. The Influence of Extracellular Products on the Behaviour of Mixed Microbial Populations in Magnesium-limited Chemostat Cultures. Journal of General Microbiology 52, 309–317. https://doi.org/10.1099/00221287-52-2-309

Références

Melchers, R.E., 2014. Bi-modal trend in the long-term corrosion of aluminium alloys. Corrosion Science 82, 239–247. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.019

Meng, Q., Frankel, G.S., 2004. Effect of Copper Content on Chromate Conversion Coating Protection of 7xxx-T6 Aluminum Alloys. Corrosion 60, 897–905. https://doi.org/10.5006/1.3287823

Molino, C., Angeletti, D., Oldham, V.E., Goodbody-Gringley, G., Buck, K.N., 2019. Effect of marine antifouling paint particles waste on survival of natural Bermuda copepod communities. Marine Pollution Bulletin 149, 110492. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110492

Morton, S.C., 2003. Phosphorus in the environment and its role in anaerobic iron corrosion.

Nagiub, A., Mansfeld, F., 2002. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA. Electrochimica Acta 47, 2319–2333. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00082-8

Nagiub, A., Mansfeld, F., 2001. Microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) due to bacterial contamination. Materials and Corrosion 52, 817–826. https://doi.org/10.1002/1521-4176(200111)52:11<817::AID-MACO817>3.0.CO;2-1

Nakagawa, Y., 1974. Cytophagales. Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria. https://doi.org/10.1002/9781118960608.obm00029

Natarajan, K.A., 2018. Biofouling and Microbially Influenced Corrosion, in: Biotechnology of Metals. Elsevier, pp. 355–393. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804022-5.00012-8

Natishan, P.M., 1989. The Mechanism of Blister Formation and Rupture in the Pitting of Ion-Implanted Aluminum. Journal of The Electrochemical Society 136, 53. https://doi.org/10.1149/1.2096613

Natishan, P.M., O'Grady, W.E., 2014. Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. J. Electrochem. Soc. 161, C421–C432. https://doi.org/10.1149/2.1011409jes

Nelson, V.V., Maria, O.T., Mamiè, S.V., Maritza, P.C., 2017. Microbiologically Influenced Corrosion in Aluminium Alloys 7075 and 2024, in: Sivasankaran, S. (Ed.), Aluminium Alloys - Recent Trends in Processing, Characterization, Mechanical Behavior and Applications. InTech. https://doi.org/10.5772/intechopen.70735

Nguyen-Tri, P., Do, T.-O., Nguyen, T.A., Le, V.T., Assadi, A.A., 2020. Nanocontainer: An introduction, in: Smart Nanocontainers. Elsevier, pp. 3–6. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816770-0.00001-0

Nisancioglu, K., Lunder, O., Holtan, H., 1985. Improving the Corrosion Resistance of Aluminum Alloys by Cathodic Polarization in Aqueous Media. Corrosion 41, 247–257. https://doi.org/10.5006/1.3581999

Nishchitha, K., Deepa, M.K., Prakashaiah, B.G., Balaraju, J.N., Amitha rani, B.E., 2018. Effect of Surface Treatment on Bio-corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3. Journal of Materials Engineering and Performance 27, 5778–5787. https://doi.org/10.1007/s11665-018-3671-5

Nordlien, J.H., Walmsley, J.C., Østerberg, H., Nisancioglu, K., 2002. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. Surface and Coatings Technology 153, 72–78. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01663-2

Normand, B., Oltra, R., Pébère, N., 2016. Mesure de la corrosion. De la conceptualisation à la méthodologie, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. ed, Metis Lyon Tech.

Ofoegbu, S.U., Fernandes, F.A.O., Pereira, A.B., 2020. The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance. Coatings 10, 226. https://doi.org/10.3390/coatings10030226

Ogura, T., Hirosawa, S., Sato, T., 2004. Quantitative characterization of precipitate free zones in Al–Zn–Mg(–Ag) alloys by microchemical analysis and nanoindentation measurement. Science and Technology of Advanced Materials 5, 491–496. https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.02.007

Örnek, et al., 2002. Pitting corrosion inhibition of aluminum 2024 by Bacillus biofilms secreting polyaspartate or γ-polyglutamate. Applied Microbiology and Biotechnology 58, 651–657. https://doi.org/10.1007/s00253-002-0942-7

Références

Örnek, D., Jayaraman, A., Wood, T.K., Sun, Z., Hsu, C.H., Mansfeld, F., 2001. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater. Corrosion Science 43, 2121–2133. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00005-1

Örnek, D., Wood, T.K., Hsu, C.H., Sun, Z., Mansfeld, F., 2002. Pitting Corrosion Control of Aluminum 2024 Using Protective Biofilms That Secrete Corrosion Inhibitors. Corrosion 58, 761–767. https://doi.org/10.5006/1.3277659

Orozco-Cruz, R., Genesca, J., Juarez-Islas, J.A., 2007. Electrochemical behavior of new ternary aluminum alloys as sacrificial anodes, in: Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater. Elsevier, pp. 159–172. https://doi.org/10.1533/9781845693084.5.159

Ortega, D., Alvarado, C., Muñoz, L., Kohler, H., Pineda, F., Páez, M., Sancy, M., Vejar, N., Blamey, J., 2019. Effect of a Bacterial Consortium on Passivation Property of 2024 Aluminum Alloy. International Journal of Electrochemical Science 1940–1953. https://doi.org/10.20964/2019.02.07

Park, J.O., Paik, C.H., Huang, Y.H., Alkire, R.C., 1999. Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl. Journal of The Electrochemical Society 146, 517–523. https://doi.org/10.1149/1.1391637

Petroyiannis, P.V., Kermanidis, Al.Th., Papanikos, P., Pantelakis, Sp.G., 2004. Corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 and 6013 aluminum alloys. Theoretical and Applied Fracture Mechanics 41, 173–183. https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2003.11.014

Popov, K., Dimov, S., Pham, D.T., Minev, R., Rosochowski, A., Olejnik, L., Richert, M., 2006. The effects of material microstructure in micro-milling, in: 4M 2006 - Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture. Elsevier, pp. 127–130. https://doi.org/10.1016/B978-008045263-0/50029-5

Pujalte, M.J., Lucena, T., Ruvira, M.A., Arahal, D.R., Macián, M.C., 2014. The Family Rhodobacteraceae, in: Rosenberg, E., DeLong, E.F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F. (Eds.), The Prokaryotes. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 439–512. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30197-1_377

Pyun, S.I., Na, K.H., 2004. Effects of sulftae and molybdate ion additions on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.1M NaCl. European Corrosion Congress Eurocorr 2004.

Rajasekar, A., Ting, Y.-P., 2010. Microbial Corrosion of Aluminum 2024 Aeronautical Alloy by Hydrocarbon Degrading Bacteria Bacillus cereus ACE4 and Serratia marcescens ACE2. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 6054–6061. https://doi.org/10.1021/ie100078u

Ramgopal, T., Schmutz, P., Frankel, G.S., 2001. Electrochemical Behavior of Thin Film Analogs of Mg(Zn, Cu, Al)[sub 2]. Journal of The Electrochemical Society 148, B348. https://doi.org/10.1149/1.1386626

Raps, D., Hack, T., Kock, E., Beneke, M., Nuyken, O., 2006. Replacement of chromate conversion coatings promising alternative and perspectives for the aircraft industry. Aluminium Surface Science and Technology.

Reboul, M.C., Baroux, B., 2011. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys: Corrosion resistance of aluminium alloys. Materials and Corrosion 62, 215–233. https://doi.org/10.1002/maco.201005650

Reboul, M.C., Dubost, B., Lashermes, M., 1985. The stress corrosion susceptibility of aluminium alloy 7020 welded sheets. Corrosion Science 25, 999–1018. https://doi.org/10.1016/0010-938X(85)90068-X

Reboul, M.C., Warner, T., Mayet, H., Baroux, B., 1996. A Ten-Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium. Materials Science Forum 217–222, 1553–1558. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.1553

Rimboud, M., Barakat, M., Achouak, W., Bergel, A., Délia, M.-L., 2020. Oxygen-reducing microbial cathodes in hypersaline electrolyte. Bioresource Technology 319, 124165. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124165

Robinson, M.J., 1982. Mathematical modelling of exfoliation corrosion in high strength aluminium alloys. Corrosion Science 22, 775–790. https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90013-0

Rosero-Navarro, N.C., Pellice, S.A., Durán, A., Ceré, S., Aparicio, M., 2009. Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. Journal of Sol-Gel Science and Technology 52, 31–40. https://doi.org/10.1007/s10971-009-2010-6

Rousseau, C., Baraud, F., Leleyter, L., Gil, O., 2009. Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination. Journal of Hazardous Materials 167, 953–958. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.083

Rousseau, R., 2013. Production de biohydrogène par électro-catalyse microbienne. Institut national polytechnique de Toulouse, France.

Rousseau, R., Santaella, C., Achouak, W., Godon, J.-J., Bonnafous, A., Bergel, A., Délia, M.-L., 2014. Correlation of the Electrochemical Kinetics of High-Salinity-Tolerant Bioanodes with the Structure and Microbial Composition of the Biofilm. ChemElectroChem 1, 1966–1975. https://doi.org/10.1002/celc.201402153

Sass, H., Köpke, B., Rütters, H., Feuerlein, T., Dröge, S., Cypionka, H., Engelen, B., 2010. Tateyamaria pelophila sp. nov., a facultatively anaerobic alphaproteobacterium isolated from tidal-flat sediment, and emended descriptions of the genus Tateyamaria and of Tateyamaria omphalii. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 60, 1770–1777. https://doi.org/10.1099/ijs.0.013524-0

Scamans, G.M., Alani, R., Swann, P.R., 1976. Pre-exposure embrittlement and stress corrosion failure in Al□Zn□Mg Alloys. Corrosion Science 16, 443–459. https://doi.org/10.1016/0010-938X(76)90065-2

Schink, B., Thiemann, V., Laue, H., Friedrich, M., 2002. Desulfotignum phosphitoxidans sp. nov., a new marine sulfate reducer that oxidizes phosphite to phosphate. Archives of Microbiology 177, 381–391. https://doi.org/10.1007/s00203-002-0402-x

Searles, J.L., Gouma, P.I., Buchheit, R.G., 2001. Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5Mg-1.0Mn). Metallurgical and Materials Transactions A 32, 2859–2867. https://doi.org/10.1007/s11661-001-1036-3

Senöz, C., Rohwerder, M., 2011. Scanning Kelvin probe force microscopy for the in situ observation of the direct interaction between active head and intermetallic particles in filiform corrosion on aluminium alloy. Electrochimica Acta 56, 9588–9595. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.052

Shen, Y., Dong, Y., Yang, Y., Li, Q., Zhu, H., Zhang, W., Dong, L., Yin, Y., 2020. Study of pitting corrosion inhibition effect on aluminum alloy in seawater by biomineralized film. Bioelectrochemistry 132, 107408. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.107408

Shi, L., 2000. Zinc phosphating on AA6061-T6 aluminum alloy. University of British Columbia, Canada.

Sinyavskii, V.S., Kalinin, V.D., 2005. Marine Corrosion and Protection of Aluminum Alloys According to Their Composition and Structure. Protection of Metals 41, 317–328. https://doi.org/10.1007/s11124-005-0046-8

Slabaugh, W.H., Grotheer, M., 1954. Mechanics of filiform corrosion. Industrial & Engineering Chemistry 46, 1014–1016. https://doi.org/10.1021/ie50533a053

Smirnov, V.F., Belov, D.V., Sokolova, T.N., Kuzina, O.V., Kartashov, V.R., 2008. Microbiological corrosion of aluminum alloys. Applied Biochemistry and Microbiology 44, 192–196. https://doi.org/10.1134/S0003683808020117

Speidel, M.O., 1975. Stress corrosion cracking of aluminum alloys. Metallurgical Transactions A 6, 631–651. https://doi.org/10.1007/BF02672284

Starosvetsky, J., Starosvetsky, D., Armon, R., 2007. Identification of microbiologically influenced corrosion (MIC) in industrial equipment failures. Engineering Failure Analysis 14, 1500–1511. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2007.01.020

Stetter, K.O., Lauerer, G., Thomm, M., Neuner, A., 1987. Isolation of Extremely Thermophilic Sulfate Reducers: Evidence for a Novel Branch of Archaebacteria. Science 236, 822–824. https://doi.org/10.1126/science.236.4803.822

Références

Stott, J.F.D., 1993. What progress in the understanding of microbially induced corrosion has been made in the last 25 years? A personal viewpoint. Corrosion Science 35, 667–673. https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90202-R

Strycharz-Glaven, S.M., Glaven, R.H., Wang, Z., Zhou, J., Vora, G.J., Tender, L.M., 2013. Electrochemical Investigation of a Microbial Solar Cell Reveals a Nonphotosynthetic Biocathode Catalyst. Appl Environ Microbiol 79, 3933–3942. https://doi.org/10.1128/AEM.00431-13

Sukiman, N.L., Zhou, X., Birbilis, N., Hughes, A.E., C. Mol, J.M., J., S., Zhou, X., E., G., 2012. Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments, in: Ahmad, Z. (Ed.), Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications. InTech. https://doi.org/10.5772/53752

Tacikowski, M., Kobus, P., Kamiński, J., Kucharska, B., Kulikowski, K., Marchlewski, P., Pisarek, M., 2019. Structure and properties of composite aluminum oxide layers produced on magnesium alloys using hybrid method. Vacuum 160, 325–332. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.044

Telegdi, J., Shaban, A., Trif, L., 2020. Review on the microbiologically influenced corrosion and the function of biofilms. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition 9. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-1

Thauer, R.K., Kaster, A.-K., Seedorf, H., Buckel, W., Hedderich, R., 2008. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. Nature Reviews Microbiology 6, 579–591. https://doi.org/10.1038/nrmicro1931

Thauer, R.K., Stackebrandt, E., Hamilton, W.A., 2007. Energy metabolism and phylogenetic diversity of sulphate-reducing bacteria, in: Barton, L.L., Hamilton, W.A. (Eds.), Sulphate-Reducing Bacteria. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1–38. https://doi.org/10.1017/CBO9780511541490.002

Tolley, G., 1950. The oxide film on aluminium. Consideration of experimental facts. Metal industry 77, 255–258.

Vargel, C., 2020. Corrosion of Aluminium (2nd Edition), Elsevier. ed.

Vashi, R.T., Kadiya, H.K., 2009. Corrosion Study of Metals in Marine Environment. E-Journal of Chemistry 6, 1240–1246. https://doi.org/10.1155/2009/509216

Vejar, N.D., Azocar, M.I., Tamayo, L.A., Gonzalez, E., Pavez, J., Gulppi, M., Zagal, J.H., Zhou, X., Santibañez, F., Thompson, G.E., Paez, M.A., 2013. Antibiofouling Properties of Sol-Gel Type Polymers for Aluminium Alloys: Biocorrosion Protection Against. International Journal of Electrochemical Science 8, 17.

Viana, J.L.M., Diniz, M. dos S., Santos, S.R.V. dos, Verbinnen, R.T., Almeida, M.A.P., Franco, T.C.R. dos S., 2020. Antifouling biocides as a continuous threat to the aquatic environment: Sources, temporal trends and ecological risk assessment in an impacted region of Brazil. Science of The Total Environment 730, 139026. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139026

Virginia P. Edgcomb, Jennifer F. Biddle, Andreas Teske, Axel Schippers, 2015. Deep Subsurface Microbiology. Frontiers Media SA.

Voevodin, N.N., Balbyshev, V.N., Donley, M.S., 2005. Investigation of corrosion protection performance of sol–gel coatings on AA2024-T3. Progress in Organic Coatings 52, 28–33. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.006

Von Wolzogen Kuhr, C.A.H., Van der Vlugt, L.S., 1934. Graphitization of cast iron as an electro-biochemical process in anareobic soils. Water.

Wang, T., Whitman, W.B., Wirth, J.S., 2021. Loktanella. Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria. https://doi.org/10.1002/9781118960608.gbm01670

Wang, Z., Eddie, B.J., Malanoski, A.P., Hervey, W.J., Lin, B., Strycharz-Glaven, S.M., 2015a. Complete Genome Sequence of *Marinobacter* sp. CP1, Isolated from a Self-Regenerating Biocathode Biofilm. Genome Announc 3, e01103-15. https://doi.org/10.1128/genomeA.01103-15

Wang, Z., Leary, D.H., Malanoski, A.P., Li, R.W., Hervey, W.J., Eddie, B.J., Tender, G.S., Yanosky, S.G., Vora, G.J., Tender, L.M., Lin, B., Strycharz-Glaven, S.M., 2015b. A Previously Uncharacterized, Nonphotosynthetic Member of the Chromatiaceae Is the Primary CO_2 -Fixing Constituent in a

Self-Regenerating Biocathode. Appl Environ Microbiol 81, 699–712. https://doi.org/10.1128/AEM.02947-14

Wanklyn, J.N., Spruit, C.J.P., 1952. Influence of Sulphate-reducing Bacteria on the Corrosion Potential of Iron. Nature 169, 928–929. https://doi.org/10.1038/169928b0

Watermann, B., Eklund, B., 2019. Can the input of biocides and polymeric substances from antifouling paints into the sea be reduced by the use of non-toxic hard coatings? Marine Pollution Bulletin 144, 146–151. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.059

Webster, N.S., Negri, A.P., 2006. Site-specific variation in Antarctic marine biofilms established on artificial surfaces. Environmental Microbiology 8, 1177–1190. https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01007.x

Whitman, W.B., Rainey, F., Kämpfer, P., Trujillo, M., Chun, J., DeVos, P., Hedlund, B., Dedysh, S. (Eds.), 2015. Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria, 1st ed. Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118960608

Willey, J.M., Sherwood, L., Woolverton, C.J., 2017. Prescott's microbiology, Tenth edition. ed. McGraw-Hill, New York, NY.

Wilson, W.W., Wade, M.M., Holman, S.C., Champlin, F.R., 2001. Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. Journal of Microbiological Methods 43, 153–164. https://doi.org/10.1016/S0167-7012(00)00224-4

Xu, D., Xia, J., Zhou, E., Zhang, D., Li, H., Yang, C., Li, Q., Lin, H., Li, X., Yang, K., 2017. Accelerated corrosion of 2205 duplex stainless steel caused by marine aerobic Pseudomonas aeruginosa biofilm. Bioelectrochemistry 113, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.08.001

Yang, S., Zhou, L., Cheng, X., 2016. Micro-Arc Oxide Film of Aluminum Coating Pre-Sprayed on AZ31 Magnesium Alloy, in: Singh, A., Solanki, K., Manuel, M.V., Neelameggham, N.R. (Eds.), Magnesium Technology 2016. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 291–295. https://doi.org/10.1002/9781119274803.ch57

Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Ferreira, M.G.S., 2018. Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection, in: Intermetallic Matrix Composites. Elsevier, pp. 425–462. https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00015-7

Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Lamaka, S.V., Ferreira, M.G.S., 2007. Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083. Electrochimica Acta 52, 7651–7659. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.072

Yoganandan, G., Pradeep Premkumar, K., Balaraju, J.N., 2015. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy. Surface and Coatings Technology 270, 249–258. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.049

Yu, M., Dong, H., Shi, H., Xiong, L., He, C., Liu, J., Li, S., 2019. Effects of graphene oxide-filled sol-gel sealing on the corrosion resistance and paint adhesion of anodized aluminum. Applied Surface Science 479, 105–113. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.005

Zegeye, A., Huguet, L., Abdelmoula, M., Carteret, C., Mullet, M., Jorand, F., 2007. Biogenic hydroxysulfate green rust, a potential electron acceptor for SRB activity. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 5450–5462. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.025

ZF Luftfahrttechnik GmbH, 2014. Surface treatment for applications in the aeronautics and aerospace industries, unrelated to Functional chrome plating or Functional chrome plating with decorative character.

Zhang, H.-J., Dirk, W.J., Geesey, G.G., 1999. Effect of Bacterial Biofilm on Corrosion of Galvanically Coupled Aluminum and Stainless Steel Alloys under Conditions Simulating Wet Storage of Spent Nuclear Fuel. CORROSION 55, 924–936. https://doi.org/10.5006/1.3283928

Zhang, Y., Ma, Y., Duan, J., Li, X., Wang, J., Hou, B., 2019. Analysis of marine microbial communities colonizing various metallic materials and rust layers. Biofouling 35, 429–442. https://doi.org/10.1080/08927014.2019.1610881

Références

Zhao, J., Frankel, G., McCreery, R.L., 1998. Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. Journal of The Electrochemical Society 145, 2258–2264. https://doi.org/10.1149/1.1838630

Zhao, X., Frankel, G.S., 2007. Quantitative study of exfoliation corrosion: Exfoliation of slices in humidity technique. Corrosion Science 49, 920–938. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.037

Zhong, H., 2020. Understanding and control of microbially influenced corrosion in simulated oilfield seawater injection systems (PhD Thesis). The University of Queensland. https://doi.org/10.14264/uql.2020.645

Zhou, X., Thompson, G.E., Scamans, G.M., 2003. The influence of surface treatment on filiform corrosion resistance of painted aluminium alloy sheet. Corrosion Science 45, 1767–1777. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00003-9

Zhu, D., Ooij, W.J. van, 2004. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. Electrochimica Acta 49, 1113–1125. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.023

Zhu, X.Y., H. Modi, Kilbane, J.J., 2006. Efficacy and risks of nitrate application for the mitigation of SRB-induced corrosion. https://doi.org/10.13140/2.1.1451.5209

Zuo, R., 2007. Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms. Applied Microbiology and Biotechnology 76, 1245–1253. https://doi.org/10.1007/s00253-007-1130-6

Zuo, R., Kus, E., Mansfeld, F., Wood, T.K., 2005. The importance of live biofilms in corrosion protection. Corrosion Science 47, 279–287. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.006

ANNEXE 1

MILIEUX DE CULTURE

Annexe 1 : Milieux de culture

1) Milieu Starkey

Composé	Concentration ($g.L^{-1}$)
Chlorure de sodium	45
Acétate de sodium	3,3
Sulfate de magnésium heptahydraté	2,0
Chlorure d'ammonium	1,0
Sulfate de sodium	1,0
Hydrogénophosphate de potassium	0,5
Chlorure de calcium	0,1
Solution d'oligoéléments	1 $mL.L^{-1}$

Solution d'oligoéléments

Composé	Concentration ($g.L^{-1}$)
Chlorure de calcium	60
Chlorure de magnésium hexahydraté	55
Sulfate d'ammonium ferrique	7
Sulfate de cobalt heptahydraté	1,3
Chlorure de manganèse	1,2
Chlorure de zinc	1,0
Molybdate d'ammonium tetrahydraté	1,0
Sulfate de cuivre	0,4
Acide borique	0,1
Chlorure de nickel hexahydraté	0,05
Sélénite de sodium	0,01
Acide chlorhydrique 37%	46 $mL.L^{-1}$

2) Milieu hétérotrophe

Milieu de culture déshydraté Marine Broth 2216 (DIFCO), pour bactéries marines hétérotrophes.

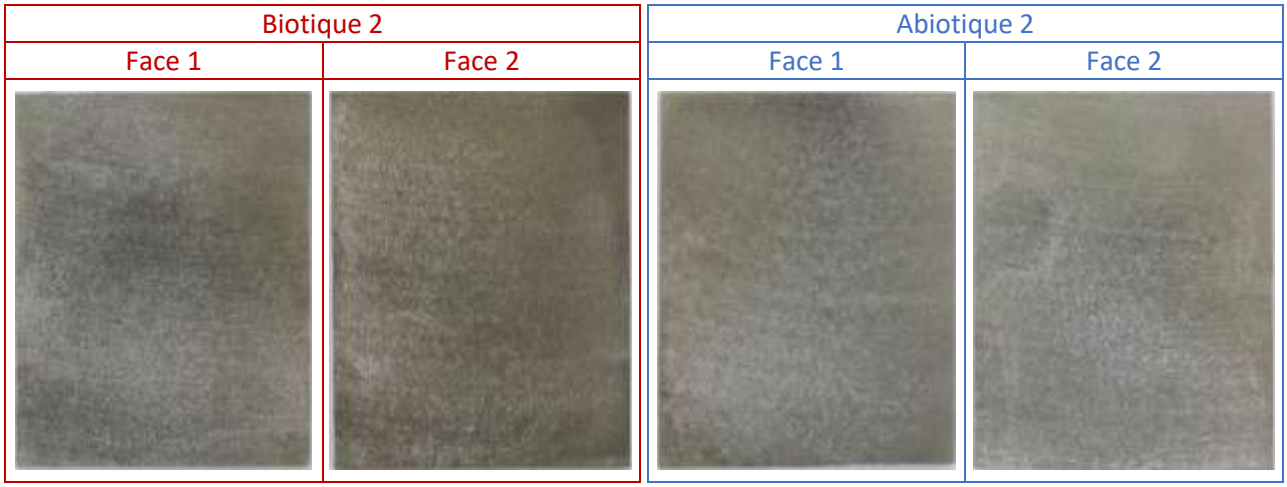
Composé	Concentration ($g.L^{-1}$)
Chlorure de sodium	19,45
Chlorure de magnésium	5,9
Peptone	5,0
Sulfate de magnésium	3,24
Chlorure de calcium	1,8
Extrait de levure	1,0
Chlorure de potassium	0,55
Bicarbonate de soude	0,16
Citrate ferrique	0,1
Bromure de potassium	0,08
Chlorure de strontium	0,034
Acide borique	0,022
Hydrogénophosphate de sodium	0,008
Silicate de sodium	0,004
Fluorure de sodium	0,0024
Nitrate d'ammonium	0,0016

ANNEXE 2

RÉSULTATS ÉLECTROCHIMIQUES APRÈS IMMERSION – 24H DE STOCKAGE

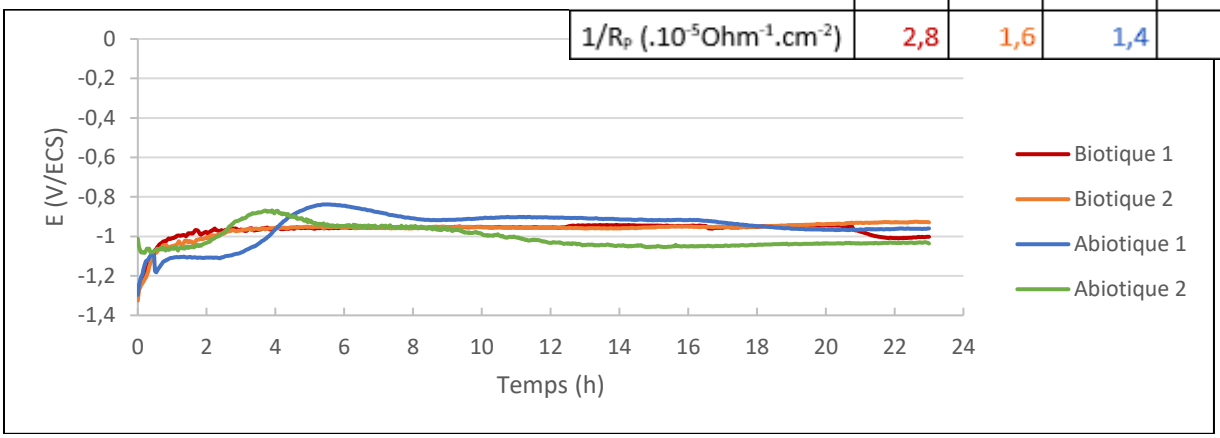
Annexe 2 : Résultats électrochimiques après immersion - 24h de stockage

Résultats des expériences après 1 jour d'immersion



Photos d'une plaque après 1 jour d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_p$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	2,8	1,6	1,4	1,3



Evolution de l'OCP pendant 1 jour d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm²)	16	108	12	112
R_{TC} (kOhm.cm²)	11	21	24	21
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	2,3	2,4	1,9	2,2
α	0,97	0,97	0,86	0,96

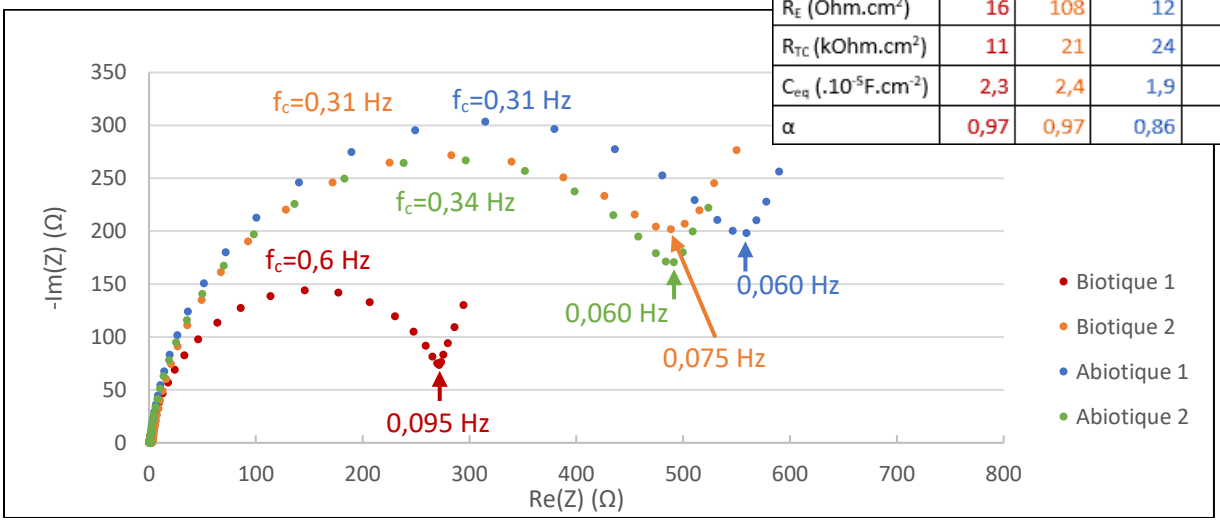
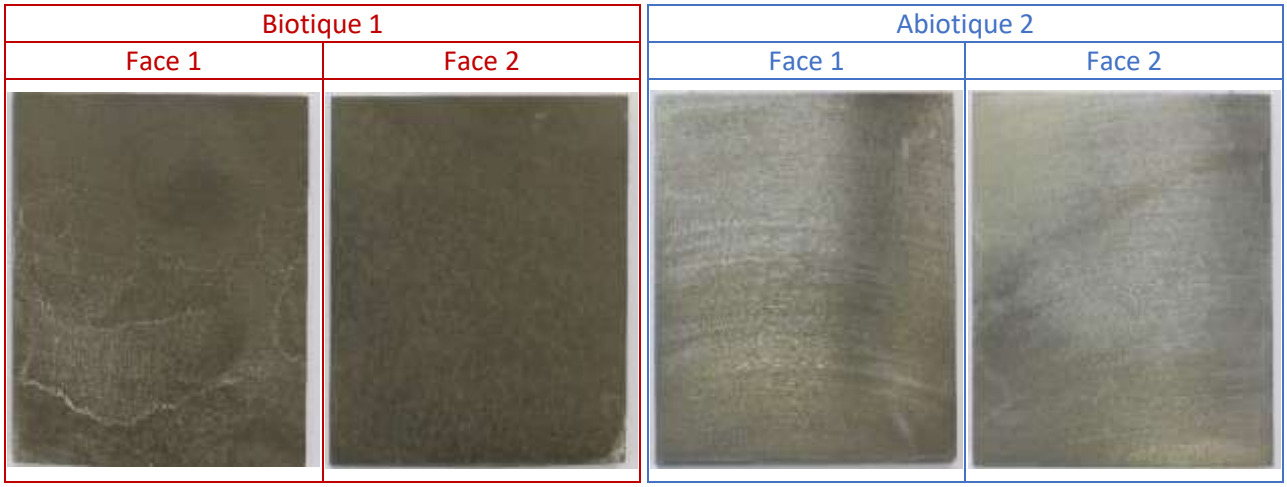


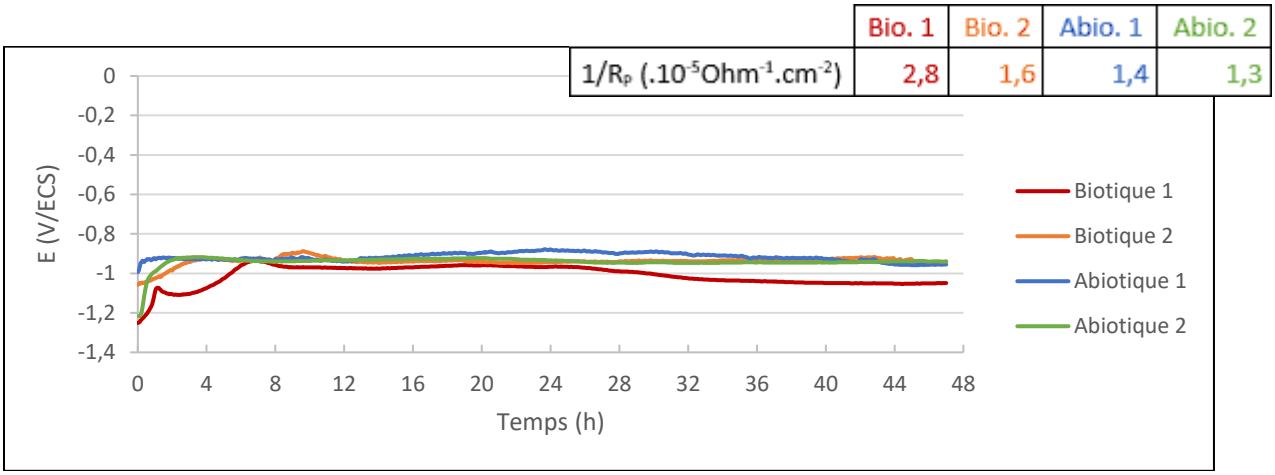
Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle $R_E + (R_{TC} // CPE)$, après 1 jour d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

Annexe 2 : Résultats électrochimiques après immersion - 24h de stockage

Résultats des expériences après 2 jours d'immersion

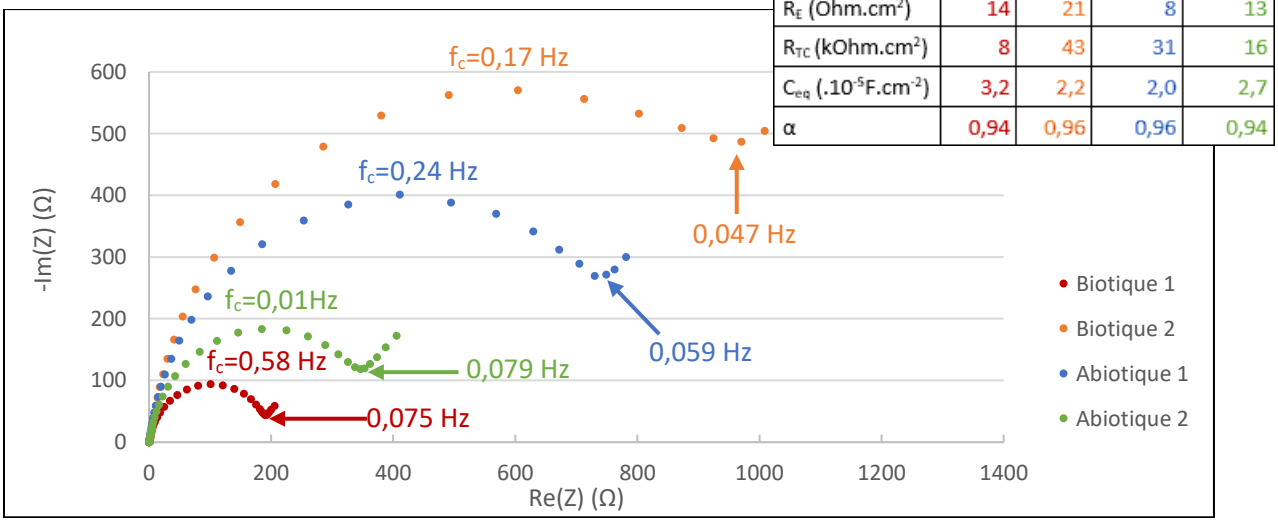


Photos d'une plaque après 2 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »



	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_p$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	2,8	1,6	1,4	1,3

Evolution de l'OCP pendant 2 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »



	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm²)	14	21	8	13
R_{TC} (kOhm.cm²)	8	43	31	16
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	3,2	2,2	2,0	2,7
α	0,94	0,96	0,96	0,94

Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 2 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

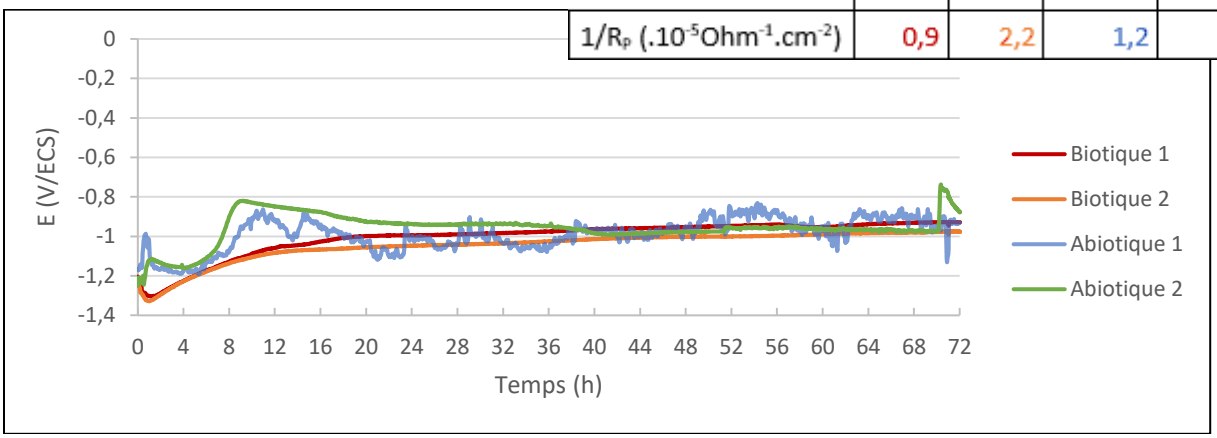
Annexe 2 : Résultats électrochimiques après immersion - 24h de stockage

Résultats des expériences après 3 jours d'immersion



Photos d'une plaque après 3 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ (.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2})	0,9	2,2	1,2	5,2



Evolution de l'OCP pendant 3 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm^2)	8	15	19	6
R_{TC} (kOhm.cm^2)	54	26	32	44
C_{eq} (.10^{-5}F.cm^{-2})	3,1	4,6	31,9	43,9
α	0,94	0,89	0,98	0,97

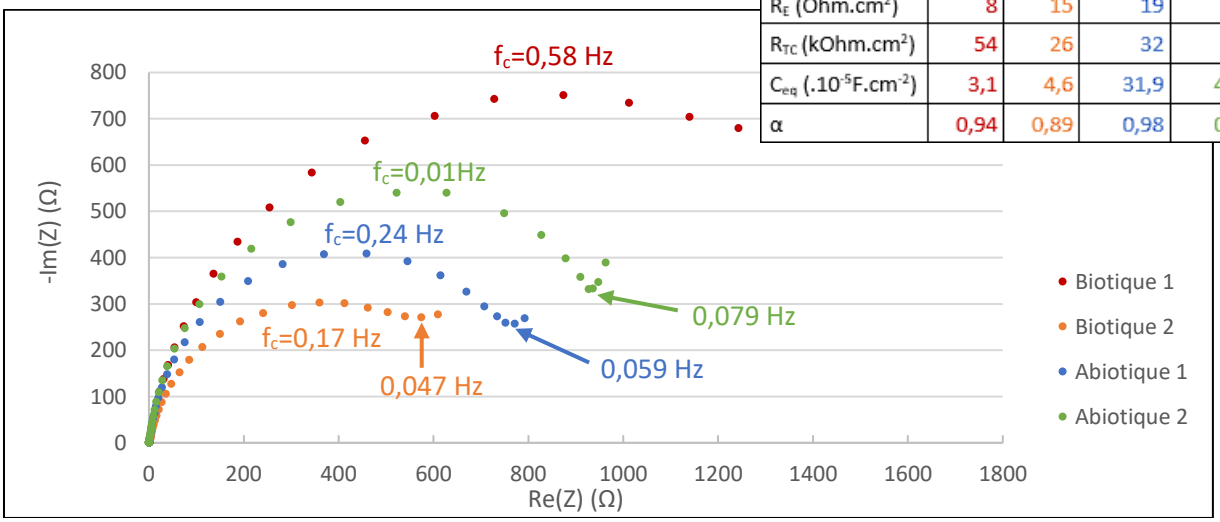
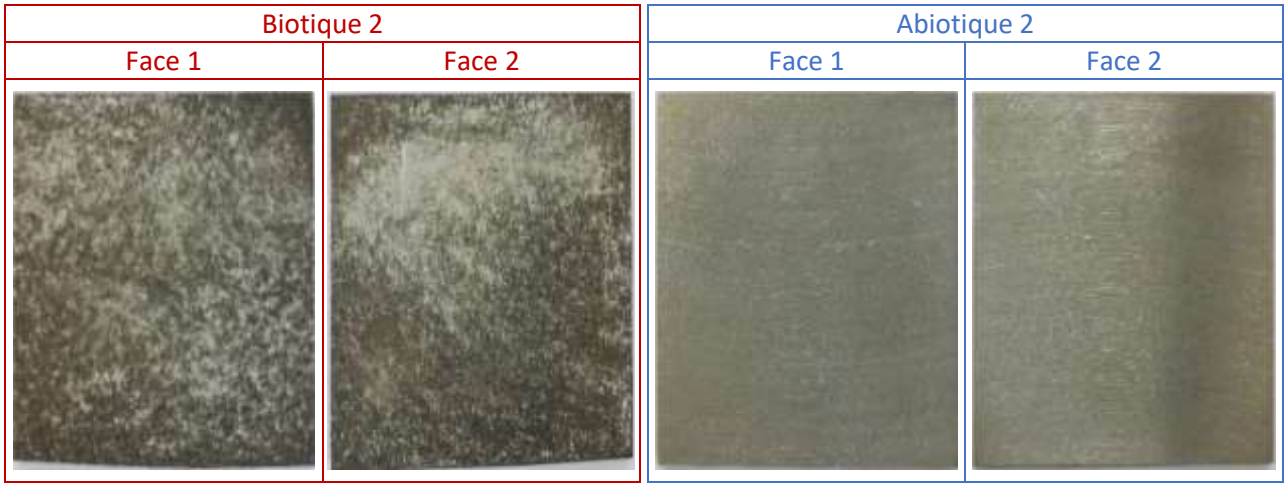


Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 3 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

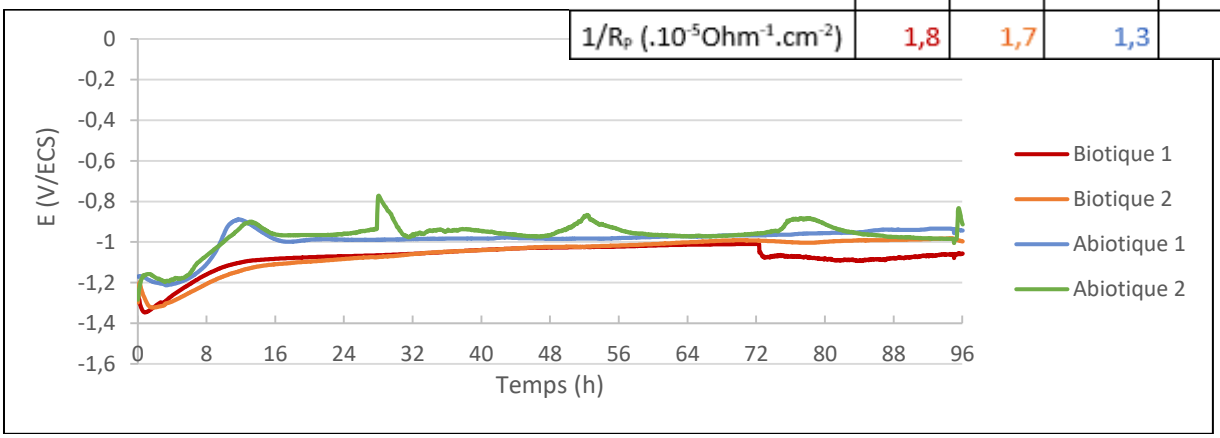
Annexe 2 : Résultats électrochimiques après immersion - 24h de stockage

Résultats des expériences après 4 jours d'immersion



Photos d'une plaque après 4 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ (.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2})	1,8	1,7	1,3	1,0



Evolution de l'OCP pendant 4 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm^2)	19,6	35,2	11,6	11,2
R_{TC} (kOhm.cm^2)	32	25	32	45
C_{eq} (.10^{-5}F.cm^{-2})	4,4	3,7	2,5	1,9
α	0,90	0,93	0,94	1,00

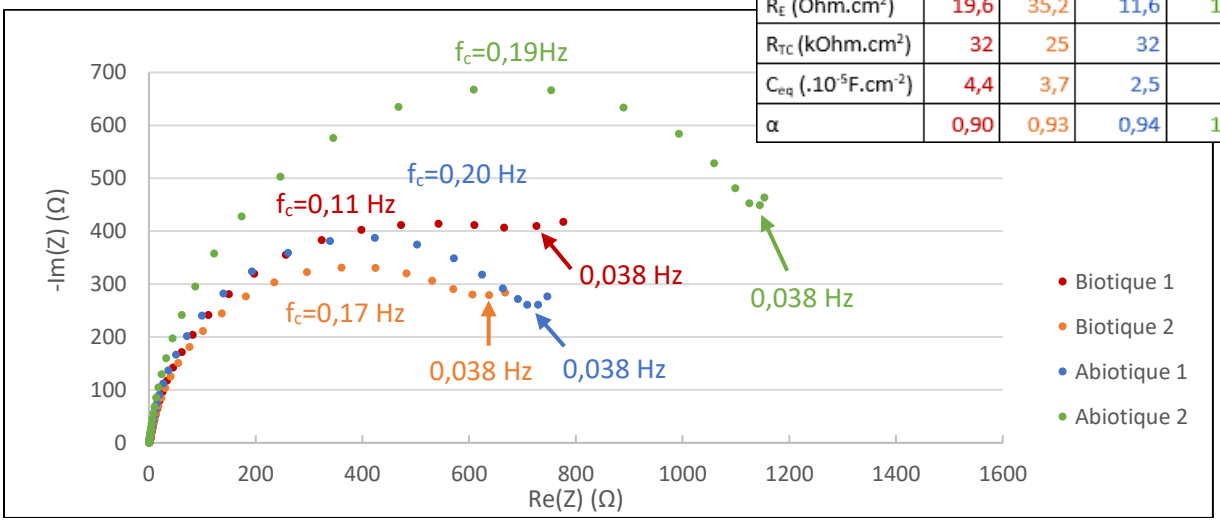
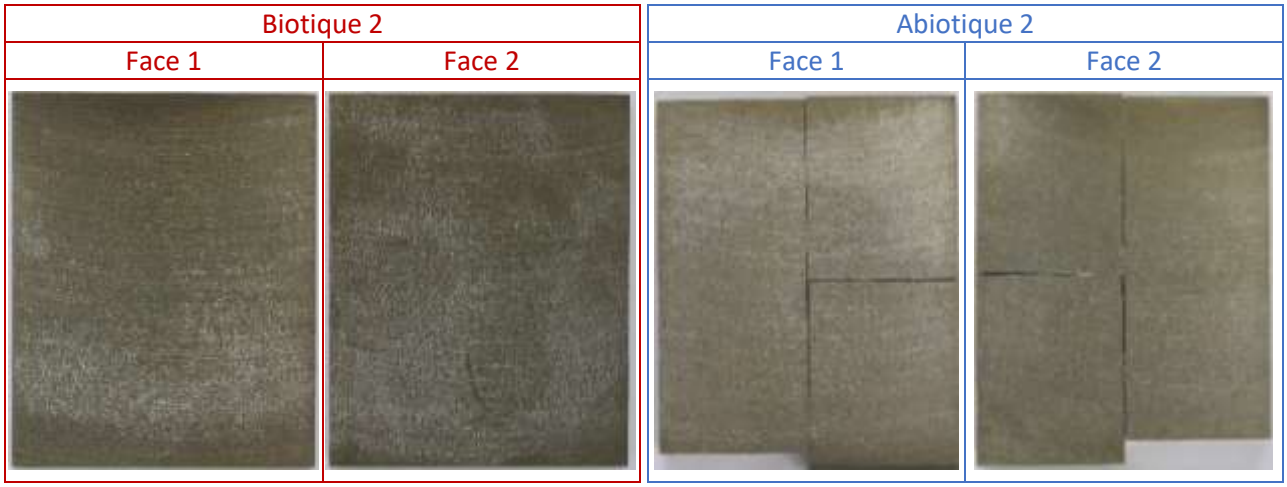


Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 4 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

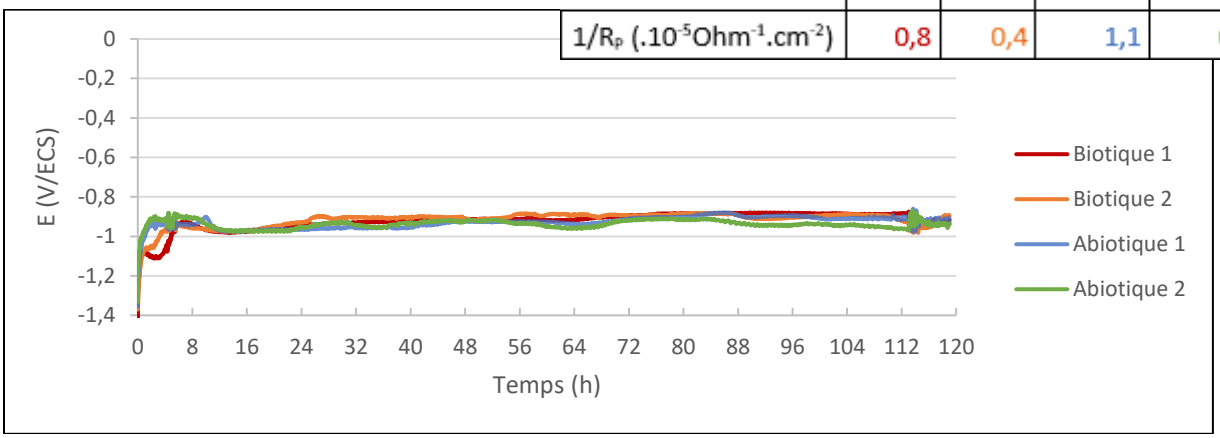
Annexe 2 : Résultats électrochimiques après immersion - 24h de stockage

Résultats des expériences après 5 jours d'immersion



Photos d'une plaque après 5 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	0,8	0,4	1,1	0,3



Evolution de l'OCP pendant 5 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E ($Ohm.cm^2$)	9	6	24	14
R_{TC} ($kOhm.cm^2$)	38	54	91	131
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	2,5	3,3	2,2	2,2
α	1,00	0,99	0,92	0,93

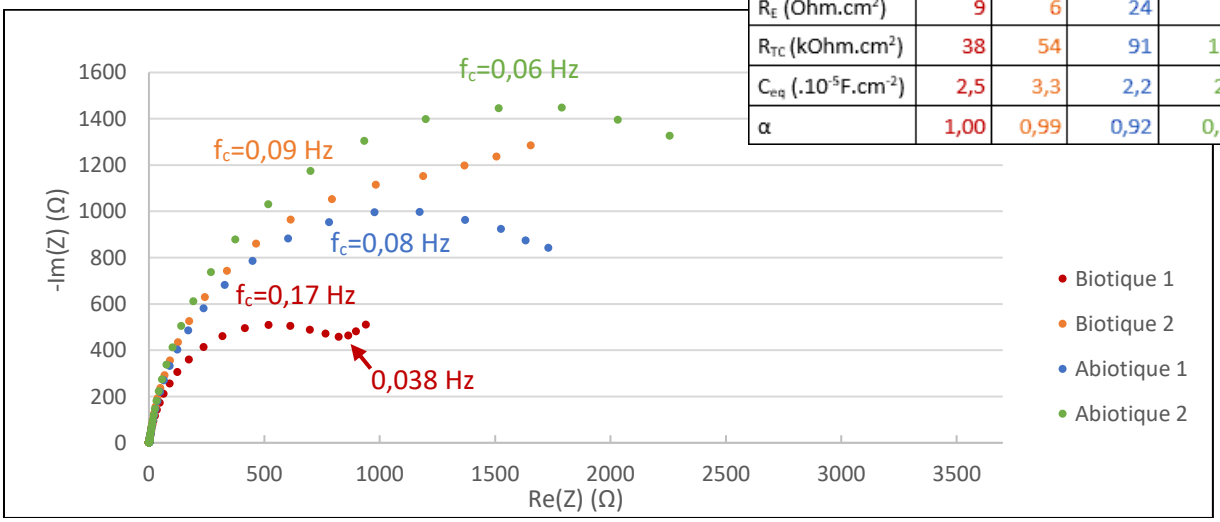


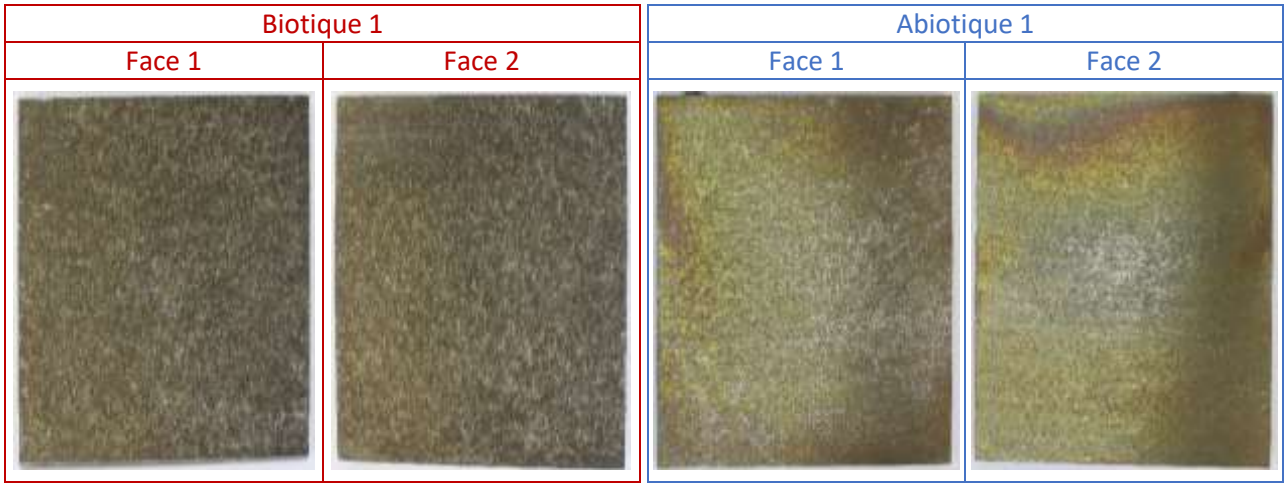
Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle $R_E + (R_{TC} // CPE)$, après 5 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

ANNEXE 3

RÉSULTATS ÉLECTROCHIMIQUES APRÈS IMMERSION - 1 MOIS DE STOCKAGE

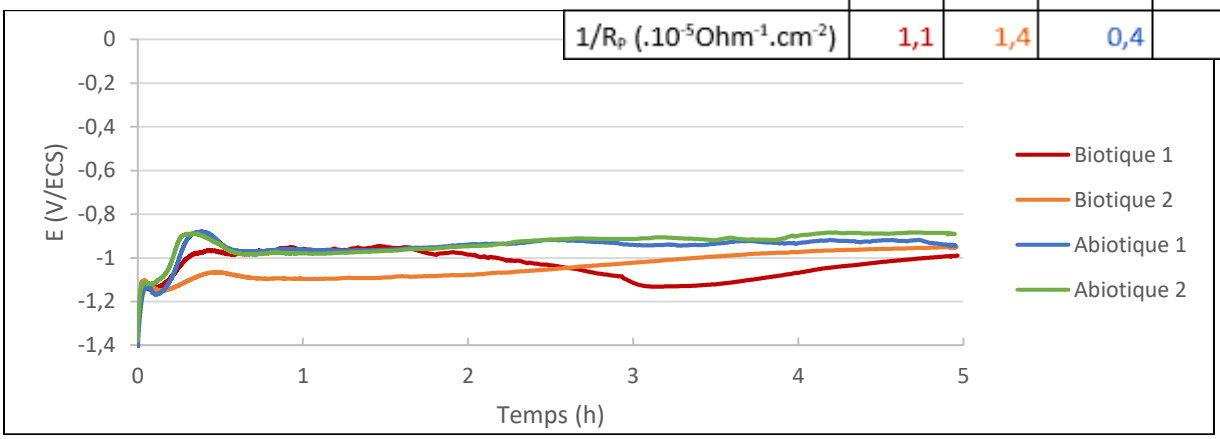
Annexe 3 : Résultats électrochimiques après immersion - 1 mois de stockage

Résultats des expériences après 5 jours d'immersion



Photos d'une plaque après 5 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_p$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	1,1	1,4	0,4	0,6



Evolution de l'OCP pendant 5 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E ($Ohm.cm^2$)	16	4	36	84
R_{TC} ($kOhm.cm^2$)	68	64	104	61
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	4,34	3,99	2,45	2,78
α	0,87	0,86	0,92	0,91

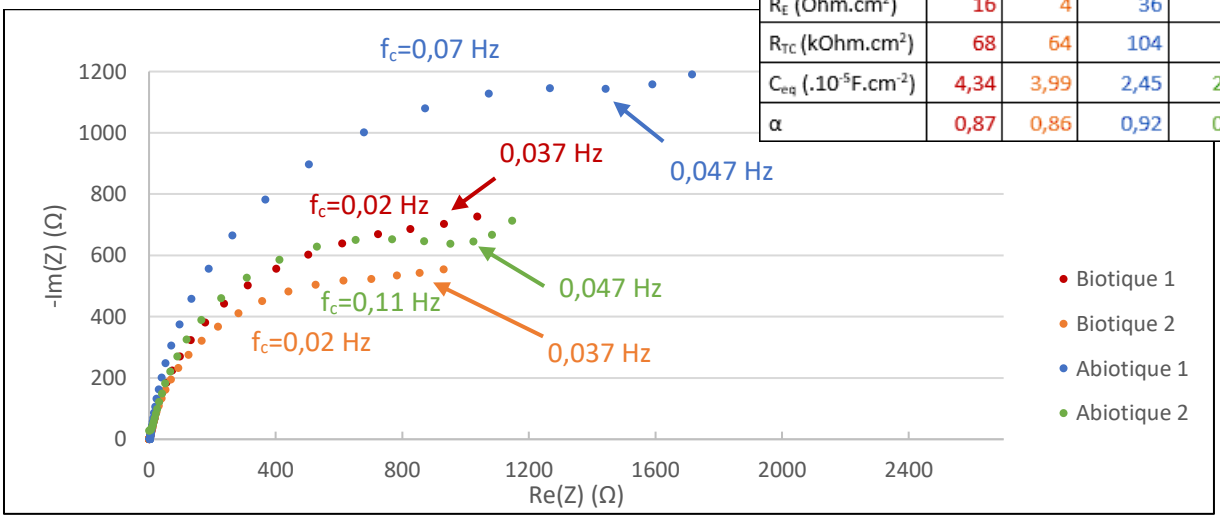


Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 5 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

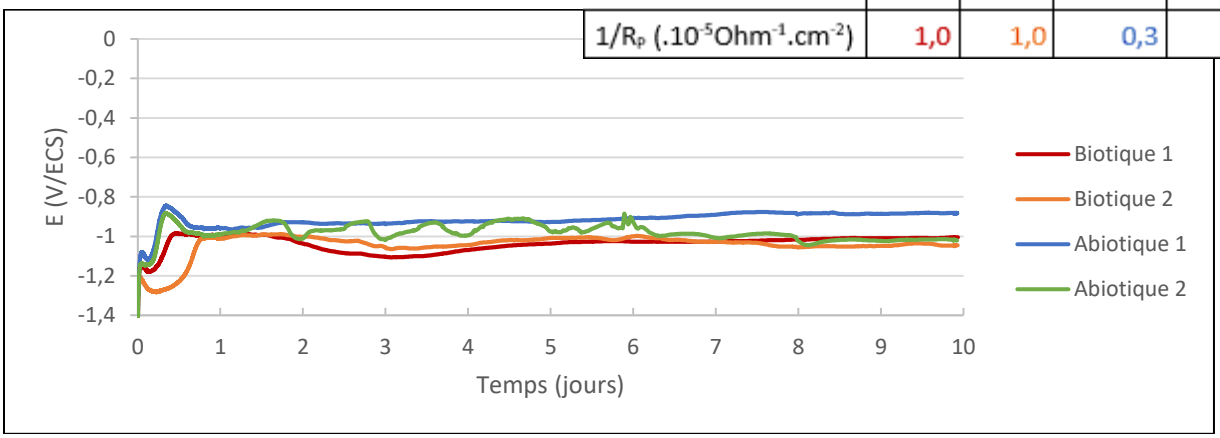
Annexe 3 : Résultats électrochimiques après immersion - 1 mois de stockage

Résultats des expériences après 10 jours d'immersion (stockage 1 mois)



Photos d'une plaque après 10 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_p$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	1,0	1,0	0,3	0,5



Evolution de l'OCP pendant 10 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm²)	12	722	12	16
R_{TC} (kOhm.cm²)	65	53	121	83
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	4,2	4,2	2,3	2,8
α	0,88	0,89	0,97	1,00

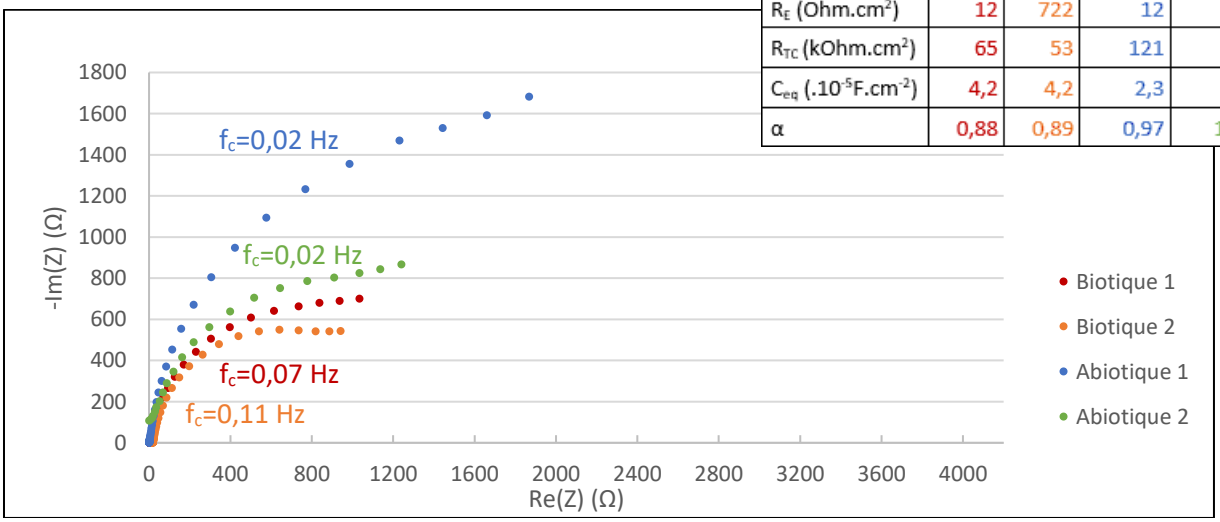
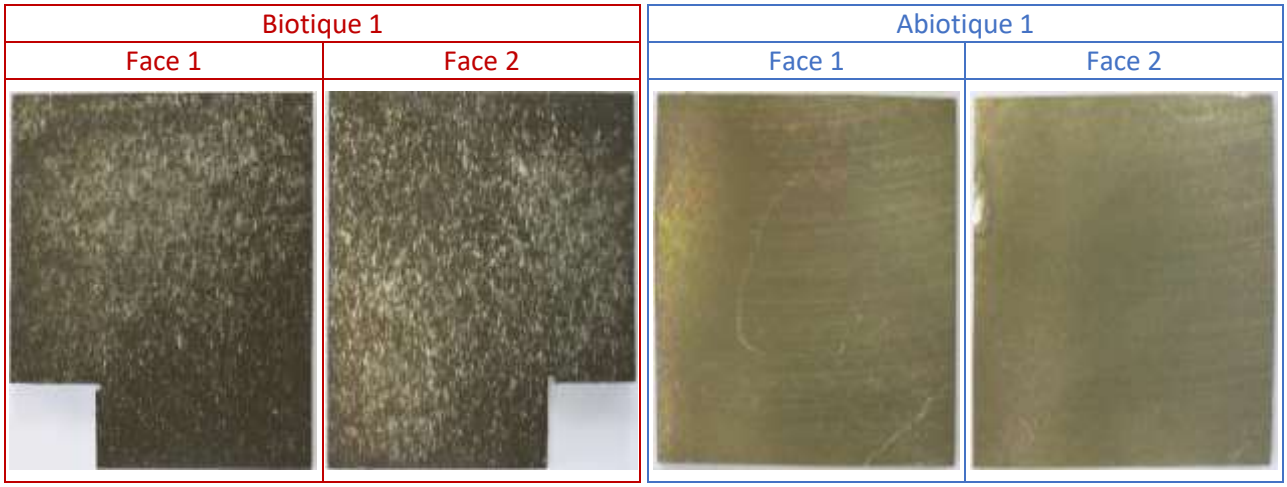


Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 10 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

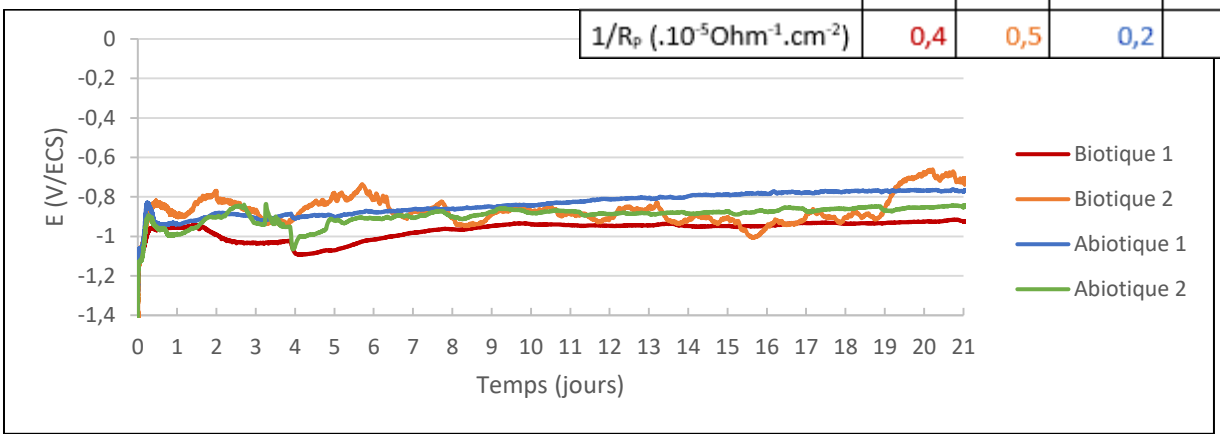
Annexe 3 : Résultats électrochimiques après immersion - 1 mois de stockage

Résultats des expériences après 21 jours d'immersion (stockage 1 mois)



Photos d'une plaque après 21 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	0,4	0,5	0,2	0,3



Evolution de l'OCP pendant 21 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E ($Ohm.cm^2$)	21	4	10	20
R_{TC} ($kOhm.cm^2$)	210	231	236	126
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	4,3	3,6	2,0	2,4
α	0,84	0,97	0,94	0,92

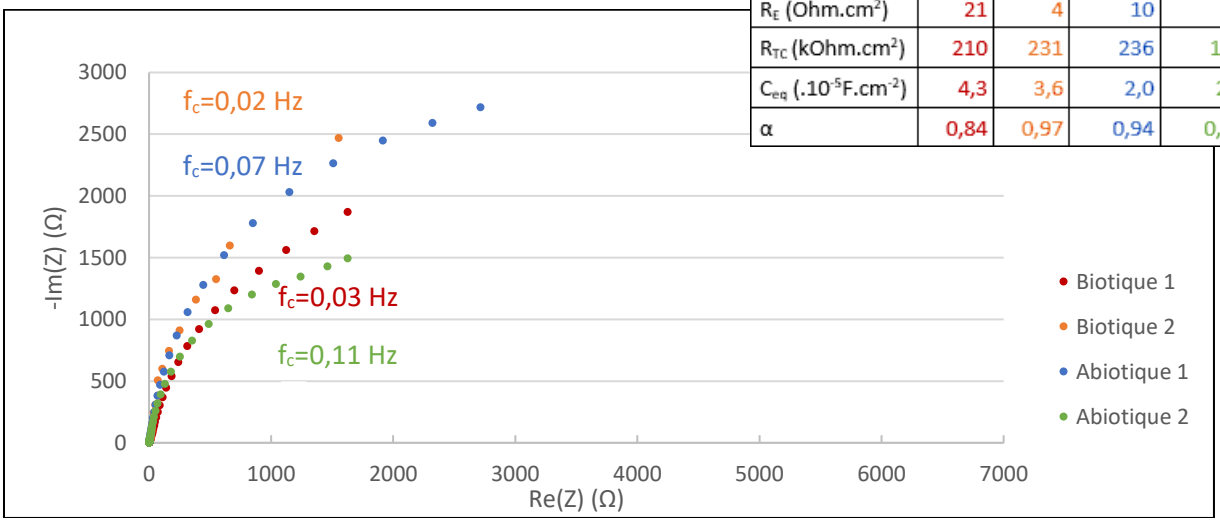


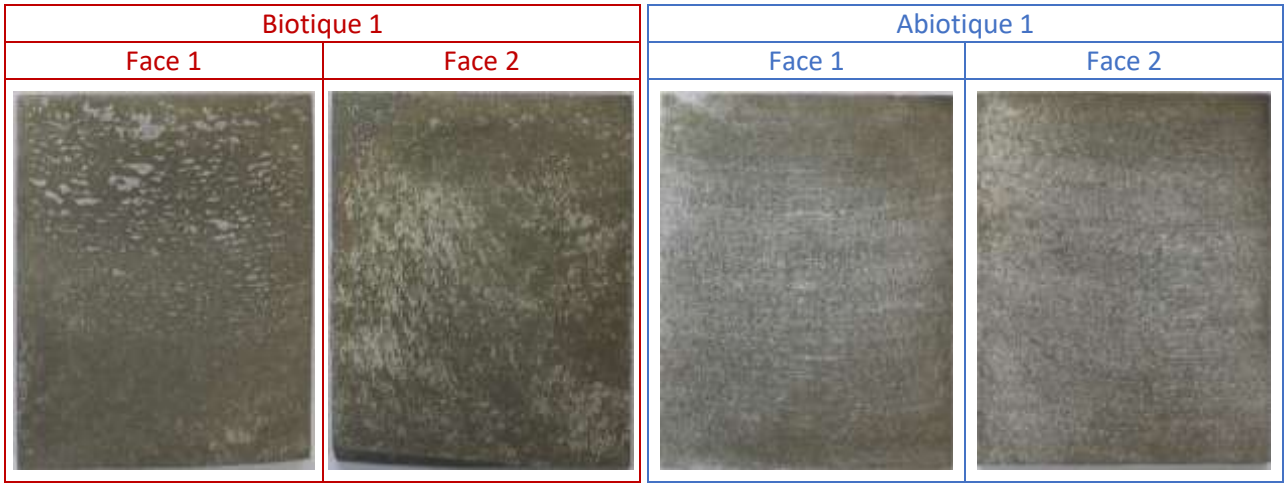
Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle $R_E + (R_{TC} // CPE)$, après 21 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

ANNEXE 4

RÉSULTATS ÉLECTROCHIMIQUES APRÈS IMMERSION - 3 MOIS DE STOCKAGE

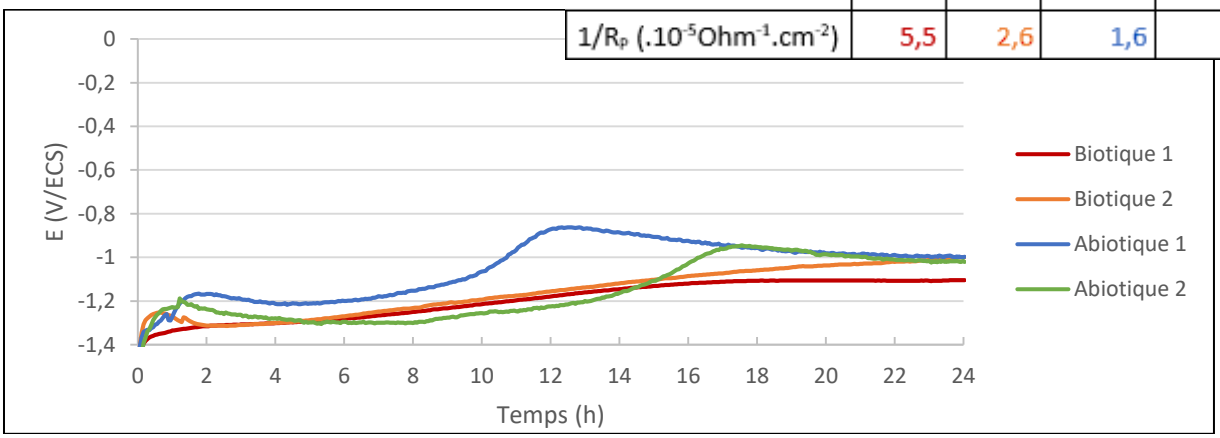
Annexe 4 : Résultats électrochimiques après immersion - 3 mois de stockage

Résultats des expériences après 1 jour d'immersion



Photos d'une plaque après 1 jour d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	5,5	2,6	1,6	1,3



Evolution de l'OCP pendant 1 jour d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E ($Ohm.cm^2$)	8,4	11,2	14,8	84
R_{TC} ($kOhm.cm^2$)	8	24	25	24
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	2,6	2,7	1,9	1,6
α	0,96	0,90	0,92	0,98

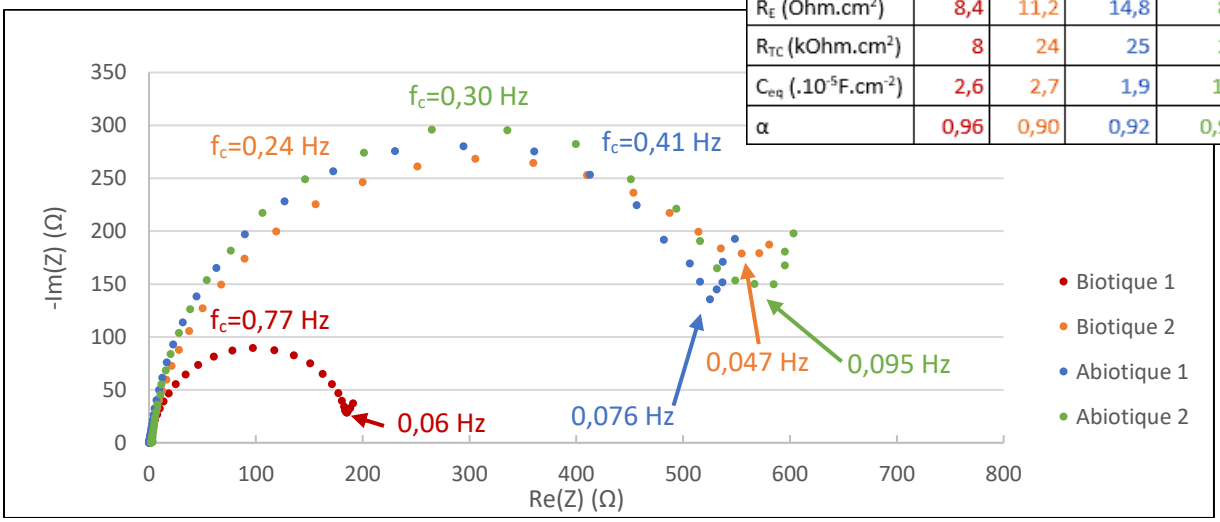
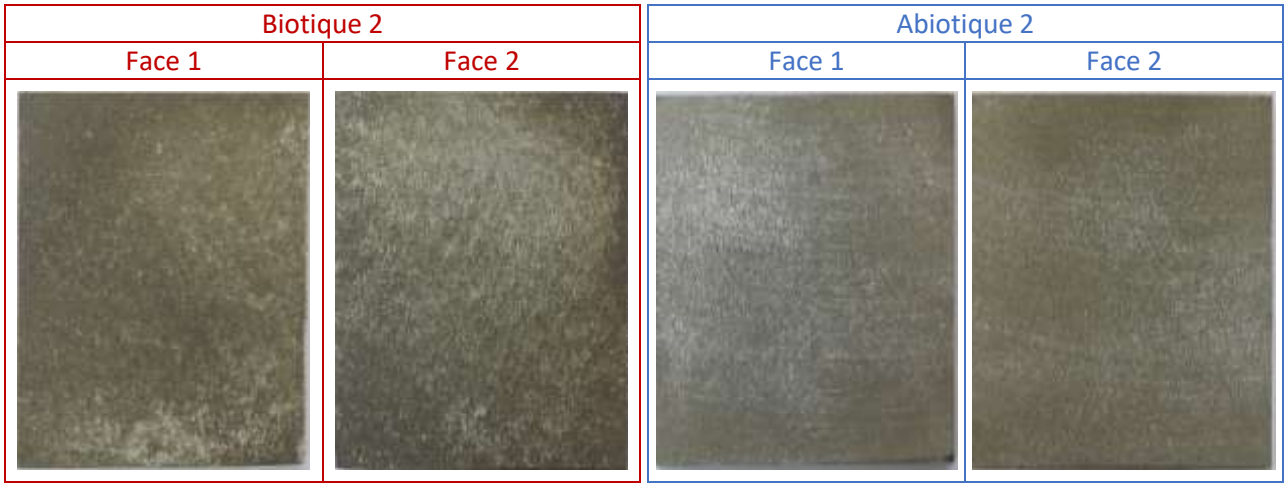


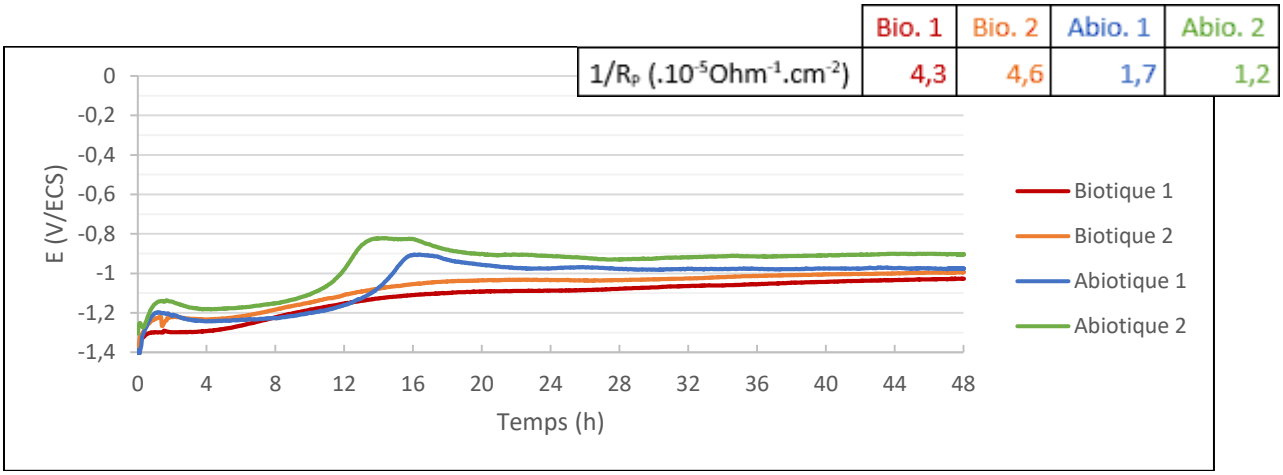
Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle $R_E + (R_{TC} // CPE)$, après 1 jour d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

Annexe 4 : Résultats électrochimiques après immersion - 3 mois de stockage

Résultats des expériences après 2 jours d'immersion (stockage 3 mois)

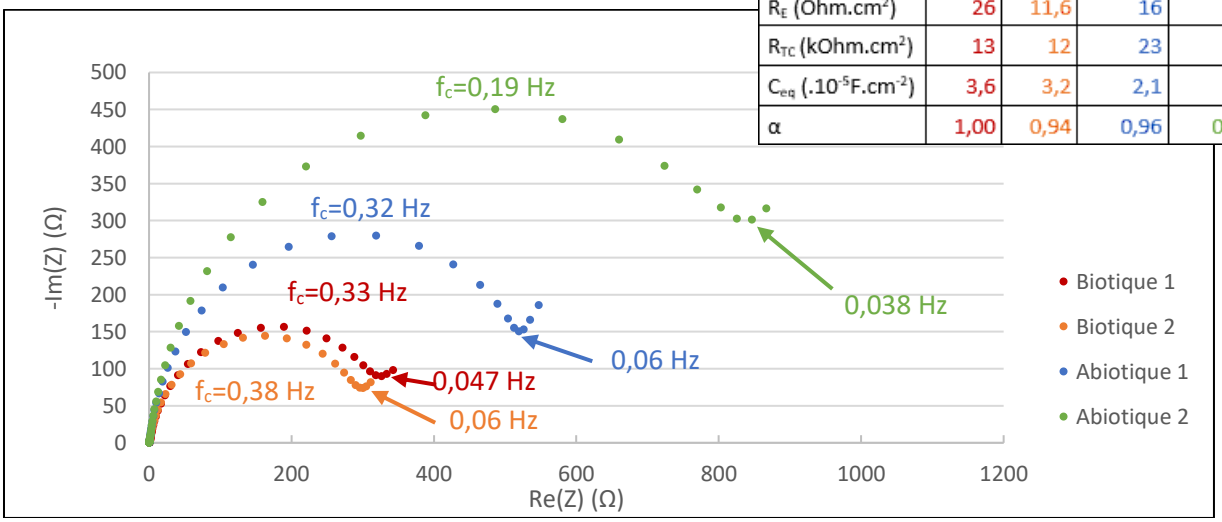


Photos d'une plaque après 2 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »



	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}$Ohm^{-1}.cm^{-2})	4,3	4,6	1,7	1,2

Evolution de l'OCP pendant 2 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »



	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm^2)	26	11,6	16	12
R_{TC} (kOhm.cm^2)	13	12	23	39
C_{eq} ($.10^{-5}$F.cm^{-2})	3,6	3,2	2,1	2,2
α	1,00	0,94	0,96	0,94

Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 2 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

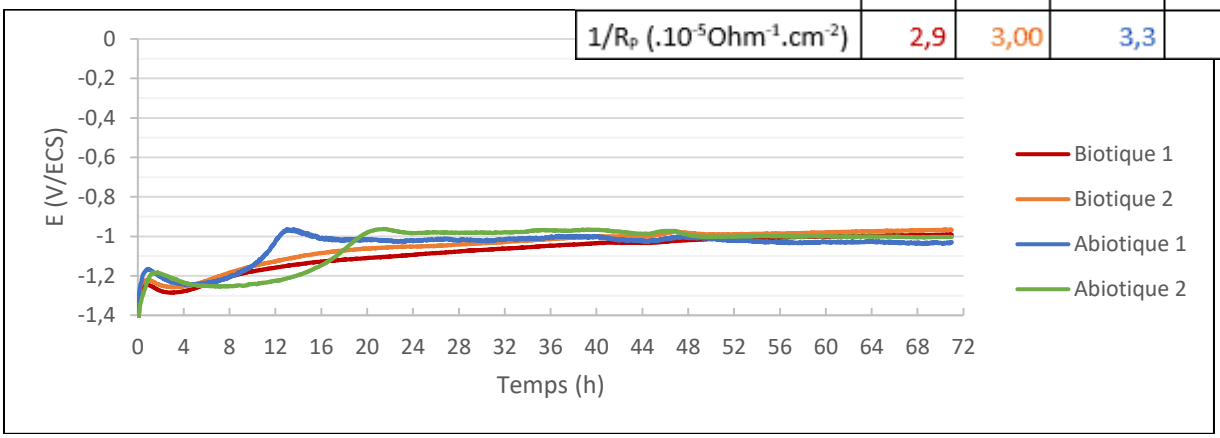
Annexe 4 : Résultats électrochimiques après immersion - 3 mois de stockage

Résultats des expériences après 3 jours d'immersion (stockage 3 mois)



Photos d'une plaque après 3 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}$Ohm^{-1}.cm^{-2})	2,9	3,00	3,3	2,5



Evolution de l'OCP pendant 3 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm^2)	22	11	18	15
R_{TC} (kOhm.cm^2)	21	18	14	15
C_{eq} ($.10^{-5}$F.cm^{-2})	4,78	3,64	2,38	2,05
α	0,86	0,93	0,93	0,91

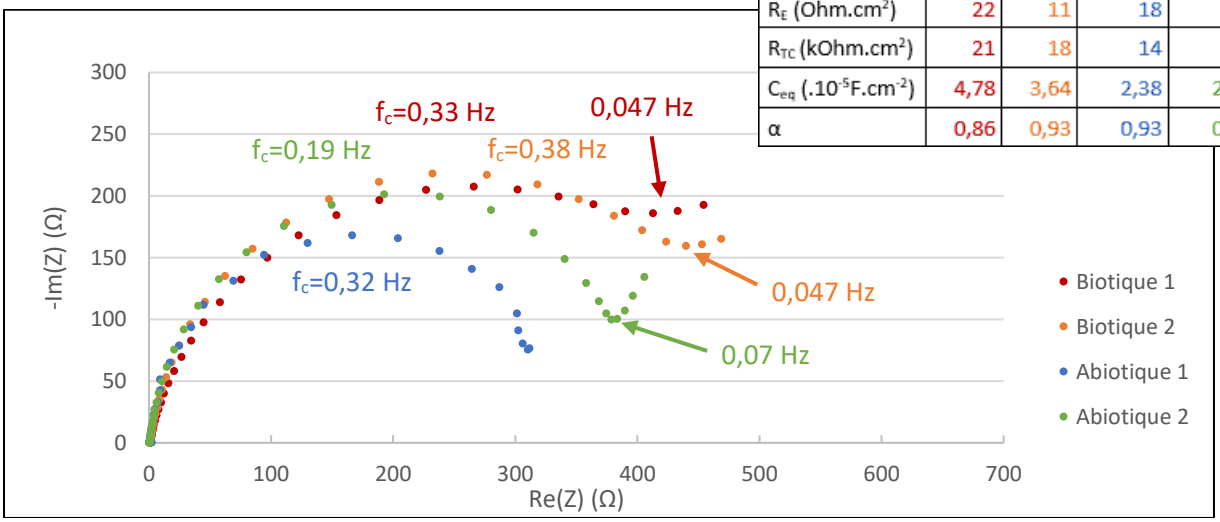
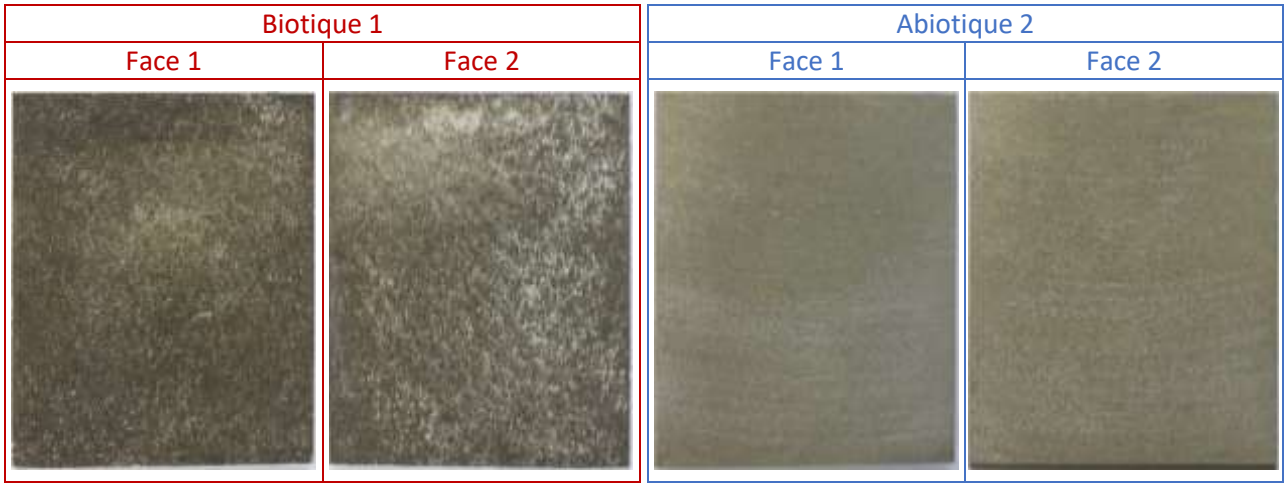


Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 3 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

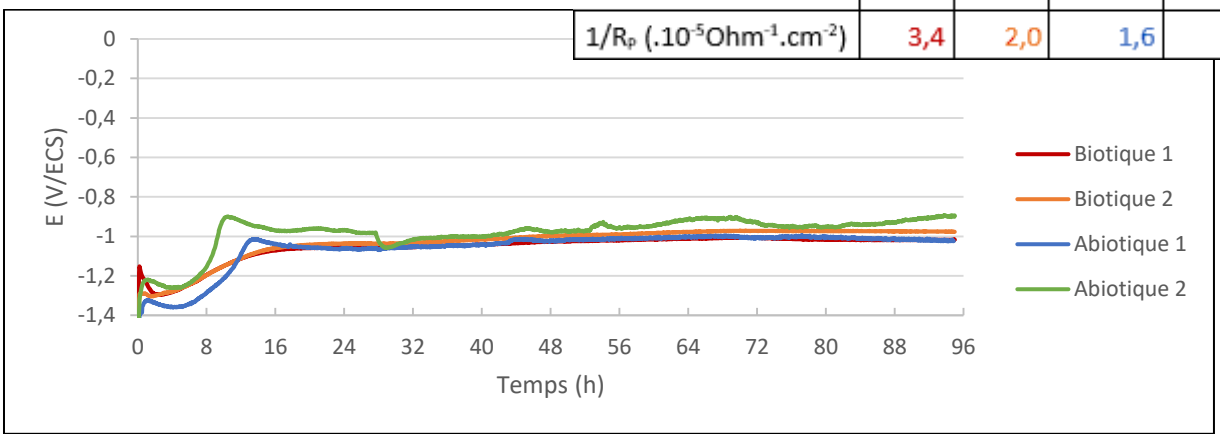
Annexe 4 : Résultats électrochimiques après immersion - 3 mois de stockage

Résultats des expériences après 4 jours d'immersion (stockage 3 mois)



Photos d'une plaque après 4 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ (.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2})	3,4	2,0	1,6	0,6



Evolution de l'OCP pendant 4 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm^2)	26	20	17	7
R_{TC} (kOhm.cm^2)	19	26	43	53
C_{eq} (.10^{-5}F.cm^{-2})	4,0	3,4	2,1	1,9
α	0,91	0,93	0,94	0,95

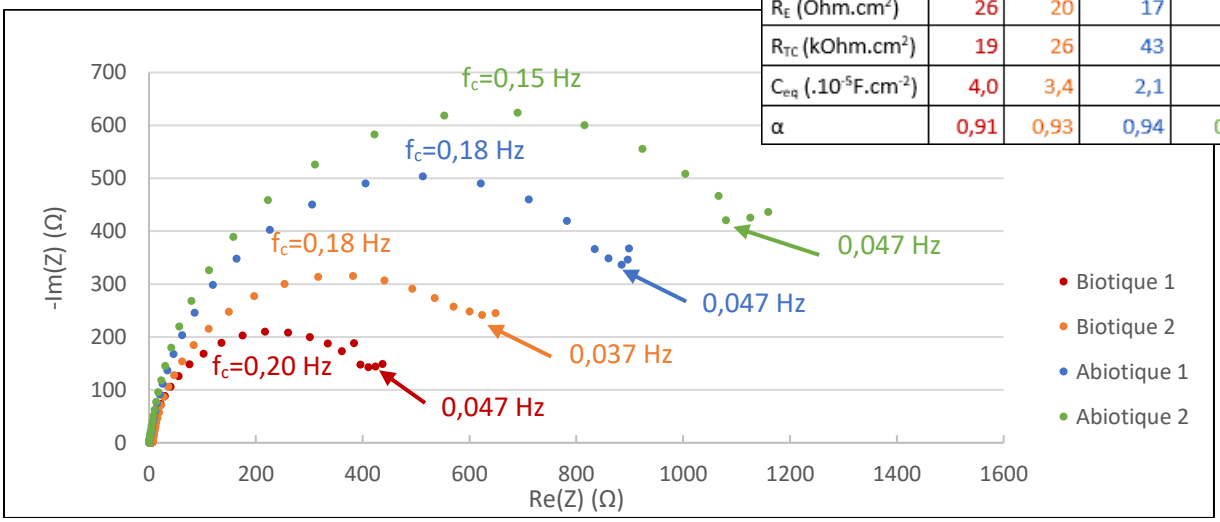
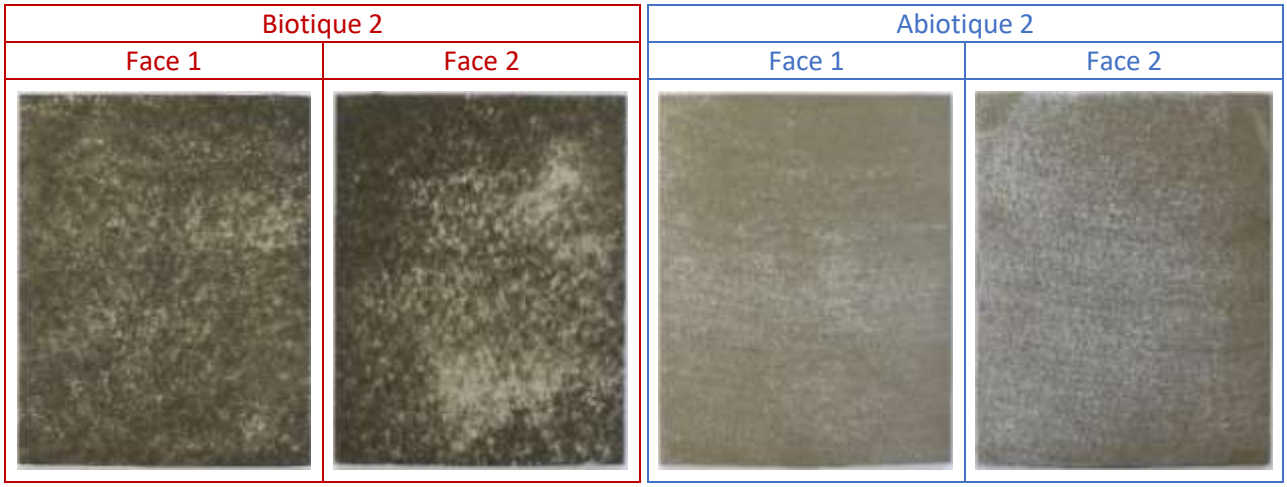


Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle R_E+ (R_{TC}// CPE), après 4 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

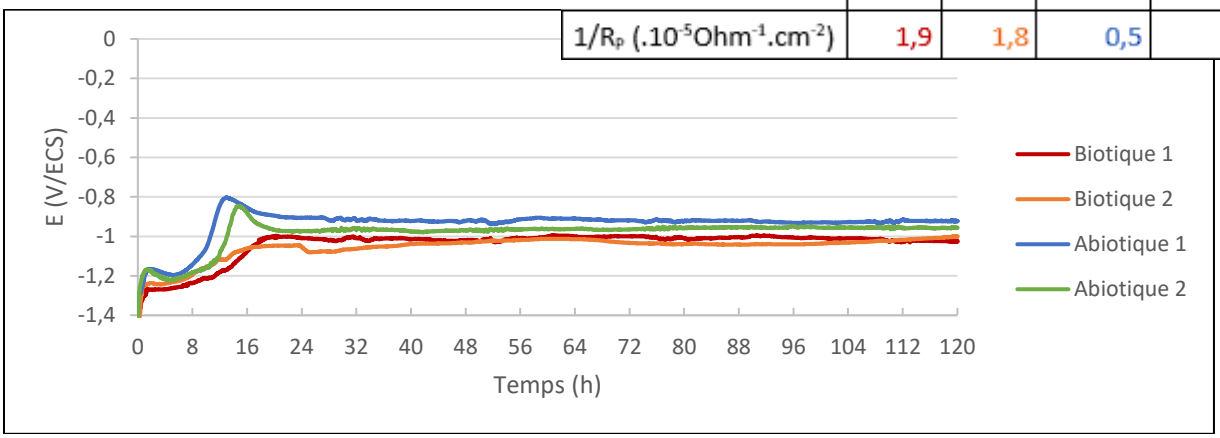
Annexe 4 : Résultats électrochimiques après immersion - 3 mois de stockage

Résultats des expériences après 5 jours d'immersion (stockage 3 mois)



Photos d'une plaque après 5 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	1,9	1,8	0,5	1,4



Evolution de l'OCP pendant 5 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E ($Ohm.cm^2$)	14	20	17	11
R_{TC} ($kOhm.cm^2$)	31	39	91	24
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	3,0	3,6	2,3	1,9
α	0,94	0,91	0,94	0,98

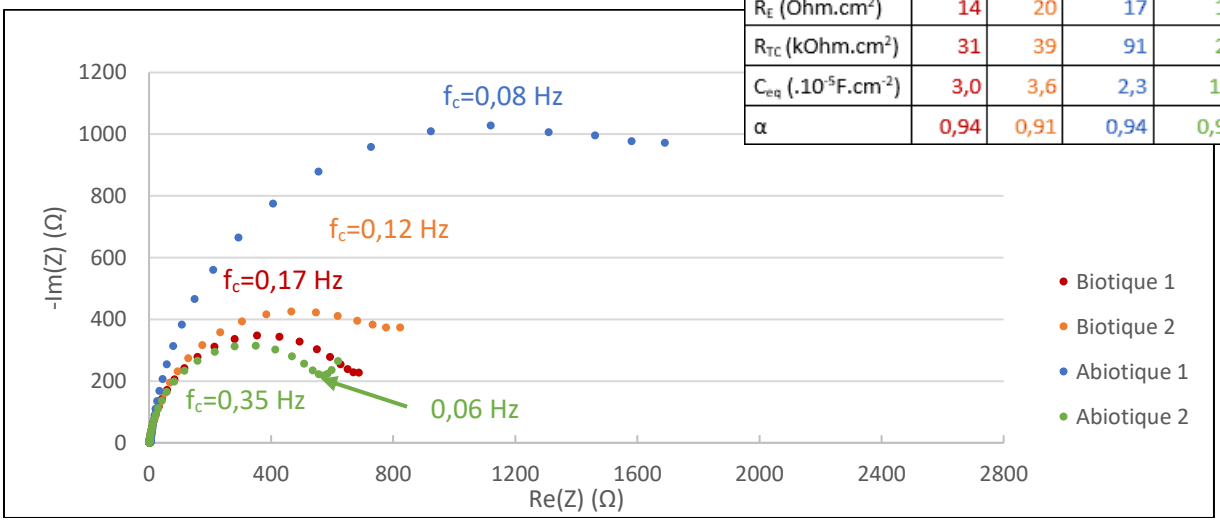


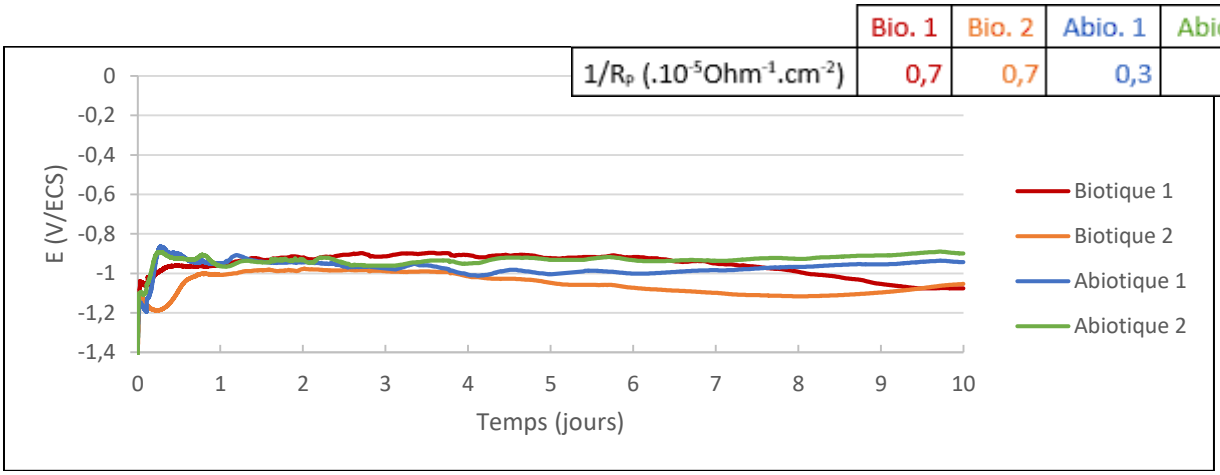
Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle $R_E + (R_{TC} // CPE)$, après 5 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

Annexe 4 : Résultats électrochimiques après immersion - 3 mois de stockage

Résultats des expériences après 10 jours d'immersion (stockage 3 mois)

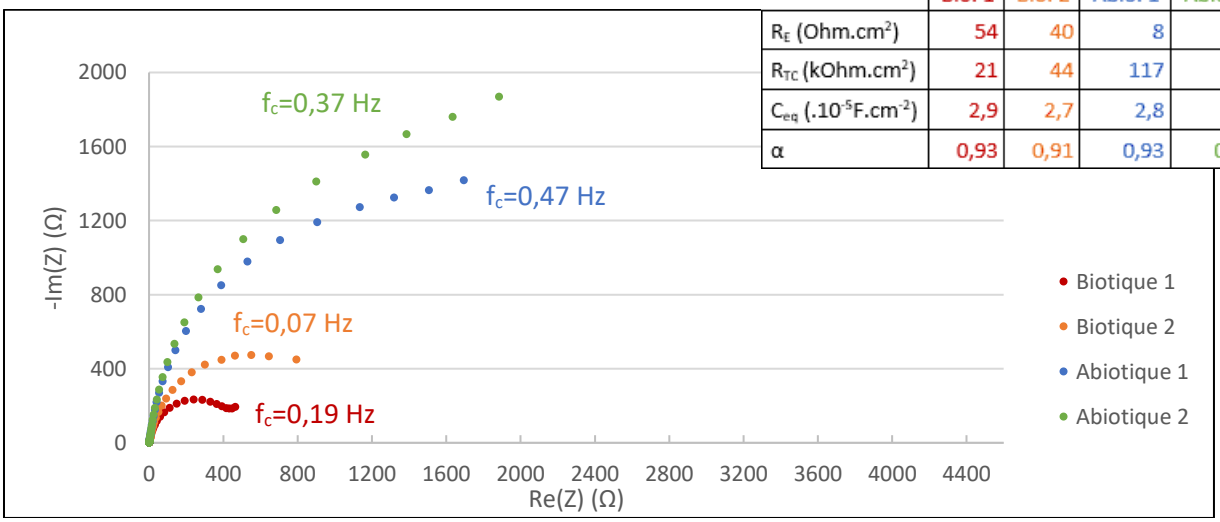


Photos d'une plaque après 10 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »



	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
$1/R_P$ ($.10^{-5}Ohm^{-1}.cm^{-2}$)	0,7	0,7	0,3	0,3

Evolution de l'OCP pendant 10 jours d'immersion et calcul de $1/R_P$ au terme de l'expérience, en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »



	Bio. 1	Bio. 2	Abio. 1	Abio. 2
R_E (Ohm.cm²)	54	40	8	89
R_{TC} (kOhm.cm²)	21	44	117	155
C_{eq} ($.10^{-5}F.cm^{-2}$)	2,9	2,7	2,8	2,7
α	0,93	0,91	0,93	0,93

Diagramme de Nyquist et valeurs calculées à partir du modèle RE + (RTC // CPE), après 10 jours d'immersion en milieu « biotique » et en milieu « abiotique »

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure 1-1 : Microstructure de l'aluminium 5083 vue au microscope optique (Popov et al., 2006) 25

Figure 1-2 : Ecrouissage par laminage d'une plaque d'aluminium entre deux rouleaux 25

Figure 1-3 : Les états métallurgiques et le pourcentage d'écrouissage correspondant (Vargel, 2020) 26

Figure 1-4 : Comparaison des domaines de résistances entre les différentes familles d'alliages (Develay, 1992) 27

Figure 1-5 : Diagramme simplifié de Pourbaix pour l'aluminium dans l'eau pure à 25°C (Deltombe et al., 1957) 28

Figure 1-6 : Progression de la corrosion intergranulaire dans le cas où le potentiel des précipités est plus bas que celui de la PFZ (schéma de gauche) et dans le cas où le potentiel des précipités est plus élevé (schéma de droite) 32

Figure 1-7 : Propagation de la corrosion par piqûre sur un alliage 5xxx 34

Figure 1-8 : Phénomène de corrosion feuilletante se propageant le long des grains formés par le laminage (Bobby Kannan et al., 2011). 35

Figure 1-9 : Schéma de la progression d'une corrosion filiforme sous un revêtement 37

Figure 1-10 : Couche d'oxyde Al_2O_3 poreuse, obtenue par le procédé d'anodisation sur alliage d'aluminium. 38

Figure 1-11 : Comparaison de la résistance à la traction R_m et la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ des alliages de la série 5xxx ainsi que l'alumnium pur à 99,5% (1050A) pour une tôle d'épaisseur 1,5 - 3mm, d'après le standard EN 485-2 (Vargel, 2020) 44

Figure 1-12 : Diagramme de Pourbaix (E/pH) expérimental de l'alliage 5086 en milieu chloruré (Gimenez et al., 1981) 45

Figure 1-13 : Formation et évolution d'un biofilm à la surface d'un matériau 46

Figure 1-14 : Résultats de l'analyse des sédiments de marais salants par SSCP, d'après Rousseau, 2013 57

Figure 1-15 : Publications disponibles d'après une recherche bibliographique effectuée sur web of science (Avril 2021) 59

Figure 1-16 : Nombre de publications et citations sur l'étude de la corrosion des alliages d'aluminium en présence de microorganismes entre 1979-2021 (Avril 2021) 60

Figure 2-1 : Système de filtration de l'eau de mer par surpression, avec une membrane en PES (0,2 µm). 74

Figure 2-2 : Système de bullage circulaire dans le réacteur. 75

Figure 2-3 : Schéma et photos (avec ou sans milieu) du réacteur utilisé pour étudier les modifications de surfaces provoquées par les microorganismes issus des sédiments de marais salants, sur un échantillon d'alliage d'aluminium. 76

Figure 2-4 : Système expérimental dans son ensemble, avec 4 réacteurs plongés dans un bain-marie et raccordés à un potentiostat VMP 2. Le système de bullage est visible : les pompes sont raccordées aux réacteurs par l'intermédiaire d'un flacon laveur. 77

Figure 2-5 : Définition de l'OCP, à partir des courbes intensité-potentiel correspondant aux réactions anodiques et cathodiques 78

Figure 2-6 : Détermination de $1/R_P$ par calcul de la pente de la courbe intensité-potentiel de la zone linéaire, autour de l'OCP. 78

Figure 2-7 : Exemple de circuit équivalent (a) avec ses diagrammes d'impédance correspondant : Nyquist (b), Bode selon le module (c) et Bode selon la phase (d) 82

Liste des figures

Figure 2-8 : Schéma d'une courbe intensité-potentiel obtenue par CPP (Cyclic Potentiodynamic Polarization), avec ses différentes caractéristiques 84

Figure 2-9 : Exemple de découpes le plus souvent effectuées sur une plaque d'alliage d'aluminium à la fin d'une expérience. Les zones découpées sont délimitées par les traits bleus en pointillé. 86

Figure 2-10 : Poire d'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon, lors d'une observation MEB 88

Figure 2-11 : Comparaison entre une image MEB obtenue avec un détecteur d'électrons secondaires et une image obtenue avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés, sur un échantillon d'alliage d'aluminium recouvert d'une couche. Sur l'image obtenue avec les électrons secondaires, le bord des fissures dans la couche apparaît lumineux à cause d'un effet de charge. 89

Figure 2-12 : Schéma de l'interaction entre un atome et des électrons incidents émis par le canon d'un MEB. Dans cet exemple, le rayon X caractéristique correspond à une raie K. 90

Figure 2-13 : Micro-usinage d'un échantillon d'alliage d'aluminium, pour extraire une lame par FIB. Pour chaque étape, un schéma est présent avec une vue en coupe. 92

Figure 2-14 : Image obtenue avec le MET en mode diffraction par SAED, d'une zone amorphe, d'une zone cristallisée avant et après un traitement par la transformée de Fourrier (FFT) 93

Figure 2-15 : Visualisation en 3 dimensions de la topologie de la surface d'une plaque d'alliage d'aluminium à la fin d'une expérience. 94

Figure 3-1 : Schéma du système expérimental utilisé pour étudier la modification de surface dans un milieu sédiments de marais salant - eau de mer 99

Figure 3-2 : Photo d'une plaque immergée dans de l'eau de mer et des sédiments de marais salants pendant 50 jours, sans apport d'air 103

Figure 3-3 : Comparaison entre une plaque d'aluminium immergée avec du sédiment de marais salants autoclavé une fois, dont la stérilisation est insuffisante, et une plaque immergée avec du sédiment de marais salants autoclavé deux fois. 128

Figure 3-4 : Comparaison entre une face exposée au bulleur et une face à l'opposé du bulleur d'une plaque d'alliage d'aluminium immergée dans un milieu avec du sédiment de marais salants pendant 50 jours 128

Figure 3-5 : Les deux faces d'une plaque d'aluminium immergée dans un milieu avec des sédiments de marais salants pendant 21 jours, avec un dispositif de bullage circulaire 129

Figure 3-6 : Plaques d'alliage Al-Mg immergées 50 jours dans un milieu avec 5% de marais salant "solide", 10% de marais salant "liquide" et 85% d'eau de mer. Sur la plaque de gauche, les taches blanches correspondent à des piqûres. 130

Figure 4-1 : Impact de la rugosité de la surface sur l'adhésion des bactéries. L'exposition aux contraintes de cisaillement provoquées par le milieu est schématisée par la flèche rouge. Plus la rugosité est importante, plus les bactéries sont protégées favorisant leur adhésion. (reproduction d'une figure de (Champigneux et al., 2018))..... 135

Figure 4-2 : Photos des plaques polissage 80, 240, 400 et 800, avant et après 21 jours d'immersion..... 137

Figure 4-3 : Résultats des mesures électrochimiques effectuées pendant les 21 jours d'immersion 138

Figure 4-4 : Observation au MEB de la surface de l'alliage d'aluminium pour différents polissages après 21 jours d'immersion 139

Figure 4-5 : Comparaison des analyses EDX d'une zone sombre (couche protectrice), une zone claire (alliage Al-Mg exposé) et un grain blanc (inclusion Fe-Mn) observées sur l'image MEB de l'alliage d'aluminium polissage 800 140

Liste des figures

Figure 4-6 : Observation en coupe, au MEB (électrons rétrodiffusés), des plaques d'alliage d'aluminium polissage 80, 240, 400 et 800, après 21 jours d'immersion 141

Figure 4-7 : Distribution des épaisseurs moyennes de la couche, mesurées le long des plaques pour chaque polissage. Les courbes en pointillé représentent l'écart type pour chaque moyenne. L'axe des abscisses correspond à la distance depuis un bord de la plaque (cm) et l'axe des ordonnées correspond à l'épaisseur moyenne (µm) 142

Figure 4-8 : Moyenne de l'épaisseur de la couche sur toute la longueur de la plaque pour les différents polissages 142

Figure 4-9 : Image acquise au MET en champ clair, d'une vue en coupe de la plaque d'alliage d'aluminium polissage 240, immergée pendant 21 jours 143

Figure 4-10 : Schématisation des évolutions des OCP et $1/R_P$ au cours de l'immersion selon les différents polissages. Les flèches indiquent le sens de variation dont l'intensité est représentée par l'épaisseur de la flèche. 144

Figure 4-11 : Evolution de l'OCP et $1/R_p$ pour une expérience en condition abiotique avec une plaque polissage 240 145

Figure 4-12 : Images acquises par MEB (électrons rétrodiffusés) d'une coupe de plaque Al-Mg pour différents polissages avant immersion. Pour chaque polissage, un schéma représente la colonisation bactérienne (ellipses bleues). 146

Figure 4-13 : Observation au microscope à épifluorescence (gauche) de bactéries P.aeruginosa adhérées à la surface d'un coupon d'acier polissage 500 et polissage 80, avec à droite l'image MEB correspondante (Medilanski et al., 2002) 147

Figure 5-1 : Evolution de l'OCP et $1/R_P$ pendant les 21 jours d'immersion d'une électrode Al-Mg polissage 240 (temps de stockage de 24h, voir chapitre 4). 153

Figure 5-2 : Modification de surface homogène observée sur une électrode immergée pendant 2 jours en condition biotique. 154

Figure 5-3 : Modification de surface hétérogène observée sur une électrode immergée pendant 3 jours en condition biotique. 154

Figure 5-4 : Modification de la surface d'une électrode immergée pendant 4 jours en condition abiotique. 154

Figure 5-5 : Modification de la surface d'une électrode immergée pendant 5 jours en condition abiotique. 154

Figure 5-6 : Evolution de l'OCP sur les 24 premières heures des expériences en condition biotique pour les immersions de 1 (bleu), 2 (orange) et 5 (vert) jours sur le graphique de gauche, ainsi que 3 (jaune) et 4 (rouge) jours sur le graphique à droite. 155

Figure 5-7 : Evolution de l'OCP sur les 24 premières heures de l'expérience en condition abiotique pour les immersions de 1 (bleu), 3 (jaune) et 4 (rouge) jours sur le graphique de gauche, ainsi que 2 (orange) et 5 (vert) jours sur le graphique à droite. 156

Figure 5-8 : Moyenne des 1/Rp pour chaque expérience en fin d'immersion, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat. 156

Figure 5-9 : Représentation de Nyquist des données d'impédance obtenues avec l'expérience de 1 jour d'immersion en condition biotique. 157

Figure 5-10 : Circuit équivalent correspondant à la constante de temps à moyennes-hautes fréquences. 157

Figure 5-11 : Moyenne de C_{eq} et R_{TC} pour chaque expérience en fin d'immersion, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse pour chaque duplicat. 158

Liste des figures

Figure 5-12 : Observation MEB en coupe et cartographie élémentaire par EDX après 1 jour d'immersion en condition biotique au voisinage d'une inclusion. Une couche en formation contenant du silicium est entourée en vert. 159

Figure 5-13 : Observation MEB en coupe et cartographie élémentaire par EDX de la zone encadrée, après 3 jours d'immersion en condition biotique. 160

Figure 5-14 : Observation MEB en coupe et cartographie élémentaire par EDX autour d'une inclusion fer-manganèse, après 3 jours d'immersion en condition biotique. 161

Figure 5-15 : Modifications de surface homogènes observée sur des électrodes immergées pendant 5 et 10 jours en condition biotique 163

Figure 5-16 : Modification de surface hétérogène d'une électrode immergée pendant 21 jours en condition biotique..... 163

Figure 5-17 : Modifications de surface d'une électrode immergée pendant 5 et 10 jours en condition abiotique. 163

Figure 5-18 : Observation au microscope optique (grossissement x100) autour de piqûres provoquées par l'application d'un potentiel anodique élevé. 163

Figure 5-19 : Evolution de l'OCP en condition biotique, pour les immersions de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris). Pour plus de clarté, les duplicats dont l'OCP évolue différemment sont rassemblés sur le graphique de droite. 164

Figure 5-20 : Evolution de l'OCP en condition abiotique, pour les immersions de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris) jours. 164

Figure 5-21 : Moyenne des 1/RP pour chaque expérience en fin d'immersion de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris) jours, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat..... 165

Figure 5-22 : Moyenne de C_{eq} et R_{TC} pour chaque expérience en fin d'immersion de 5 (vert), 10 (violet) et 21 (gris) jours, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat...... 166

Figure 5-23 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 5 jours en condition biotique, avec un zoom sur une structure en amas d'aguilles. La tranche qui sera micro-usinée par FIB correspond à la ligne jaune. 167

Figure 5-24 : Observation MEB en vue inclinée de la tranche de l'électrode d'alliage d'aluminium immergée 5 jours en condition biotique, après micro-usinage par FIB, avec un grossissement sur la couche...... 168

Figure 5-25 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 10 jours en condition biotique, avec un zoom sur une structure en amas d'aiguilles. Une bactérie est visible au centre de l'image...... 169

Figure 5-26 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition biotique, avec un zoom sur une structure en amas d'aiguilles 170

Figure 5-27 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition abiotique. La tranche qui sera micro-usinée par FIB correspond à la ligne jaune...... 171

Figure 5-28 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition abiotique, après micro-usinage par FIB. La vue est inclinée à 52°. 171

Figure 5-29 : Analyses EDX effectuées sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition biotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB. Une analyse est également effectuée le long de la ligne orange, dont les données sont présentées sur le graphique. 173

Liste des figures

Figure 5-30 : Analyses EDX effectuées sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée 21 jours en condition abiotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB. Une analyse est également effectuée le long de la ligne orange, dont les données sont présentées sur le graphique. 174

Figure 5-31 : Modification homogène de la surface observée sur des électrodes d'alliage d'aluminium immergées pendant 1, 2, 3, 4 et 5 jours en condition biotique. 176

Figure 5-32 : Modification homogène de la surface observée sur des électrodes d'alliage d'aluminium immergées pendant 10 jours en condition biotique (a) et abiotique (b) 176

Figure 5-33 : Modification de surface homogène observée sur des électrodes d'alliage d'aluminium immergées pendant 1, 2, 3, 4 et 5 jours en condition abiotique. 177

Figure 5-34 : Evolution de l'OCP pendant les 24 premières heures des expériences en condition biotique et abiotique, pour les immersions de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet). 177

Figure 5-35 : Evolution de l'OCP des expériences en condition biotique et abiotique, pour les immersions de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet). 178

Figure 5-36 : Moyenne des 1/Rp pour chaque expérience en fin d'immersion de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet) jours, en conditions biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat 179

Figure 5-37 : Moyenne de C_{eq} et R_{TC} pour chaque expérience en fin d'immersion de 1 (bleu), 2 (orange), 3 (jaune), 4 (rouge), 5 (vert) et 10 jours (violet) jours, en condition biotique et abiotique, avec la valeur haute et la valeur basse de chaque duplicat. 179

Figure 5-38 : Observation MEB en coupe d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 1 jour en condition biotique 180

Figure 5-39 : Analyse EDX effectuée sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 5 jours en condition biotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB 180

Figure 5-40 : Analyse EDX effectuée sur la tranche d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 5 jours en condition abiotique. La cartographie des éléments est effectuée dans le rectangle délimité en jaune sur l'image MEB, centré sur une inclusion fer-manganèse. 181

Figure 5-41 : Observation MEB de la surface d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 10 jours en condition biotique (a) et abiotique (b). Les parties sombre de l'image correspondent à des dépôts/couches, les parties grises sur l'image en condition abiotique correspondent à l'alliage d'aluminium et les inclusions apparaissent en blanc 181

Figure 5-42 : Observation MEB en coupe d'une électrode d'alliage d'aluminium immergée pendant 10 jours en condition biotique 182

Figure 6-1 : Moyenne des mesures de rugosité avant et après immersion pour les conditions biotique et abiotique, selon la durée de l'expérience. Pour chaque condition, la différence entre la rugosité avant et après l'immersion est représentée. 188

Figure 6-2 : Résumé des expériences effectuées et leur durée pendant la réimmersion, d'après l'évolution du potentiel au cours du temps 189

Figure 6-3 : Evolution de l'OCP pendant la réimmersion de 2 zones d'une électrode initialement immergée 10 jours en condition biotique (rouge) et 2 zones d'une électrode en condition abiotique (vert), après un stockage de 3 mois. 189

Liste des figures

Figure 6-4 : Exemples (a) de données obtenues par EIS avec une représentation de Nyquist, en utilisant les électrodes stockées 3 mois et immergées 5 jours. Schéma (b) du circuit équivalent associé à la constante de temps à moyenne-haute fréquence. 191

Figure 6-5 : Courbe intensité-potentiel obtenue par CPP des expériences en condition biotique (courbe rouge et orange) et abiotique (courbe bleue et verte), pour 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion. 193

Figure 6-6 : Photo de la surface de l'alliage d'aluminium d'une expérience biotique avec 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, après une CPP (courbe orange) 195

Figure 6-7 : Photo de la surface de l'alliage d'aluminium d'une expérience abiotique avec 3 mois de stockage et 10 jours d'immersion, après une CPP (courbe verte) 195

Figure 6-8 : Graphique représentant la proportion du domaine de passivité totale (OCP – E_{pit}) attribué au domaine de passivité parfaite (OCP-E_{repass}) et imparfaite (E_{piq}-E_{repass}). 197

Figure 6-9 : Analyse de la population bactérienne en pourcentage de séquences identifiées au niveau du phylum (graphique de gauche) et des classes de Proteobacteria (graphique de droite), selon le temps d'immersion 199

Figure 6-10 : Proposition de mécanismes de modification de surface entrainant la formation de couches à la surface de l'alliage d'aluminium. L'inclusion Al_6FeMn est un exemple d'inclusion cathodique. 201

Figure 6-11 : Observation MEB (rétrodiffusé) en surface d'une électrode après 5 jours d'immersion en condition biotique. La couche s'est formée préférentiellement autour d'inclusions fer-manganèse mais également le long des raies causées par le polissage. 202

Figure 6-12 : Observation MEB (rétrodiffusé) de la surface d'une couche formée sur une électrode immergée pendant 21 jours en condition biotique. On peut voir les différents stades de la couche externe poreuse : l'enchevêtrement d'aiguilles se densifie pour former une surface lisse 204

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Propriétés associées à l'ajout d'éléments chimiques à l'alliage avec la famille d'alliage d'aluminium correspondante quand celui-ci est majoritaire 24

Tableau 1-2 : Résumé des états métallurgiques H avec deux chiffres (AFNOR, 2017) 26

Tableau 1-3 : Principaux états métallurgiques T de l'alliage (AFNOR, 2017) 27

Tableau 1-4 : Potentiel libre (OCP) de particules intermétalliques (solution NaCl + H2O2, ASTM G 69) (Vargel, 2020) 31

Tableau 1-5 : Divers procédés de conversion pour remplacer le chrome hexavalent. 39

Tableau 1-6 : Composition élémentaire en pourcentage massique d'un alliage 5083 d'après la norme prEN 573-3:2019 (AFNOR, 2019) 43

Tableau 1-7 : Propriétés physiques de l'alliage 5083 H111 comparé à l'alliage 1050 (aluminium quasiment pur), pour une épaisseur comprise entre 6,3 et 12,5 mm, à une température entre 0 et 30°C (AFNOR, 2018; Hesse, 2016; Vargel, 2020) 44

Tableau 1-8 : Phylotypes identifiés pour un échantillon de sédiments de marais salant prélevé à Gruissan, analysé par pyroséquençage, présentant une abondance relative supérieure à 1% (Rousseau, 2013) 56

Tableau 2-1 : Composition élémentaire en pourcentage massique des échantillons d'alliage d'aluminium 5083 en comparaison avec la norme européenne prEN 573-3 :2018. 72

Tableau 3-1 : Détail des expériences des premiers essais avec le milieu composé d'eau de mer et de sédiments de marais salant 101

Tableau 6-1 : Moyennes de l'inverse de résistance de polarisation 190

Tableau 6-2 : Moyennes de la résistance, de la capacité calculée et du paramètre α obtenues par modélisation. 191

Tableau 6-3 : Potentiel libre OCP, potentiel de piqûre E_{piq}, potentiel de repassivation E_{repass} et l'aire de l'hystérésis d'après les données obtenues par CPP. 193

Tableau 6-4 : Les différents domaines de potentiels calculés d'après les données obtenues par CPP. 196

Tableau 6-5 : Données électrochimiques pour une électrode d'alliage d'aluminium non immergée et polie au grain 240 198

Tableau 6-6 Pourcentage des séquences totales identifiées au niveau genre ou espèce des bactéries de la classe des Gammaproteobacteria par rapport à la population totale, pour les différents temps d'immersion 199