



HAL
open science

Étude des propriétés anticorrosion de la couche se développant sur un alliage d'aluminium de la série 5xxx sous l'action de micro-organismes marins : vers la définition de nouveaux revêtements anticorrosion

Chavie Nkoua

► **To cite this version:**

Chavie Nkoua. Étude des propriétés anticorrosion de la couche se développant sur un alliage d'aluminium de la série 5xxx sous l'action de micro-organismes marins : vers la définition de nouveaux revêtements anticorrosion. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2023. Français. NNT : 2023INPT0025 . tel-04557197

HAL Id: tel-04557197

<https://theses.hal.science/tel-04557197>

Submitted on 24 Apr 2024

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

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



Université
de Toulouse

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 :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme CHAVIE NKOUA

le mercredi 19 avril 2023

Titre :

Etude des propriétés anticorrosion de la couche se développant sur un alliage d'aluminium de la série 5xxx sous l'action de micro-organismes marins. Vers la définition de nouveaux revêtements anticorrosion.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE BLANC

MME REGINE BASSEGUY

Rapporteurs :

MME DELPHINE VEYS-RENAUX, UNIVERSITE LORRAINE

M. VINCENT VIVIER, UNIVERSITE SORBONNE

Membre(s) du jury :

M. JOËL ALEXIS, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Président

M. BENOIT FORI, MECAPROTEC INDUSTRIES, Invité

M. BERNARD TRIBOLLET, UNIVERSITE SORBONNE, Invité

MME CHRISTINE BLANC, TOULOUSE INP, Membre

MME REGINE BASSEGUY, TOULOUSE INP, Membre

M. PHILIPPE REFAIT, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE, Membre

Table des Matières

Table des matières

Introduction.....	2
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	6
1.1. Alliages Al - Mg : microstructure et propriétés mécaniques.....	6
1.1.1. Généralités sur les alliages d'Al.....	6
1.1.2. Microstructure des alliages Al-Mg.....	9
1.1.3. Propriétés mécaniques des alliages Al-Mg.....	15
1.2. Comportement en corrosion des alliages Al-Mg.....	20
1.2.1. Généralités sur la corrosion des alliages d'Al.....	20
1.2.2. Film passif pour les alliages Al-Mg.....	24
1.2.3. Corrélation microstructure – corrosion des alliages Al-Mg.....	26
1.2.4. Les méthodes de protection des alliages d'aluminium Al-Mg.....	29
1.3. Modifications de surface en présence de micro-organismes marins.....	31
1.3.1. Généralités sur la biocorrosion.....	31
1.3.2. La biominéralisation.....	34
1.3.3. Cas des alliages Al-Mg : genèse de MICOATEC.....	35
1.4. Conclusions et positionnement de l'étude.....	37
Chapitre 2 : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales.....	40
2.1. Matériau de l'étude.....	40
2.2. Modifications de surface par immersion en eau de mer (formation de la couche).....	41
2.2.1. Immersion en eau de mer à Gênes.....	41
2.2.2. Immersion en eau de mer stérilisée.....	45
2.2.3. Echantillons de traction immergés en eau de mer de Gênes.....	46
2.3. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure.....	49
2.3.1. Détermination de la taille de grains.....	49
2.3.2. Caractérisation des précipités.....	50
2.4. Techniques et méthodes de caractérisation des matériaux revêtus.....	52
2.4.1. Epaisseur de la couche.....	52
2.4.2. Composition de la couche.....	52

2.5.	Techniques et méthodes de caractérisation du comportement en corrosion du matériau nu et du matériau revêtu	53
2.5.1.	Préparation des échantillons.....	53
2.5.2.	Solution et montage	56
2.5.3.	Techniques électrochimiques.....	57
2.6.	Caractérisation des surfaces sur échantillons nus par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS).....	59
2.7.	Techniques et méthodes de caractérisations du comportement mécanique	59

Chapitre 3 : Microstructure et comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 5083..... 64

3.1.	Microstructure et propriétés mécaniques	64
3.1.1.	Taille et morphologie des grains	64
3.1.2.	Etat de précipitation.....	65
3.1.3.	Propriétés mécaniques.....	69
3.2.	Influence de la microstructure sur le comportement en corrosion.....	72
3.2.1.	Etude préliminaire.....	72
3.2.2.	Première approche du comportement en corrosion de l'alliage AA5083 H111 par le tracé de courbes de polarisation.....	75
3.2.3.	Apport de l'impédance et étude des films passifs	78
3.2.4.	Etude de la sensibilité à la corrosion par piqûres.....	98
3.3.	Conclusions.....	101

Chapitre 4 : Caractérisation des surfaces modifiées par immersion dans l'eau de mer104

4.1.	Structure et composition de la couche	104
4.1.1.	Premières observations.....	104
4.1.2.	Observations en coupe au MEB	108
4.1.3.	Evaluation de l'épaisseur de la couche	109
4.1.4.	Composition de la couche	110
4.2.	Influence d'une sollicitation mécanique sur la croissance de la couche.....	120
4.3.	Conclusions.....	123

Chapitre 5 : Influence des modifications de surface sur les propriétés en service de l'alliage d'aluminium 5083126

5.1.	Impact de la modification de surface sur les propriétés mécaniques de l'alliage	126
------	---	-----

5.1.1.	Influence de la formation de la couche en eau de mer à Gênes sur les propriétés mécaniques de l'alliage	126
5.1.2.	Influence du milieu d'immersion sur les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage 133	
5.2.	Comportement en corrosion des surfaces modifiées	137
5.2.1.	Première approche sur la base d'essais de polarisation	138
5.2.2.	Etude de la sensibilité à la corrosion par piqûres.....	143
5.2.3.	Apport de l'impédance et développement d'un modèle.....	148
5.3.	Conclusions.....	175
Conclusions générales et perspectives		178
Liste des Figures et Tableaux		184
1.1.	Figures	184
1.2.	Tableaux	195
Références bibliographiques.....		198

Introduction

Introduction

Les alliages d'aluminium sont très utilisés dans les domaines aéronautique, maritime, automobile, notamment pour leur faible densité et leur résistance à la corrosion, qui est liée à la formation spontanée d'une couche d'oxyde, aussi appelée film passif, à leur surface. Ce film passif, épais de quelques nanomètres, se compose majoritairement d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'aluminium. Cependant, la stabilité du film passif peut être affectée selon la nature du milieu auquel l'alliage est exposé (pH, température, présence d'ions chlorures, présence de micro-organismes...). Cette déstabilisation du film peut engendrer des phénomènes de corrosion et ainsi impacter les performances de ces matériaux. Par exemple, les structures de coques de bateaux en alliages d'aluminium sont en contact avec l'eau de mer, donc de micro-organismes, ce qui peut générer des phénomènes de biocorrosion, processus complexe lié à l'adhésion de micro-organismes à la surface d'un métal. Différentes stratégies sont aujourd'hui employées afin de protéger les alliages d'aluminium de la corrosion. Le développement d'une couche protectrice sur la surface de ces alliages par différents procédés (anodisation en milieu acide, ou plus largement développement de couches de conversion dans des milieux contenant différentes espèces...) est l'une des méthodes les plus utilisées. Cependant, ces procédés sont pour la plupart dangereux pour l'homme et l'environnement, de par les éléments chimiques contenus dans les différents bains de traitement. Depuis quelques années, le durcissement de la réglementation en termes d'écologie et de santé oblige les industriels à se tourner vers des solutions de plus en plus respectueuses de l'environnement. De nouveaux procédés de traitement sont recherchés afin de réduire l'impact environnemental ainsi que le coût des procédés actuels de la protection anticorrosion de l'aluminium contre la corrosion, tout en ayant des performances proches de l'anodisation au chrome hexavalent.

Dans cette optique, une étude menée par les laboratoires LGC (Laboratoire de Génie Chimique), LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia, au Portugal) et CNR-IAS (Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente marino, en Italie) en 2017 fait mention d'une couche formée naturellement sur la surface de l'alliage d'aluminium 5083 H111 lorsque celui-ci a été immergé en eau de mer naturelle. Cette couche n'a pu se former qu'en présence de micro-organismes, ce qui démontre une interaction entre micro-organismes et surface de l'alliage d'aluminium. De plus, aucune corrosion localisée et/ou généralisée n'a été observée sur l'alliage recouvert de cette couche. Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'effet positif des interactions entre micro-organismes marins et alliages d'aluminium de la série 5xxx sur la protection anticorrosion de ces matériaux. Ces conclusions ouvrent la voie à une nouvelle stratégie de traitements et revêtements de surface.

C'est dans ce contexte qu'est né le projet MICOATEC, qui regroupe différents laboratoires et industriels : le LGC, l'IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris), le CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), LNEG, 6TMIC et MECAPROTEC Industries. Ce projet a pour but de comprendre les mécanismes de formation de la couche précédemment citée dans le but de la reproduire en laboratoire et sans micro-organismes, cela après avoir vérifié ses performances anticorrosion. Afin de mener à bien ce projet, trois thèses sont en cours de réalisation dans les différents laboratoires. La première, celle de Maria-João MARQUES du laboratoire LGC en collaboration avec l'IRCP, a pour objectif de caractériser la couche naturellement formée par des analyses MEB (Microscopie Electronique à Balayage), ToF-SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol), XPS (Spectrométrie Photoélectronique X), entre autres. Cette thèse va permettre de répondre à l'une des questions principales du projet MICOATEC : quelle est la nature de cette couche (sa microstructure, ses propriétés physiques et chimiques) ? La seconde thèse, celle d'Anthony DIDEROT au laboratoire LGC, se concentre sur la compréhension des processus/mécanismes de formation de la couche, en particulier sur le rôle des micro-organismes dans la catalyse de la réduction de l'oxygène dans les 1^{ères} étapes. Ces travaux permettront de trouver les paramètres clés sur les mécanismes de formation de la couche afin de reproduire au laboratoire et sans micro-organismes, cette couche « protectrice ». Néanmoins, la résistance à la corrosion apportée par la couche naturellement formée dans l'eau de mer fait l'objet d'interrogations. En effet, il est nécessaire de vérifier et quantifier la protection anticorrosion apportée par la couche formée. La compréhension des performances anticorrosion de la couche pourrait même permettre d'envisager de les augmenter en modifiant la structure de la couche en laboratoire. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse (la troisième thèse) qui a été réalisée en collaboration entre le LGC et le CIRIMAT, et dont les travaux seront présentés par la suite.

Ce travail de thèse a donc pour but d'étudier les propriétés anticorrosion de la couche formée sous l'action des micro-organismes. Pour ce faire, des échantillons ont été immergés en eau de mer naturelle et leur comportement en corrosion a été étudié sur la base d'essais électrochimiques stationnaires (suivi de potentiel de corrosion et tracé de courbes intensité-potentiel) et de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont été interprétés en se référant à des observations et des analyses de la couche formée à la surface des échantillons. Une étude similaire sur des échantillons immergés en eau de mer stérilisée a été réalisée pour mettre en évidence le rôle des micro-organismes dans l'établissement des propriétés de la couche. Enfin, la microstructure et le comportement en corrosion du matériau nu, et les propriétés du film passif formé sur ce même matériau ont également été étudiés de manière approfondie pour servir de référence pour l'étude des matériaux immergés en eau de mer naturelle ou stérilisée. On mentionnera ici que quelques essais

d'immersion en eau de mer naturelle ont été réalisés en appliquant une sollicitation mécanique aux échantillons pour évaluer l'impact de cette sollicitation mécanique sur la croissance de la couche et ses propriétés résultantes. Par ailleurs, quelques essais de traction ont aussi été réalisés sur les échantillons exposés à l'eau de mer pour déterminer si la croissance de la couche en milieu marin pouvait impacter les propriétés mécaniques du matériau, et donc réduire ses performances en service. Il s'agissait ici d'apporter des premiers éléments de réponse aux partenaires industriels quant à l'intérêt de ce nouveau traitement de surface pour des pièces soumises à des sollicitations complexes en service.

Le manuscrit est ainsi construit sur cinq chapitres :

- Le premier chapitre est l'état de l'art sur l'influence de la microstructure des alliages d'aluminium de la série 5xxx sur leurs propriétés mécaniques et leur comportement en corrosion. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux modifications de surface observées en présence de micro-organismes.
- Le deuxième chapitre est d'abord consacré à la description de l'alliage d'aluminium utilisé dans le cadre de cette thèse et aux conditions opératoires pour modifier la surface (immersion en eau de mer). Ensuite, les techniques expérimentales ainsi que la méthodologie employée pour étudier et caractériser la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion de l'alliage avant et après modification de surface sont détaillées.
- Le troisième chapitre a pour objectif de décrire le comportement en corrosion ainsi que le comportement mécanique de l'alliage d'aluminium avant modification de surface. Une attention particulière sera portée sur l'influence de la microstructure.
- Le quatrième chapitre rassemble les résultats obtenus quant à la structure, la composition chimique et l'épaisseur de la couche développée à la surface de l'alliage modifié après immersion en eau de mer. L'influence d'une sollicitation mécanique sur la croissance de la couche est évaluée.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'analyse du comportement en corrosion de l'alliage modifié, c'est-à-dire revêtu de la couche, dans le but de quantifier les performances anticorrosion de cette couche. L'impact de la croissance de la couche sur les propriétés mécaniques de l'alliage est aussi quantifié.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale présentant les principaux résultats issus de ce travail de thèse. Des pistes de recherche pour des travaux futurs sont aussi indiquées.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce chapitre a pour but d'analyser l'état de l'art pour ce qui concerne les relations entre microstructure, comportement mécanique et comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 5xxx. Dans un premier temps, il s'agira de comprendre la microstructure de ces alliages, en se penchant notamment sur l'impact du mode d'élaboration sur les états de précipitation. Dans un second temps, il est question d'étudier les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium de la série 5xxx. Une dernière partie sera consacrée au comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 5xxx, d'abord en milieu abiotique (en l'absence de micro-organismes) et ensuite en milieu biotique.

1.1. Alliages Al - Mg : microstructure et propriétés mécaniques

1.1.1. Généralités sur les alliages d'Al

L'aluminium est un métal particulièrement apprécié du fait de sa légèreté et de sa bonne tenue à la corrosion. En effet, une couche d'oxyde d'aluminium amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur se forme naturellement à la surface de ce métal lorsqu'il se trouve exposé à l'air, ce qui lui donne une bonne résistance à la corrosion. Néanmoins, il est très peu résistant mécaniquement [1,2].

L'ajout de différents éléments d'alliage permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium et confère à ce dernier des propriétés spécifiques pour différentes applications (aéronautique, maritime, automobile, agro-alimentaire, ...). Il existe deux grandes familles d'alliages d'aluminium : les alliages de fonderie, comme les alliages de la série 4xxx dont l'élément d'alliage principal est le silicium, et les alliages de corroyage. Ces derniers peuvent être divisés en deux groupes associés à leur mode de durcissement :

- Les alliages à durcissement structural dont l'amélioration des propriétés mécaniques est liée à la précipitation de phases à caractère durcissant obtenues lors d'un traitement dit de durcissement structural (mise en solution solide, trempe, revenu). Ces alliages sont ceux des séries 2xxx (Al-Cu et Al-Cu-Mg), 6xxx (Al-Mg-Si) et 7xxx (Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu).
- Les alliages sans durcissement structural, aussi appelés alliages à durcissement par écrouissage, dont les propriétés mécaniques peuvent être augmentées par écrouissage. Ces alliages sont ceux des séries 1xxx (99% Al), 3xxx (Al-Mn) et 5xxx (Al-Mg), sachant que pour les deux derniers, on a aussi un durcissement par effet de solution solide.

Ces deux groupes d'alliages d'aluminium sont classés selon leur état métallurgique, les différents états étant présentés dans le Tableau 1-1 et le Tableau 1-2. La première étape de mise en forme est identique pour les 2 groupes d'alliages et consiste en une coulée. À l'issue de cette étape, les éléments d'alliage et/ou les impuretés comme le fer et le silicium, vont ségréger et conduire à la formation des particules intermétalliques grossières.

Tableau 1-1 : Etats métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage.

Alliages d'aluminium à durcissement par écrouissage				
Traitement / Niveau de dureté	Ecrouissage seul	Ecrouissage et recuit partiel	Ecrouissage et stabilisation par traitement thermique	Ecrouissage et vernissage ou laquage
Recuit	O	-	-	-
Nuance écrouie la moins dure	H11	-	H31	-
Nuance ¼ dure	H12	H22	H32	H42
Nuance ½ dure	H14	H24	H34	H44
Nuance ¾ dure	H16	H16	H36	H46
Nuance dure	H18	H28	H38	H48
Nuance extra dure	H19	-	-	-

Il existe également d'autres états écrouis : l'état H111 qui indique un recuit et un léger écrouissage par planage, et l'état H116 qui est réservé aux alliages d'aluminium de la série 5xxx avec une teneur en magnésium supérieure à 4% massique et pour lesquels les caractéristiques mécaniques et un niveau de résistance à la corrosion exfoliante sont spécifiées.

Tableau 1-2 : Etats métallurgiques des alliages à durcissement structural.

Alliages d'aluminium à durcissement structural	
Etat métallurgique	Traitement
T1	Vieillissement naturel
T2, T6	Mise en solution, trempe et revenu
T3	Mise en solution, trempe, écrouissage et vieillissement naturel
T4	Mise en solution, trempe et vieillissement naturel
T5	Revenu
T7	Mise en solution, trempe et sur-revenu
T8	Mise en solution, trempe, écrouissage et revenu
T9	Mise en solution, trempe, revenu et écrouissage

Ainsi, les alliages de la série 5xxx (Al-Mg) sont essentiellement durcis par effet de solution solide et par écrouissage. Cela est d'autant plus vrai que la teneur en magnésium est grande [3,4]. De plus, ces alliages ont une excellente résistance à la corrosion, bien que cette résistance se voit réduite avec l'augmentation de la teneur en magnésium, du fait des hétérogénéités de microstructure générées. La solubilité maximale du magnésium dans l'aluminium est de 17,4 %m (Figure 1-1). Cependant, les alliages Al-Mg sont utilisés pour des teneurs inférieures ou égales à 5,5 %m en raison de la baisse de la résistance à la corrosion induite quand la teneur en Mg augmente [5]. Les alliages 5083 (4 %m de Mg) et 5456 (5,5 %m de Mg) sont les plus courants. L'alliage 5083 est utilisé dans des applications comme le transport terrestre et maritime.

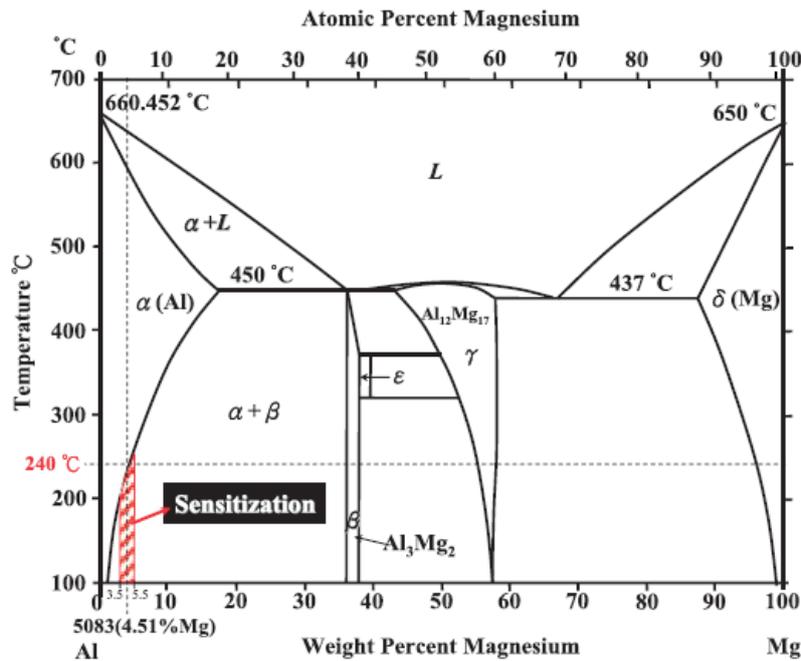


Figure 1-1 : Diagramme binaire Al-Mg [4].

1.1.2. Microstructure des alliages Al-Mg

Le matériau étudié dans cette thèse est un alliage d'aluminium 5083 fourni sous forme de tôles laminées à l'état H111. Cela signifie que le matériau a été recuit avant d'être écroui par planage. A l'issue des différents traitements thermomécaniques appliqués, les alliages de la série 5xxx présentent une microstructure qui consiste en une solution solide α -Al et plusieurs phases intermétalliques. Ces phases intermétalliques sont classées en fonction de leur taille ou de leur moment d'apparition au cours du procédé d'obtention des alliages. De manière générale, on distingue les particules intermétalliques grossières, les dispersoïdes et les précipités durcissants, sachant que, comme indiqué précédemment, un alliage tel que celui étudié ici, n'est pas voué à être durci par précipitation, l'essentiel de ses propriétés mécaniques résultant d'un durcissement de solution solide et de l'étape d'écrouissage.

1.1.2.1. Etat de précipitation

1.1.2.1.1. La précipitation grossière

Les particules intermétalliques grossières formées dans les alliages de la série 5xxx ont été largement étudiées par de nombreux auteurs afin de les identifier et de caractériser leur morphologie, leur structure cristalline ainsi que leur taille [6–9]. La composition chimique de ces phases dépend de la composition de l'alliage d'aluminium 5xxx. Néanmoins, deux types de particules intermétalliques

grossières sont observés dans les alliages Al-Mg : les particules riches en fer et les particules riches en magnésium.

En effet, la présence de fer au sein des alliages de la série 5xxx conduit à la formation de particules intermétalliques grossières riches en fer du type Al-(Fe, Si, Mn, Cr). Ces particules sont identifiées comme étant $Al_6(Mn,Fe)$ et $\alpha - AlFeSi$ [6–10]. Jin et *al.* ont étudié l'influence des éléments d'alliage sur la microstructure de deux alliages 5052 et 5754 [28]. La composition de ces alliages diffère de par leur teneur en magnésium, manganèse et fer. L'alliage 5754 a une teneur plus élevée en magnésium et en manganèse et une teneur plus faible en Fe par rapport à l'alliage 5052. Les principales particules intermétalliques de l'alliage AA5754 sont généralement riches en manganèse tandis que celles de l'alliage AA5052 sont généralement riches en fer [28]. Les mêmes auteurs ont aussi montré une densité de particules plus importantes dans l'alliage 5754 (2200 particules par mm^2 contre 1790 particules par mm^2 pour l'alliage 5052). De la même façon, d'autres auteurs [27] ont observé que la formation de $Al_6(Mn,Fe)$ dépendait de la teneur en manganèse ainsi que de la vitesse de refroidissement après l'étape de coulée. L'augmentation de la teneur en manganèse favoriserait la transformation de Al_3Fe en $Al_6(Fe,Mn)$, entraînant ainsi une augmentation de la quantité de la phase $Al_6(Fe,Mn)$. De plus, l'augmentation de la vitesse de refroidissement conduit à la formation de particules de type $Al_6(Fe,Mn)$ plus fines et plus nombreuses. L'influence du silicium a également été observée par Liu et *al.* qui ont étudié l'influence de la teneur en éléments d'addition Fe et Si sur la formation des particules intermétalliques grossières sur un alliage d'aluminium 5083 juste après l'étape de coulée [11]. Ces auteurs identifient, quelles que soient les teneurs en Fe et en Si, deux types de particules intermétalliques grossières : $Al_6(Mn,Fe)$ et Mg_2Si . Cependant, ils ont observé que l'augmentation de la teneur en Fe entraîne une augmentation de la quantité et de la taille des particules $Al_6(Mn,Fe)$ quelle que soit leur forme ; ils ont aussi montré que l'augmentation du Si entraîne un affinement de la phase $Al_6(Mn,Fe)$. D'autre part, l'ajout du magnésium conduit à la formation des particules de la forme Mg_2Si [6,9,12,13].

Les particules de type Al-(Fe, Si, Mn, Cr) sont de taille variable et apparaissent au MEB en contraste clair en mode électrons rétrodiffusés ; les particules Mg_2Si sont généralement de plus petite taille et apparaissent en contraste noir (Figure 1-2).

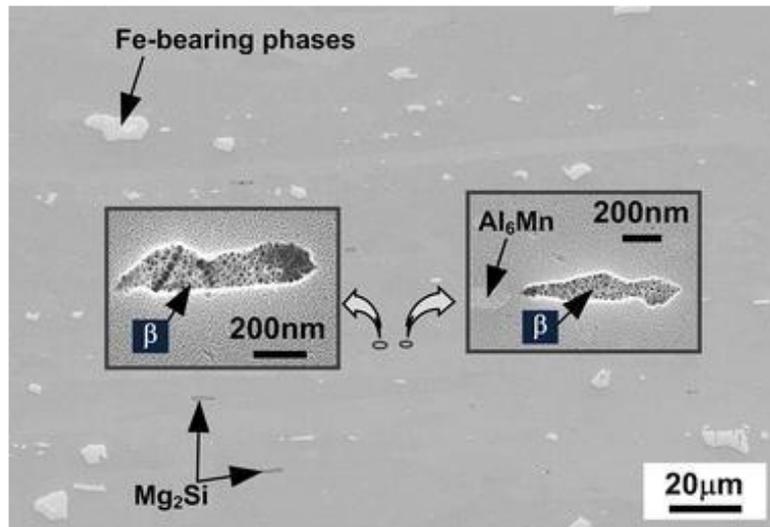


Figure 1-2 : Microstructure d'un alliage 5083 à l'état H 116 observée au MEB [14].

La fraction surfacique des particules intermétalliques grossières dépend de plusieurs facteurs, comme la teneur en éléments d'alliage et le traitement thermomécanique subi par l'alliage. Li et al. ont étudié la fraction surfacique des particules Al(Mn,Fe) et Mg₂Si dans un alliage d'aluminium 5083 recuit à des durées et températures différentes : 260 °C et 180 min (échantillon 1), 320 °C et 90 min (échantillon 2), et 400 °C et 60 min (échantillon 3) [15]. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : fraction surfacique des particules intermétalliques grossières [15].

Echantillon	Fraction surfacique des particules intermétalliques grossières (%)	
	Al(Mn,Fe)	Mg ₂ Si
1	1,6 ± 0,2	0,1 ± 0,1
2	2,1 ± 0,2	0,2 ± 0,1
3	1,9 ± 0,2	0,4 ± 0,1

Les résultats montrent que, quel que soit le traitement thermique appliqué, les particules Al(Mn,Fe) sont plus nombreuses que celles riches en magnésium. Ces différences de fraction surfacique des particules ont été observées par d'autres auteurs [16].

1.1.2.1.2. Les dispersoïdes

Les dispersoïdes se forment lors du traitement d'homogénéisation après l'étape de coulée (Figure 1-3). Leur taille varie de 0,02 à 0,05 μm . Ces particules, fines et nombreuses, ont pour rôle de contrôler la taille de grains et notamment le processus de recristallisation. Elles sont identifiées comme étant des particules de type Al-Mn-Cr, Al-Fe-Mn ou encore Al-Mg-Mn-Cr [12,17–19]. Dans l'alliage 5083, certains auteurs ont identifié les dispersoïdes comme étant des phases $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$ contenant très peu de Cr ainsi que des phases $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3(\text{Mn},\text{Cr})_2$ et $v\text{-Al}_{11}(\text{Mn},\text{Cr})_4$ [6,12].

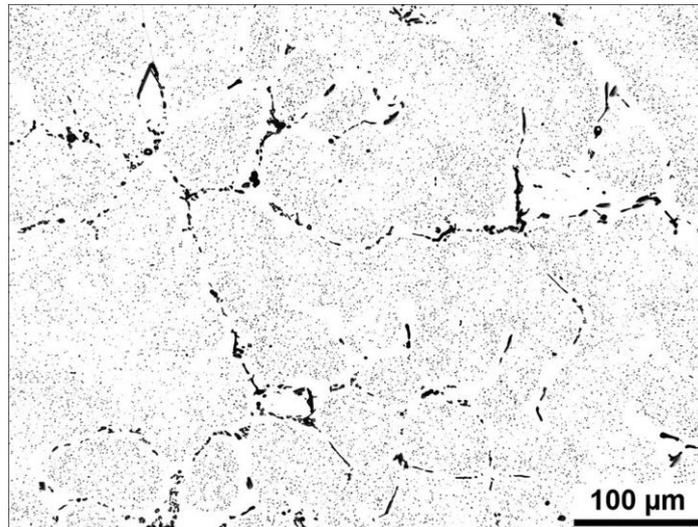


Figure 1-3 : Microstructure de l'alliage d'aluminium AA 5754 après homogénéisation [10].

1.1.2.1.3. Phase β , et autres phases intermédiaires

Le diagramme binaire Al-Mg (Figure 1-1) met en évidence l'existence d'une phase d'équilibre dite phase β qui se forme lorsque l'alliage est exposé à des températures comprises entre 50 et 200°C [20]. Selon l'état de traitement thermique des alliages Al-Mg, des phases intermédiaires peuvent être observées. Classiquement, la séquence de précipitation proposée par de nombreux auteurs lors du vieillissement des alliages Al-Mg est la suivante [21,22]:

Solution solide sursaturée \rightarrow zones Guinier-Preston (GP zones) $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ Équation 1-1

- Les zones de Guinier-Preston se forment aux premiers stades du vieillissement et elles sont cohérentes avec la matrice [23]. Leur formation résulte d'un réarrangement des atomes de magnésium. L'existence des zones GP est difficile à prouver. En effet, il a été estimé que la

quantité critique de magnésium pour les former est d'environ 13 % massique [10, 31], d'autres auteurs suggérant toutefois que ce niveau de magnésium critique est beaucoup plus faible, à savoir 4,5 % massique de magnésium [23]. On notera que Boucheur et *al.* n'ont pas réussi à mettre en évidence ces zones GP dans les alliages à 3 % massique de magnésium [24].

- Lorsque le vieillissement est prolongé, les zones de Guinier-Preston évoluent pour donner des phases β'' . Cette précipitation a lieu au niveau de joints de grains (Figure 1-4) [25]. La stœchiométrie de β'' est Al_3Mg [21,25].

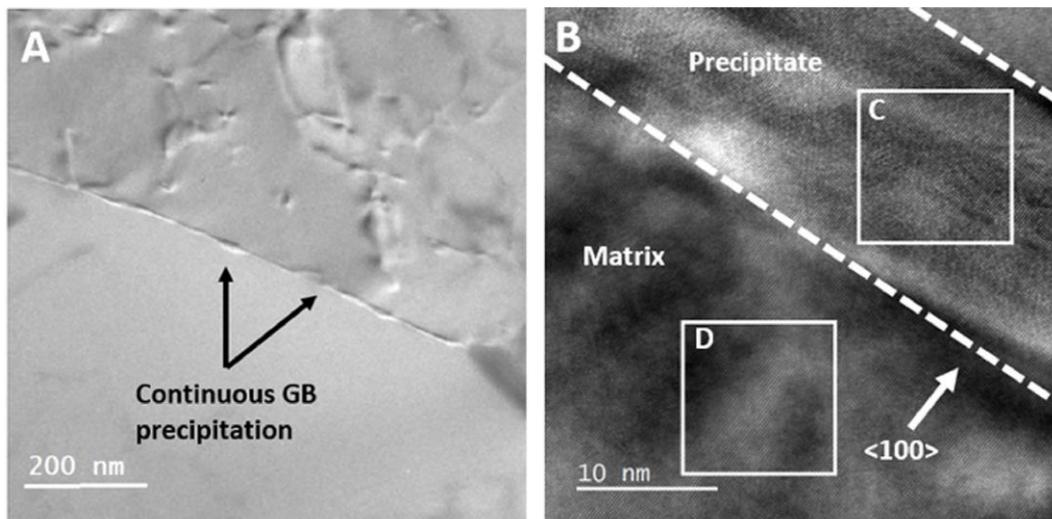


Figure 1-4 : A) Micrographie TEM de β'' . (B) Image HRTEM du même précipité [21].

- La phase métastable β' est le précurseur de la phase stable β . Elle a une structure cristalline hexagonale avec des paramètres $a = 1,002 \text{ nm}$, $c = 1,636 \text{ nm}$ [25]. Cette phase se forme généralement au niveau des joints de grains et est semi-cohérente avec la matrice [21]. La composition de la phase β' est très proche de celle de β : on retiendra une stœchiométrie Al_3Mg_2 pour cette phase.
- La phase β est la plus citée dans la littérature. La stœchiométrie la plus courante de cette phase est très similaire à celle de β' (Al_3Mg_2). Cependant, d'autres auteurs mentionnent la phase β en faisant allusion à une stœchiométrie $\beta\text{-Al}_5\text{Mg}_3$ [6] et à une stœchiométrie $\beta\text{-Al}_8\text{Mg}_5$ [10]. Cette phase est incohérente avec la matrice. Sa structure cristalline est cubique à face centrée (CFC) avec un paramètre $a = 2,824 \text{ nm}$. Carroll et al. [26] ont observé une croissance de précipités β aux joints de grains d'un alliage de composition 5083 H31. Cependant, d'autres auteurs ont observé la précipitation de cette phase sur les particules de type Al-Mn (Figure

1-5) [20]. Les mécanismes de précipitation de β ne sont pas très bien connus. Goswami et al. [20] ont observé, au même titre que Scotto et al. [27], la formation de la phase β dans un matériau fortement déformé plastiquement, une forte densité de dislocations favorisant la croissance de cette phase. Notons toutefois qu'il est très difficile de séparer les phases β et β' . La plupart des publications traitant de la phase β' concernent les alliages contenant une teneur en Mg élevée ($Mg > 7\%$). La majorité des travaux rapporte l'observation d'une précipitation de la phase β uniquement.

Dans tous les cas, on relèvera que les phases métastables β'' et β' , quand elles ont été observées, précipitent aux joints de grains des alliages, ce qui a pour conséquence de les rendre inintéressantes pour ce qui concerne le durcissement de l'alliage. Notons cependant que la taille, le type et la morphologie des phases précipitées ne dépendent pas uniquement de la teneur en magnésium, mais sont également influencés par les autres éléments d'alliage et les traitements thermomécaniques, ce qui a évidemment un effet sur les propriétés mécaniques [28]. On notera aussi que Nebti et al. ont mesuré, pour un alliage à 12% en poids de Mg, une dureté plus élevée lorsque l'alliage est vieilli entre 100°C et 150°C, et l'ont attribuée à la formation de la phase β' [29], alors que, comme dit précédemment, la plupart du temps, cette phase métastable se forme aux joints de grains et n'est donc pas associée à un durcissement de l'alliage [29,30]. On retiendra donc essentiellement que les alliages de la série 5xxx sont des alliages à durcissement de solution solide et par écrouissage.

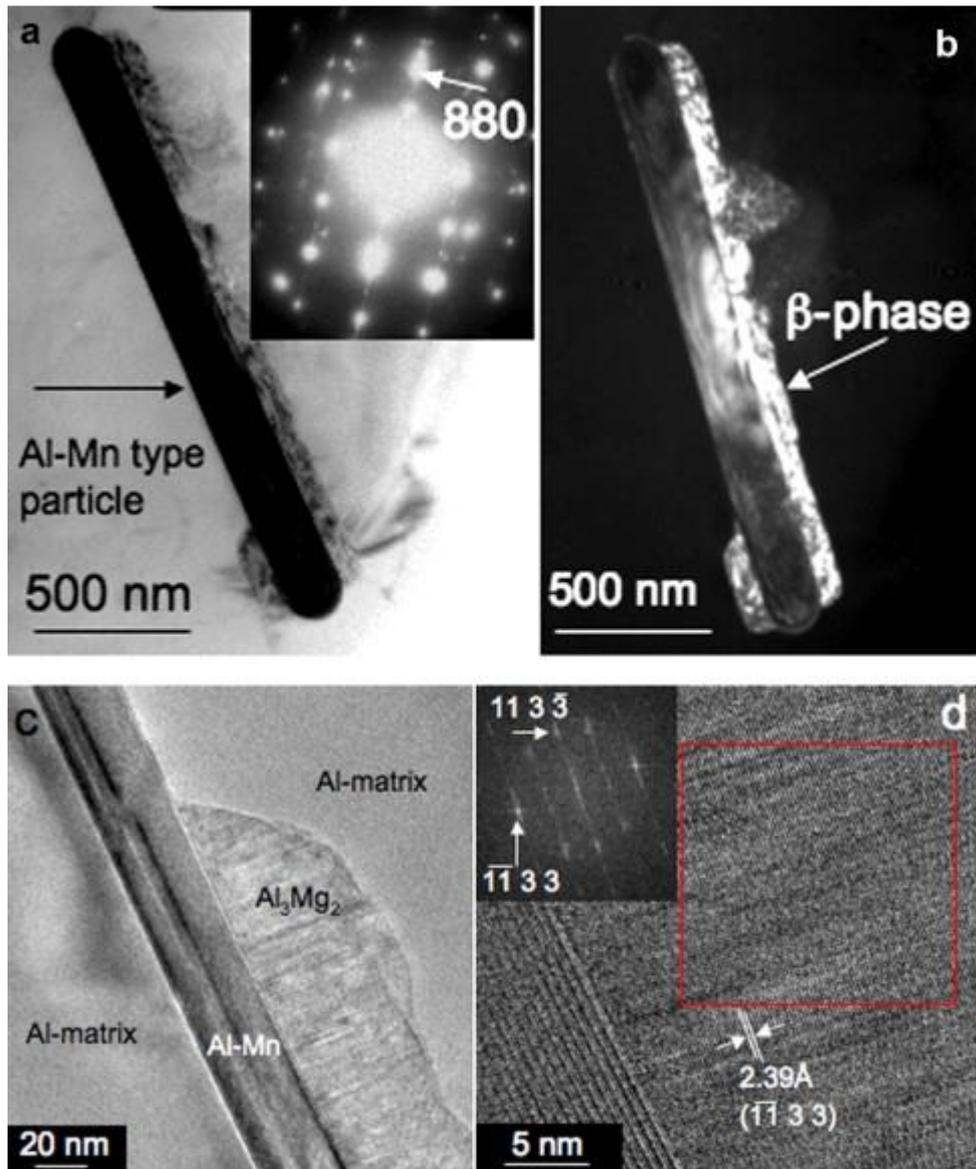


Figure 1-5 : (a) Image en champ clair montrant la précipitation de la phase β sur une particule de type Al-Mn, avec un diagramme de diffraction électronique montrant la réflexion 880 de la phase β . (b) Image en champ sombre obtenue à partir de la réflexion 880 de la phase β . (c) Image multifaisceaux de la phase β formée sur une particule de type Al-Mn en forme de bâtonnets. (d) Image MET à haute résolution, montrant les défauts de la phase β . La transformée de Fourier correspondante est présentée dans l'insert, et a été prise au niveau de la phase β [20].

1.1.3. Propriétés mécaniques des alliages Al-Mg

Comme cela vient d'être dit, dans les alliages de la série 5xxx, les atomes de magnésium en solution solide contrôlent, au moins partiellement, les propriétés mécaniques. Ainsi, lorsque la teneur en Mg augmente, la limite d'élasticité (Tableau 1-4) augmente, en lien avec un durcissement de solution solide.

Tableau 1-4 : Limites d'élasticité des alliages de la série 5xxx [3].

Alliage d'aluminium	% m Mg	Re (MPa) état recuit
5005	0,8	40
5050	1,5	55
5052	2,5	90
5454	2,7	120
5083	4,5	145
5456	5,1	160

Il est intéressant de noter que le magnésium en solution solide peut conduire à l'apparition d'instabilités d'écoulement plastique résultant de l'effet Portevin-Le Châtelier (PLC) [31]. L'effet PLC se traduit sur une courbe contrainte-déformation par un écoulement plastique saccadé que la plupart des matériaux présentent dans un domaine de vitesse de déformation et de température donné. L'origine de cette instabilité est attribuée par de nombreux auteurs à l'ancrage ou au désancrage d'atomes en solution solide (de substitution ou d'insertion) par les dislocations [32,33].

Pour une température donnée, on distingue trois types de comportement en fonction de la vitesse de déformation imposée : les instabilités de type A, B et C (Figure 1-6). Le type A apparaît à basse température ou à grande vitesse de déformation. Ce type d'instabilités est associé à la propagation d'un ensemble de bandes de déformation plastique sur l'éprouvette. L'instabilité de type B est obtenue dans le domaine des vitesses et des températures intermédiaires. Les stries sont plus irrégulières avec des amplitudes plus petites que le type C. L'instabilité de type C est par ailleurs obtenue à de faibles vitesses de déformation ou hautes températures. Le corps de l'éprouvette est parcouru par des bandes de glissement distribuées de manière aléatoire tout le long du fût de l'éprouvette.

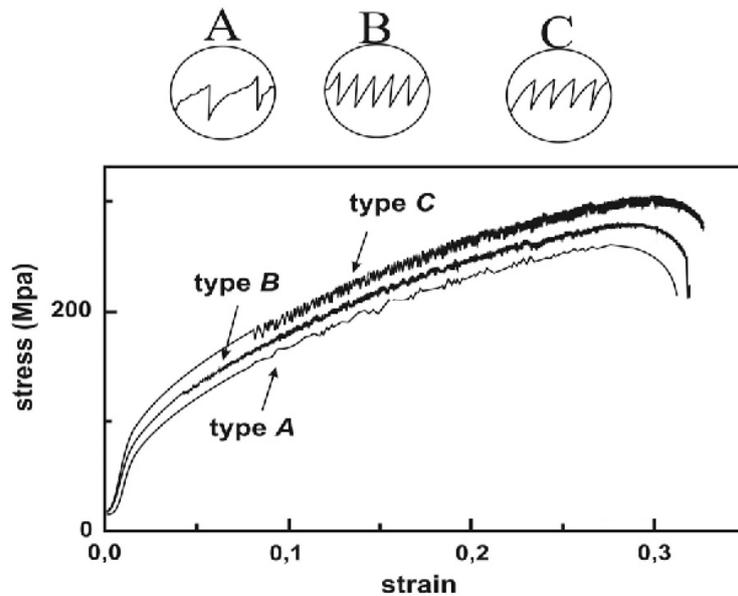


Figure 1-6 : Exemples d'instabilités d'écoulement plastique de type Portevin–Le Chatelier [34].

D'autres instabilités sont observées lors d'un essai de traction sur les aciers principalement, mais aussi sur les alliages 5xxx : ce sont les bandes de Lüders. Ces bandes apparaissent dans les premiers stades de la déformation plastique. Elles correspondent à un palier (A_p) sur la courbe de traction représentée sur la Figure 1-7. Ce palier est précédé d'une chute de la limite d'élasticité de R_{es} (limite d'élasticité supérieure) à R_{ei} (limite d'élasticité inférieure). La propagation des bandes de Lüders est liée à une augmentation rapide de la densité de dislocations mobiles au début de l'écoulement plastique.

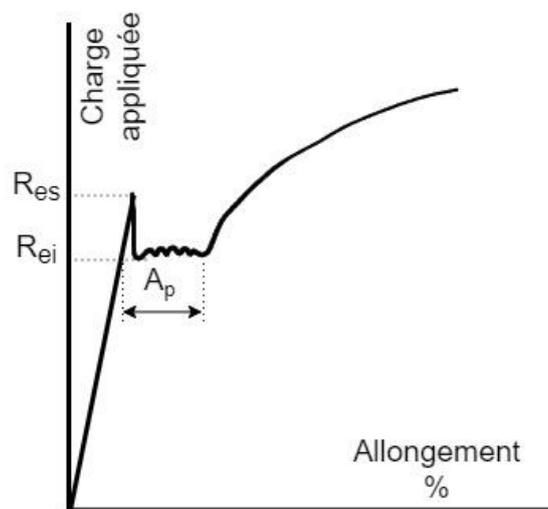


Figure 1-7 : Représentation d'une courbe de traction avec un palier de Lüders.

Chmelik et *al.* ont étudié les courbes contrainte-déformation tracées à des vitesses de déformation différentes sur un alliage Al-3,5 % Mg. Ils observent, sur ces courbes, la présence du phénomène de Lüders prononcé, aussi appelé crochet de traction, suivi par l'effet PLC, qui se manifeste par des stries distinctes suivant les bandes PLC de type A et B [33]. D'autre part, ces auteurs montrent qu'à faible vitesse de déformation (Figure 1-8 a)), 2 types d'instabilités PLC sont observés : d'abord le type A suivi du type B et à une vitesse de déformation plus élevée (Figure 1-8 b)), seul le type A est observé sur toute la courbe. Ces observations sont confirmées par différents auteurs [31,35].

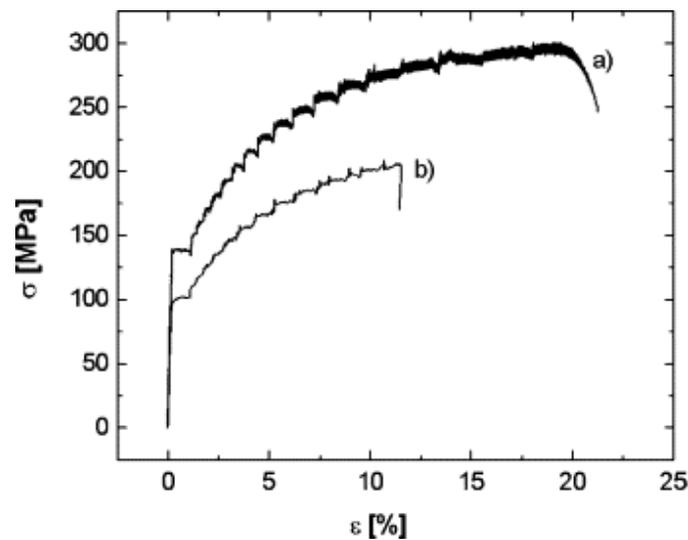


Figure 1-8 : Courbes contrainte-déformation de l'alliage Al-3,5 % Mg tracées à température ambiante et à différentes vitesses de déformation : (a) $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et (b) $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [33].

Bien entendu, les propriétés mécaniques des alliages de la série 5xxx dépendent de nombreux paramètres microstructuraux, outre la teneur en magnésium. Ces paramètres microstructuraux sont largement dépendants des conditions des traitements thermomécaniques imposées. Parmi les paramètres microstructuraux à prendre en compte, considérons d'abord la taille de grains et la densité de dislocations. On peut observer un processus de croissance de grains pour des températures et des durées de vieillissement suffisamment élevées, ce qui, conformément à la loi de Hall et Petch, a un effet négatif sur la résistance mécanique de l'alliage. Le processus de recristallisation et son impact sur la taille et la morphologie des grains doit aussi être considéré. Tzeng et Lin [36] ont étudié l'effet de différents traitements thermiques sur les propriétés mécaniques d'un alliage 5383 H15 écroui par laminage : il s'agissait de traitements à 220°C, 250°C et 280°C pendant 3h visant à stabiliser la microstructure. Ces auteurs ont observé qu'une augmentation de la température de stabilisation entraîne une augmentation du taux de recristallisation. En effet, après un traitement de stabilisation

à 220°C, seul un phénomène de restauration est observé, alors qu'après un traitement à 250°C, une microstructure partiellement recristallisée est observée. Dans les 2 cas, on retrouve des grains allongés selon la direction de laminage. Après le traitement de stabilisation à 280°C, la microstructure est entièrement recristallisée avec une taille moyenne de grains de 60 µm. Finalement, ces auteurs ont montré que les traitements de stabilisation conduisaient logiquement à une baisse des propriétés mécaniques.

Dans le même état d'esprit, la Figure 1-9 montre l'influence de la restauration sur les propriétés mécaniques d'un alliage 5005 à l'état écroui H18 [37]. Les auteurs ont d'abord appliqué à l'alliage 5005 H18 des traitements de restauration H28 à H21 jusqu'au recuit O (courbe de gauche) entraînant logiquement une réduction de la limite d'élasticité de l'alliage. Pour des températures inférieures à 270°C (de l'état H28 à l'état H22), le matériau subit une modification de la structure de déformation liée à la baisse de la densité de dislocations et au réarrangement éventuel de ces dernières, tandis qu'à des températures plus élevées (état H21), la recristallisation est initiée et la densité de dislocations chute significativement. Un laminage à froid a ensuite été réalisé pour atteindre des états écrouis H14 à H19 (courbe de droite). L'augmentation du taux de laminage entraîne celle de la limite d'élasticité du matériau. La microstructure constituée de grains recristallisés et équiaxes (état O) a été transformée en une microstructure déformée fortement en bandes (état H14 à H19).

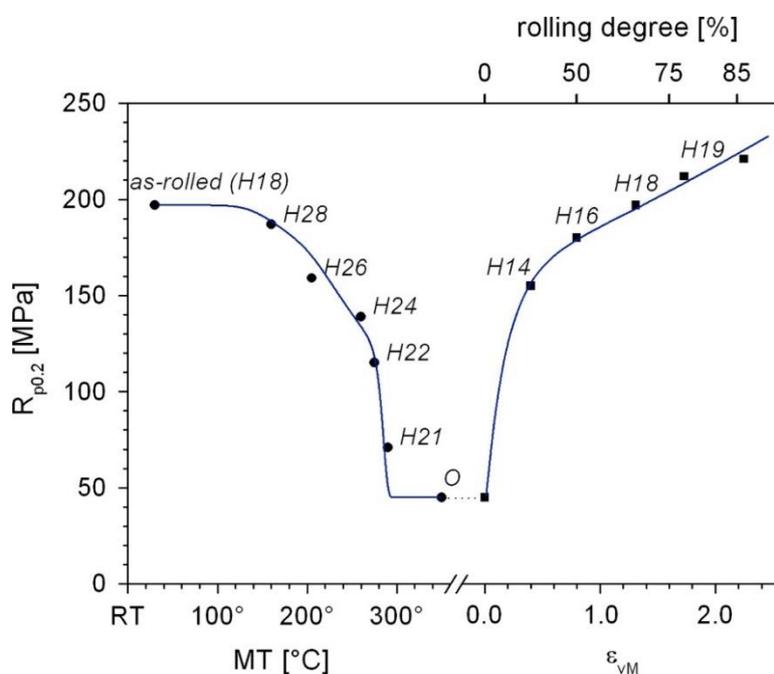


Figure 1-9 : influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques d'un alliage 5005 [37].

Pour poursuivre sur l'influence de la densité de dislocations sur les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg, Chen et al. ont étudié l'influence d'un recuit sur les propriétés d'un alliage d'aluminium 5083 à l'état H116 [4]. Des essais de traction ont été réalisés après différents traitements de recuit réalisés à des températures comprises entre 100 et 550 °C pendant 30 minutes. Les auteurs observent que la limite d'élasticité et la résistance mécanique de l'alliage sont quasiment stables voire diminuent très légèrement jusqu'à 250 °C, puis qu'elles diminuent rapidement entre 250 et 350 °C avant d'être à nouveau stables entre 350 et 550 °C (Figure 1-10). Comme Engler et al. [37], ils attribuent la légère diminution des propriétés mécaniques à des changements dans la structure de déformation, et la chute rapide de ces propriétés au phénomène de recristallisation.

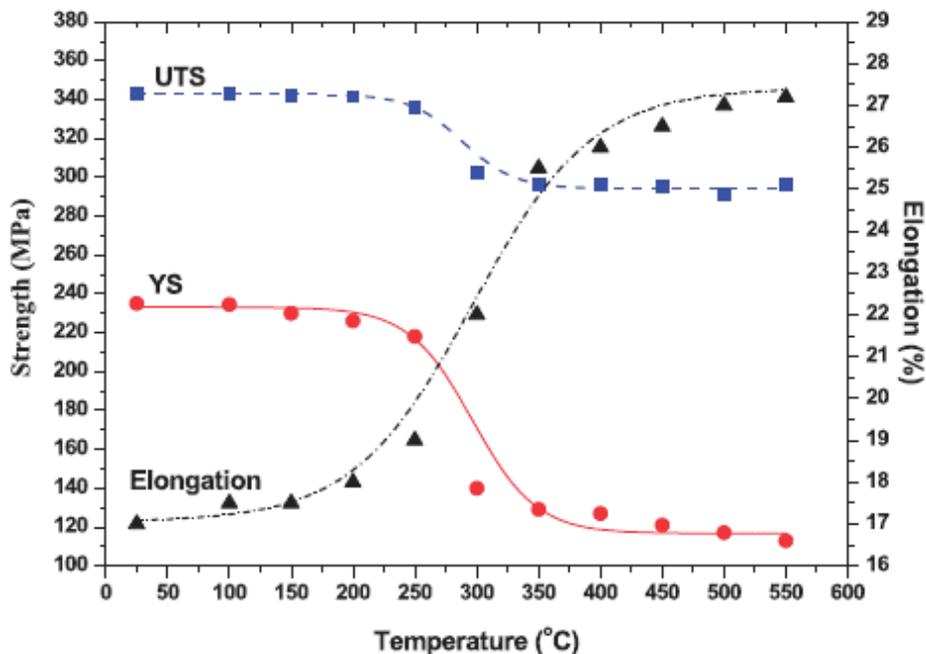


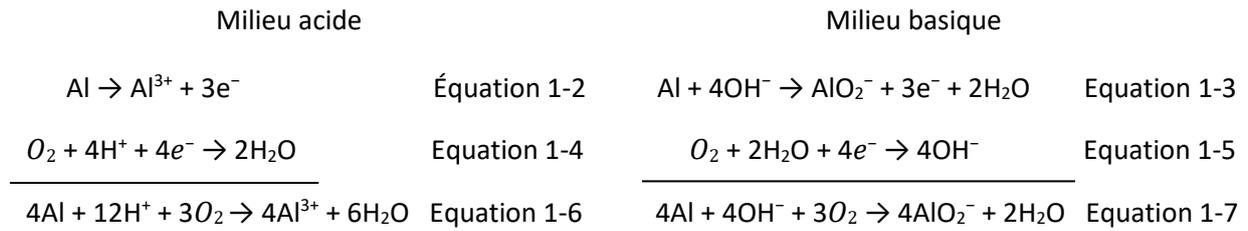
Figure 1-10 : évolution de la limite d'élasticité (YS), de la résistance à la traction (UTS) et de l'allongement à la rupture (Elongation) en fonction de la température de recuit sur un alliage 5083 H116 [4].

1.2. Comportement en corrosion des alliages Al-Mg

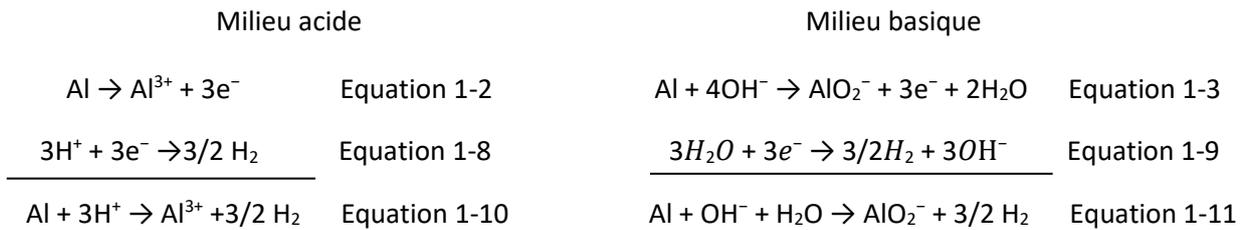
1.2.1. Généralités sur la corrosion des alliages d'Al

La corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation du métal. Les processus de corrosion se traduisent par des réactions d'oxydation et de réduction, qui se produisent à la surface du matériau. Dans le cas de l'aluminium, le comportement en corrosion en milieu aqueux peut-être décrit par les demi-équations d'oxydation de l'aluminium, et de réduction de l'oxygène en milieu aéré, ou du proton ou de l'eau en milieu désaéré :

En milieu aéré :



En milieu désaéré :



La Figure 1-11 schématise les domaines de stabilité de l'aluminium pur immergé dans de l'eau à 25°C. L'aluminium possède un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'il se corrode en milieu acide (pH < 4) pour former des ions Al^{3+} et en milieu alcalin (pH > 9) pour former des ions aluminates AlO_2^{-} . C'est un métal naturellement passif dans un certain domaine de pH ($4 < pH < 9$). Cette passivation s'explique par la formation spontanée, à l'air et à température ambiante, d'un film d'oxyde d'aluminium. Au contact de l'eau, des fonctionnalités hydroxyles telles que $AlOOH$ ou $Al(OH)_3$ se forment à la surface du film passif. La croissance du film d'oxyde a été étudiée par plusieurs auteurs [38–41]. Ce film se renouvelle naturellement quand les conditions physico-chimiques le permettent, et tout dommage mécanique du film de surface est réparé par une nouvelle oxydation.

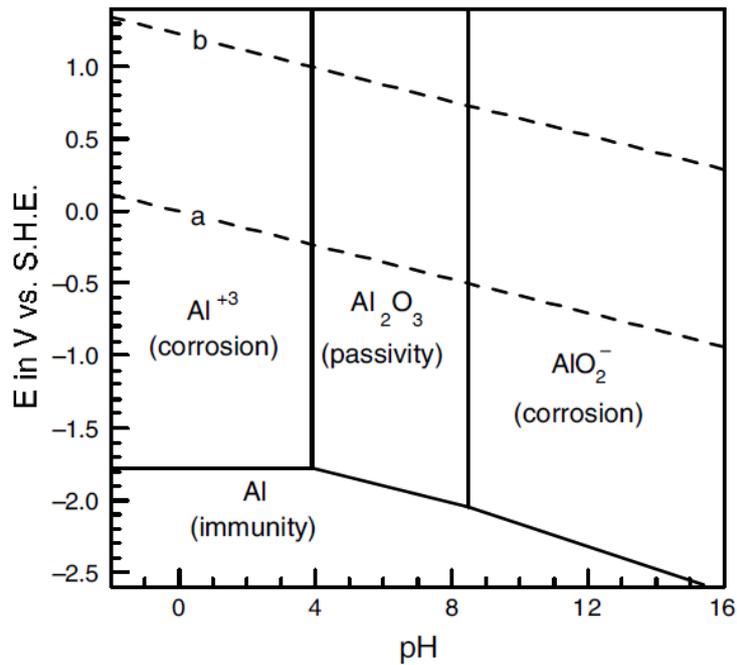


Figure 1-11 : diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25°C [42].

Bien que l'aluminium soit résistant à de nombreux environnements en raison du caractère inerte et protecteur du film d'oxyde d'aluminium, ce film protecteur peut néanmoins se rompre entraînant une exposition de l'aluminium aux environnements agressifs. Dans ce cas, l'aluminium est susceptible de se corroder. Deux grandes formes de corrosion peuvent être distinguées : la corrosion généralisée qui se traduit par une perte de matière plus ou moins homogène sur toute la surface, et la corrosion localisée. Il existe différentes formes de corrosion localisée des alliages d'aluminium, parmi lesquelles [43] :

- La corrosion par piqûres causée par certains anions, notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures.
- La corrosion intergranulaire, due à une dissolution préférentielle des joints de grains, ces derniers ayant un potentiel de corrosion plus négatif que les grains.
- La corrosion sous contraintes, qui se traduit par une fissuration du métal résultant de l'action couplée d'une contrainte mécanique et de réactions électrochimiques.

L'ajout d'éléments d'alliage en quantité non négligeable a un effet positif ou négatif sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. Sur la Figure 1-12, il apparaît que le potentiel de corrosion de la solution solide de l'alliage d'aluminium est décalé vers les potentiels plus négatifs pour les ajouts de Mg et Zn, ou vers les potentiels moins négatifs pour les ajouts de Mn, Cu et Si. L'ajout de magnésium par exemple diminue légèrement le potentiel de corrosion de la solution solide de l'alliage.

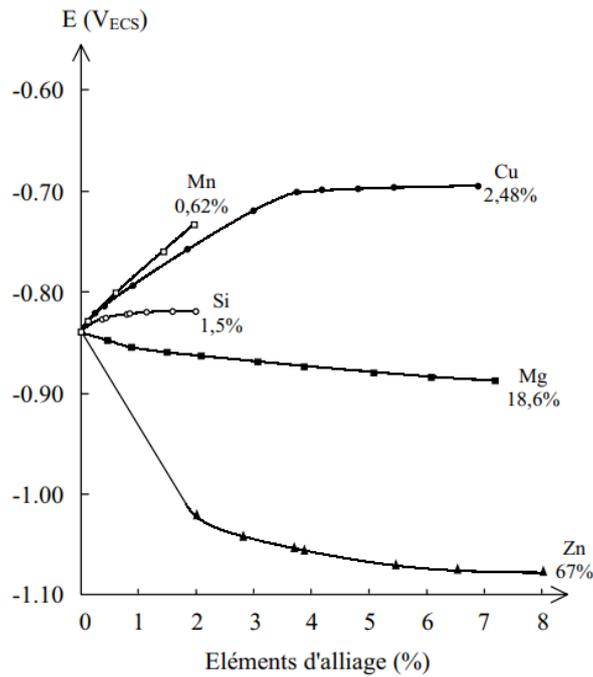


Figure 1-12 : Evolution du potentiel de corrosion d'un alliage d'aluminium en fonction des éléments d'alliage. Les pourcentages atomiques indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages [44].

La nature de l'élément d'alliage influence également les formes ou types de corrosion rencontrés. Un classement qualitatif de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium en fonction de la nature des éléments d'addition (Tableau 1-5) a été établi par Payan et *al.* [44].

Tableau 1-5 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion [44].

Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	Al ₃ Mg ₂ , Al ₈ Mg ₅	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
1000	Aucun	Al ₃ Fe, Al ₆ Fe Al ₁₂ Fe ₃ Si ₂	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg	FeSiAl ₅ , Fe ₂ SiAl ₈ Al ₈ Si ₆ Mg ₃ Fe, Mg ₂ Si	Piqûres, généralisée
3000	Mn	Al ₆ Mn, Al ₆ MnFe	Piqûres, généralisée
4000	Si	Si	
7000	Zn, Mg Ajout de Cu	MgZn ₂	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu	CuFeMnAl ₆ , Al ₂ Cu Al ₂ CuMg	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Les particules intermétalliques grossières présentent classiquement un potentiel de corrosion différent de celui de la matrice. Ces différences de potentiels de corrosion conduisent à des couplages galvaniques responsables de la corrosion localisée des alliages d'aluminium. Il apparaît que les alliages de la série 5xxx sont sensibles à la corrosion généralisée, à la corrosion par piqûres et à la corrosion sous contrainte (Tableau 1-5). D'autres auteurs ont aussi mis en évidence une sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages 5xxx [45–48]. Le Tableau 1-5 suggère également que les alliages de la série 5xxx sont les plus résistants à la corrosion. Comme dans le cas de l'aluminium pur, cette résistance à la corrosion peut être liée au film passif qui se forme à la surface de l'alliage. Il paraît donc judicieux de comprendre et d'analyser la structure et la composition du film passif formé sur les alliages de la série 5xxx.

1.2.2. Film passif pour les alliages Al-Mg

La surface des alliages d'aluminium est recouverte d'un film passif stable dans diverses conditions. La composition, l'épaisseur et la morphologie de cette couche d'oxyde dépendent de la composition de l'alliage (présence de précipités, phases durcissantes, dispersoïdes, ...), de la température, de la pression et de l'environnement dans lequel elle se forme. Les particules intermétalliques constituent généralement des défauts dans le film passif qui le fragilisent lors d'une exposition à un environnement corrosif comme illustré sur la Figure 1-13.

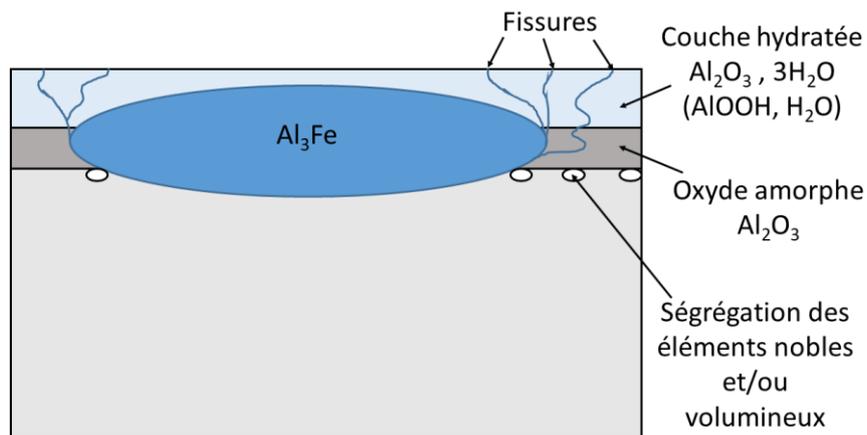


Figure 1-13 : Illustration de la fragilisation de la passivité des alliages d'aluminium autour d'une particule intermétallique [49].

La composition du film passif dépend de plusieurs paramètres dont le milieu dans lequel ce film se forme [50–52]. Jiaming et al. [52] ont étudié les mécanismes de corrosion d'un alliage 5083 pendant une immersion dans l'eau de mer prélevée dans la zone maritime de Shazikou, Qingdao, Shandong en

Chine ; les auteurs ont ajouté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ à l'eau de mer afin d'augmenter la concentration en phosphates. Les résultats ont montré un double effet des phosphates dans l'eau de mer. D'abord, les ions phosphate ont légèrement accéléré la corrosion du 5083 dans l'eau de mer au premier stade de la corrosion en s'adsorbant à la surface de l'alliage et en empêchant ainsi l'auto-réparation du film passif. Ensuite, les ions HPO_4^{2-} ont participé à la précipitation, à la surface de l'alliage 5083, d'un film de CaHPO_4 qui a agi comme une barrière et une protection.

La nature de l'alliage influence également la composition du film passif. Plusieurs auteurs ont étudié l'impact du magnésium sur la composition du film passif formé sur les alliages 5xxx [53–60]. Par exemple, la présence d'un film passif composé d'un mélange d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et d'oxyde de magnésium sur un alliage Al-Mg contenant 10 %m de Mg a été observé par Wakefield et *al.* [59]. Par ailleurs, l'effet de la température sur la présence du magnésium dans les films passifs obtenus sur les alliages d'aluminium 5052 et 5083 laminés à froid a été étudié par Fangjie et *al.* Ces auteurs ont observé, avant traitement thermique, que le film passif est constitué uniquement d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Après traitement thermique, le film s'enrichit en oxyde de magnésium [55]. Flores et *al.* ont, quant à eux, observé un film passif composé d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et d'une minorité d'oxyde de magnésium sur les alliages Al-Mg AA5754 (2,8 %m Mg), AA5018 (3,5 %m Mg) et AA5083 (4,5 %m Mg) [61]. Après un traitement thermique à 100°C et 200°C pendant 5 à 30 jours, un enrichissement du film passif en oxyde de magnésium MgO est observé. De plus, ces auteurs ont montré, par des mesures d'OCV (Open circuit potential), que la présence du Mg dans le film passif entraîne une diminution du potentiel de corrosion de l'alliage le rendant plus réactif. Lorsque l'alliage est chauffé à des températures supérieures à 500°C, le film passif formé sur les alliages Al-Mg est majoritairement composé de MgO et/ou de MgAl_2O_4 [55–57]. De même, il a été mis en évidence que des hydroxydes d'aluminium et/ou de magnésium sont présents à la surface du film passif après une immersion dans de l'eau déminéralisée bouillante [60]. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la teneur en magnésium et du traitement thermique appliqué sur l'alliage sur la composition du film passif. Pour illustrer ces propos, la Figure 1-14 montre la composition des films passifs sur des alliages 5083 et 5182 après différents traitements thermomécaniques [60]. Les films passifs formés sur les deux matériaux diffèrent de par leur structure et leur composition. Pour les 2 alliages, le film passif est enrichi en MgO. Cet enrichissement est plus important dans le cas de l'alliage 5086 qui a été recuit par rapport à l'alliage 5182 qui a été laminé. De plus, le traitement de recuit favorise la formation de Al_2O_3 cristalline ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Cette recristallisation de l'alumine conduit à une meilleure diffusion du magnésium à travers le film passif vers la surface, par l'intermédiaire des joints de grains d'alumine recristallisée alors que l'essentiel du magnésium est à l'interface métal/film pour l'alliage 5182 laminé. L'épaisseur du film passif est plus importante pour l'alliage recuit.

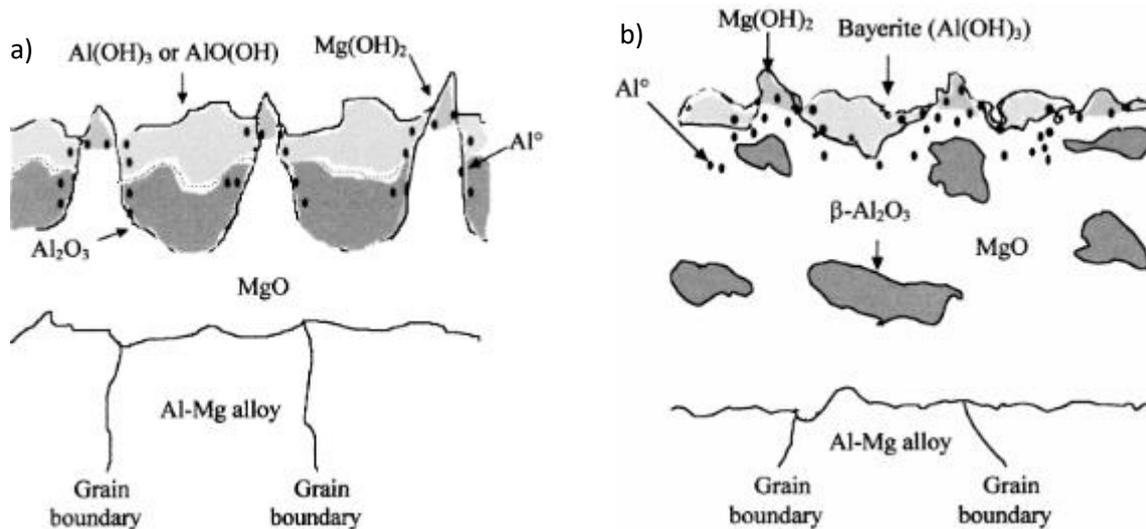


Figure 1-14 : Composition du film passif sur des alliages d'aluminium de la série 5xxx formé à l'air : a) film passif sur un alliage laminé 5182 et b) film passif sur un alliage recuit 5086 [60].

Ainsi, l'augmentation de la température conduit à favoriser la diffusion du magnésium à la surface de l'alliage. Il semble raisonnable de penser que cette diffusion du magnésium à la surface de l'alliage impacte la résistance à la corrosion des alliages 5xxx. Le paragraphe suivant s'attache donc à comprendre les phénomènes de corrosion des alliages d'aluminium de la série Al-Mg.

1.2.3. Corrélation microstructure – corrosion des alliages Al-Mg

Comme indiqué précédemment, les alliages d'aluminium de la série 5xxx sont sensibles à différentes formes de corrosion localisée. Dans les paragraphes suivants, nous nous focaliserons sur la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire.

1.2.3.1. La corrosion par piqûres des alliages d'aluminium Al-Mg

La corrosion par piqûres est liée à la présence de certaines espèces agressives dans le milieu. En milieu marin, dans lequel les alliages Al-Mg sont très utilisés, les ions chlorures (Cl^-) sont les principaux responsables de cette forme de corrosion qui se développe en 2 étapes : une étape d'amorçage et une étape de propagation. La Figure 1-15 décrit les mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de corrosion par piqûres pour les alliages d'aluminium.

1. L'amorçage correspond à l'adsorption des ions Cl^- dans le film passif entraînant une fragilisation locale du film. Certaines particules intermétalliques grossières, qui ont un

comportement cathodique par rapport à la matrice, sont les sites préférentiels des réactions de réduction de l'oxygène. Ces réactions cathodiques entraînent une augmentation du pH local autour de ces particules pouvant conduire à une dépassivation locale, c'est-à-dire une destruction du film passif. Une fois l'aluminium métal mis à nu, des micro-couples galvaniques se mettent en place et vont conduire à l'oxydation de l'aluminium.

2. Les ions Al^{3+} créés par l'oxydation de l'aluminium forment avec les ions chlorures des complexes de forme AlCl_4^- au fond de la piqûre. La formation d'ions OH^- associée à la réduction de l'oxygène ou de l'eau entraîne une augmentation locale du pH en surface, au voisinage de la piqûre, pouvant conduire à la formation du composé $\text{Al}(\text{OH})_3$ à l'extérieur de la piqûre. En fond de piqûre, l'hydrolyse des cations entraîne une acidification du milieu qui a pour effet de maintenir des conditions physico-chimiques défavorables à la repassivation du fond de piqûres. Il s'établit donc un couplage galvanique entre l'intérieur de la piqûre qui joue le rôle d'anode, et la surface avoisinante qui joue le rôle de cathode. La propagation de la piqûre est d'autant plus rapide que la zone cathodique est large et la zone anodique restreinte.

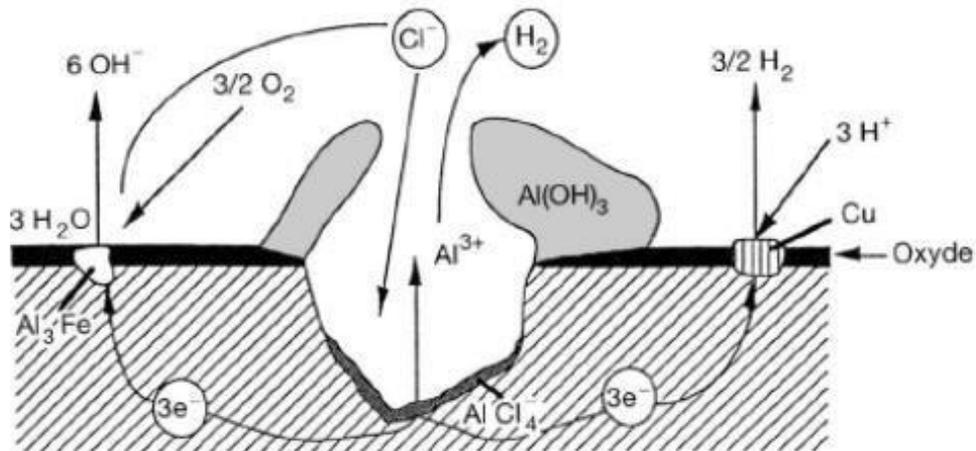


Figure 1-15 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [1].

La sensibilité à la corrosion par piqûres des alliages Al-Mg, plus particulièrement de l'alliage 5083, dépend des caractéristiques microstructurales telles que la taille de grains, mais aussi la nature, la taille et la distribution (densité et répartition) des précipités : phase β , particules riches en fer de type Al-Fe-Mn et particules riches en magnésium de type Mg_2Si . Les particules riches en fer, légèrement plus nobles que la matrice en milieu chloruré, sont le siège de la réduction de l'oxygène. Cela provoque une dissolution de la matrice entourant ces particules et parfois un déchaussement de la particule [5,62].

Les phases riches en Mg constituent quant à elles des anodes vis-à-vis de la matrice : on observe donc leur dissolution préférentielle par rapport à la matrice [63]. Lors de la dissolution de ces particules, il se forme des hydroxydes insolubles de $Mg(OH)_2$ et $SiO_2 \cdot nH_2O$ qui peuvent arrêter la corrosion par piqûres [5]. Cependant, d'autres auteurs ont montré que les particules riches en Mg sont inertes lors des processus de corrosion : en effet, Aballe *et al.* relèvent que la corrosion se fait uniquement autour des précipités de type Al-Mn-Fe-Cr et que les particules riches en Mg sont inertes vis-à-vis de la corrosion (Figure 1-16) [64].

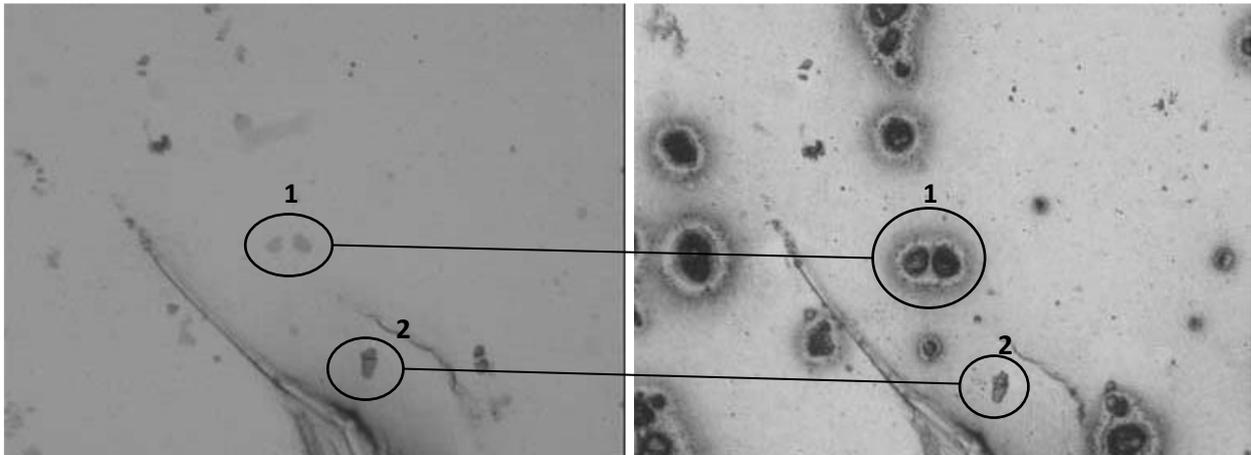


Figure 1-16 : Alliage AA5083 avant et après 72 h d'immersion dans une solution de 3,5% NaCl aérée. Point 1 : particule Al(Mn,Fe,Cr); point 2 : précipité Al(Si,Mg) [64].

1.2.3.2. La corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium Al-Mg

La corrosion intergranulaire consiste en une attaque localisée le long des joints de grains. Elle peut être associée à plusieurs facteurs tels que la présence d'impuretés aux joints de grains, l'enrichissement ou l'appauvrissement d'un ou plusieurs des éléments d'alliage au voisinage du joint de grains. Elle peut également être liée à l'état de précipitation au niveau des joints de grains, c'est-à-dire la nature, la composition et la densité de précipités au niveau des joints de grains. Les alliages de la série 5xxx sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion. Gao *et al.* ont montré une influence de la taille de grains sur le comportement en corrosion de l'alliage 5083 H128 en milieu 0,6M NaCl [65]. Ces auteurs ont mesuré un potentiel de corrosion plus noble dans le plan de laminage (L-T) par rapport aux plans travers (S-T et L-S). Ils l'ont attribué à une taille de grains importante dans la direction de laminage, donc une quantité plus faible de joints de grains susceptibles de contenir des phases β .

Ainsi, la teneur en magnésium est l'un des facteurs principaux de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de ces alliages. En effet, lorsque la teneur en magnésium des alliages Al-Mg dépasse environ 3-4 % massique, la précipitation de la phase β (Al_3Mg_2) peut être observée et dépend entre autres des traitements thermiques et des vitesses de trempe appliquées [66]. La précipitation continue de la phase β (Al_3Mg_2) le long des joints de grains rend l'alliage Al-Mg sensible à la corrosion intergranulaire [5,67–69] : c'est en particulier le cas de l'alliage 5083. De plus, cette précipitation peut conduire à une zone appauvrie en magnésium à proximité des joints de grains [70], même si cette zone de déplétion en Mg n'est pas toujours observée [68]. La présence de cette zone appauvrie en Mg le long du joint de grains complexifie les couplages galvaniques locaux ; il s'agit alors de considérer des couplages entre la matrice, les précipités aux joints de grains et la zone appauvrie en Mg.

1.2.4. Les méthodes de protection des alliages d'aluminium Al-Mg

L'une des principales méthodes pour prévenir la corrosion consiste à réaliser des traitements de conversion. Le terme de conversion chimique désigne les traitements de surface qui "convertissent" le film passif présent naturellement à la surface de l'aluminium en un oxyde plus protecteur, apportant une résistance à la corrosion améliorée. Pour des raisons pratiques et de coût, ce traitement est généralement réalisé par immersion dans une solution d'acide ou de mélange d'acides. Les performances des couches de conversion, qui forment une barrière physique protectrice contre la corrosion, dépendent de critères tels que la nature chimique de la couche, son adhérence, la présence ou non de porosités... Certaines couches de conversion présentent un pouvoir auto-cicatrisant parce qu'elles contiennent un inhibiteur de corrosion. C'est le cas des couches de conversion au chrome hexavalent.

Les couches de conversion chimique au chrome hexavalent offrent une protection anticorrosion supérieure par rapport aux autres moyens de protection contre la corrosion. En effet, ces couches sont majoritairement composées d'oxyde de chrome III hydraté, obtenu par la réaction de réduction du Cr VI en Cr III, ainsi que des ions de chrome VI mobiles dans la couche qui sont connus comme étant de très bons inhibiteurs de corrosion. Eshaghi et *al.* [71] ont étudié l'effet des couches de conversion au chrome VI sur les alliages d'aluminium 5083. Ils ont mis en évidence l'effet auto-réparateur lié au chrome VI lorsque la couche de conversion est endommagée. Ces auteurs montrent également une amélioration des propriétés anticorrosion de l'alliage 5083 recouvert d'une couche de conversion au chrome VI par rapport à l'alliage 5083 recouvert d'une couche de conversion sans chrome. Cependant, il est maintenant admis que le chrome VI est cancérigène et des législations telles que REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) interdisent son utilisation. Ainsi,

de nombreuses études se tournent vers d'autres alternatives comme le Cr III. Néanmoins, la question de la présence du Cr VI dans les couches de conversion au Cr III se pose aujourd'hui, de nombreux auteurs l'ayant observé [72] et d'autres ayant conclu à son absence [73,74].

C'est pourquoi, d'autres procédés de conversion chimique sont aussi étudiés ; comme l'anodisation dans différents acides [75–79]. L'anodisation est un procédé électrochimique qui consiste à faire croître une couche d'oxyde d'aluminium protectrice à la surface du métal. En effet, bien que les alliages d'aluminium forment naturellement de l'oxyde d'aluminium à leur surface, ce film est très mince. L'anodisation permet d'obtenir des couches d'oxyde beaucoup plus épaisses avec des propriétés de résistance à la corrosion améliorées. Afin d'augmenter encore ces propriétés, la couche anodique, généralement poreuse, est colmatée après l'anodisation. L'épaisseur de la couche peut atteindre 150 μm et ses propriétés sont affectées par le substrat et par la nature et la composition de l'électrolyte. Différents types d'anodisation peuvent exister ; les différences portent sur la composition chimique de l'électrolyte et les paramètres utilisés (contrôle potentiostatique ou galvanostatique, courant continu ou alternatif). Par exemple, une anodisation peut être réalisée dans des électrolytes contenant de l'acide sulfurique [76,78–80], phosphorique [81] ou encore un mélange d'acides [75,77,82]. Les couches d'anodisation formées dans ces différents acides diffèrent de par leur composition et leurs propriétés.

Il existe également des études portant sur des couches contenant des inhibiteurs issus de la famille des terres rares, généralement le cérium [83–88]. Aballe et *al.* [87] ont montré que le cérium précipite sur les particules $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe,Cr})$ à la surface d'un alliage d'aluminium 5083 après immersion dans une solution de 3,5 %m NaCl contenant 500 ppm de CeCl_3 . Cette précipitation colmate les zones cathodiques à la surface du matériau réduisant ainsi la vitesse de corrosion, ce qui conduit à une amélioration de la résistance à la corrosion. Ainsi, l'immersion de l'alliage 5083 dans une solution contenant des ions Ce^+ conduit à la formation d'une couche formée majoritairement d'oxydes/hydroxydes d'aluminium (Al_2O_3) qui recouvrent essentiellement la matrice et d'oxydes/hydroxydes de Ce sur les précipités cathodiques. Cependant, une trop forte concentration d'inhibiteurs (1000 ppm) induit une baisse du pouvoir inhibiteur en raison d'une trop forte concentration en chlorures [88].

Bien que ces procédés présentent des caractéristiques intéressantes pour la protection anti-corrosion de l'aluminium, ils sont basés sur l'utilisation de produits chimiques qui, au moins pour certains, deviennent de plus en plus problématiques du point de vue de la santé. De plus, la réglementation REACH contraint les professionnels de l'industrie du traitement de surface à se tourner vers des alternatives plus innovantes et respectueuses de l'environnement et rien n'est plus vert que

la Nature, qui inspire de nouveaux concepts pour améliorer les performances de résistance à la corrosion. C'est ce que nous allons voir dans les paragraphes suivants.

1.3. Modifications de surface en présence de micro-organismes marins

1.3.1. Généralités sur la biocorrosion

La biocorrosion ou corrosion induite par les micro-organismes (Microbiologically Influenced Corrosion, MIC) est une accélération du processus de corrosion des métaux en présence des micro-organismes [89–91]. Tout matériau plongé dans un milieu naturel non stérile se voit colonisé par des micro-organismes qui vont adhérer à sa surface pour former ce que l'on appelle le biofilm. C'est la présence du biofilm qui modifie les conditions locales et ainsi influence le processus de corrosion.

1.3.1.1. Le biofilm

Le biofilm est constitué d'une colonie de micro-organismes contenus dans des substances polymères extracellulaires (EPS), produites par les micro-organismes et qui assurent la cohésion de l'ensemble et leur fixation à la surface du matériau colonisé [92]. Cet ensemble varie considérablement dans sa structure et dans sa composition selon les conditions environnementales (surface d'adhésion, oxygène, nutriment, température et pH) et les molécules présentes sur la surface. De manière générale, les micro-organismes seuls peuvent constituer 5 à 25% du volume d'un biofilm. Les 75 à 95 % restants du volume, c'est-à-dire la matrice du biofilm, sont en fait constitués de 95 à 99 % d'eau. Le biofilm peut être constitué d'une seule espèce bactérienne mais, en milieu naturel, il est plus souvent constitué d'un grand nombre d'espèces qui coexistent au sein de la structure.

La formation d'un biofilm se déroule en plusieurs étapes [93–95] représentées sur la Figure 1-17. La première étape correspond au transport des micro-organismes vers la surface du métal. L'étape 2 correspond à l'adhésion des bactéries à la surface du métal de manière réversible. L'adhérence des micro-organismes au métal diffère selon les propriétés (rugosité, mouillabilité) de ce dernier et celles des bactéries. L'étape 3 décrit une adhérence irréversible (consolidation) des bactéries à la surface du métal via des appendices cellulaires (pilis) et des exopolymères qu'elles excrètent. L'étape 4 correspond à la colonisation ou la maturation du biofilm. Des colonies de différentes espèces de micro-organismes vont se multiplier. La multiplication cellulaire va entraîner une augmentation de la taille du biofilm qui acquiert une structure tridimensionnelle. Enfin, l'étape 5 correspond au détachement d'un certain nombre de bactéries à cause du vieillissement du biofilm qui présente des carences

nutritionnelles. Les micro-organismes détachés peuvent ensuite former un nouveau biofilm plus loin sur la surface, là où l'environnement leur est plus favorable.

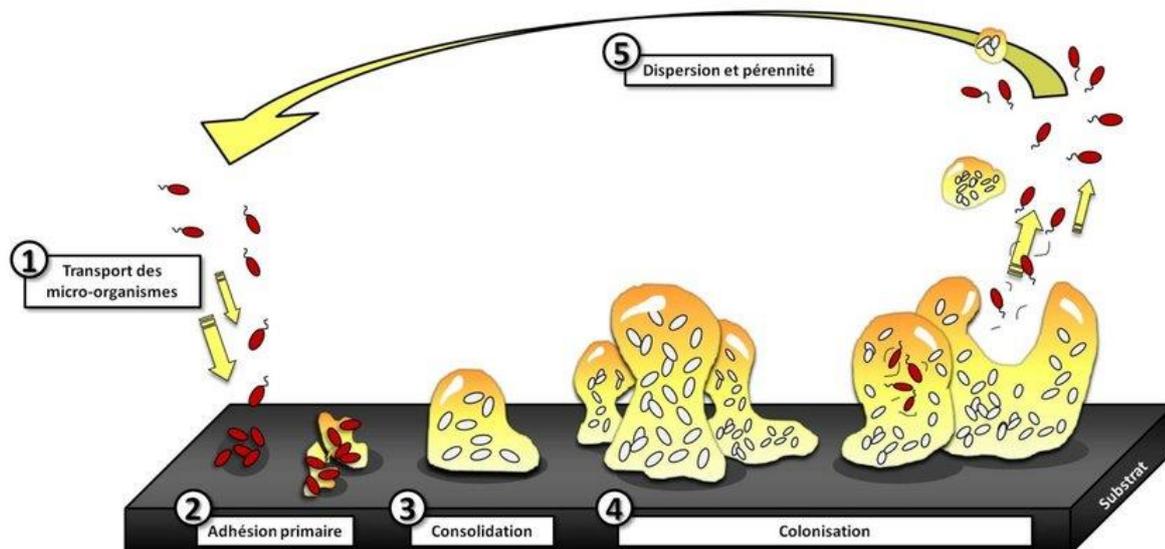


Figure 1-17 : Etapes de la formation d'un biofilm [94].

1.3.1.2. La biocorrosion (MIC)

Dans le cas de matériaux métalliques sensibles à la corrosion, la présence d'un biofilm peut accélérer les processus de corrosion [89,91,96,97]. La biocorrosion est en particulier rencontrée dans l'eau de mer, qui est un milieu agressif en raison de la forte concentration de sels dont les chlorures et de la présence d'une large population de micro-organismes. Les organismes connus pour influencer la corrosion sont divers. Ils peuvent avoir une action sur les différentes réactions impliquées dans le processus de corrosion, que ce soit au niveau de la dissolution du métal (oxydation) ou de la réduction de l'oxygène en milieu aéré (aérobie) ou de l'eau en absence de l'oxygène (anaérobie) par plusieurs mécanismes simultanés ou successifs [90]. On retiendra : (a) altération du transport des espèces chimiques depuis ou vers la surface du métal. Le biofilm s'accumule et forme une barrière de diffusion importante pour certaines espèces chimiques. (b) Apparition d'un gradient de concentration en oxygène dissous entre les interfaces biofilm/milieu et biofilm/métal. (c) Modification des conditions d'oxydation-réduction à l'interface métal-solution. (d) Altération de la structure des films passifs inorganiques ce qui conduirait à promouvoir leur dissolution et leur élimination de la surface du métal. Cette forme de corrosion est plus compliquée par comparaison avec des formes de corrosion observées dans des environnements abiotiques, car les micro-organismes ne modifient pas seulement

la chimie de l'environnement proche de la surface, mais peuvent également interférer avec les processus électrochimiques qui se produisent à l'interface métal-environnement.

Différents auteurs ont étudié la biocorrosion des aciers inoxydables en milieu eau de mer [98,99]. Une augmentation du potentiel de circuit ouvert (OCP) due à la formation d'un biofilm a été observée pour les aciers inoxydables exposés à l'eau de mer naturelle. Ainsi, Scotto et *al.* ont suivi l'OCP de l'acier inoxydable 254 SM pendant une immersion dans l'eau de mer dans le port de Gênes (Figure 1-18). Ils ont commencé à observer une déviation de l'OCP vers des valeurs plus positives. Puis, en introduisant du nitrate de sodium (NaN_3), un produit chimique qui détruit les micro-organismes, ils ont mis en évidence une chute de l'OCP [100]. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la présence des micro-organismes sur les processus de corrosion de l'acier. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer ce décalage de l'OCP vers des valeurs plus positives ce qui augmente les risques de corrosion par piqûres. Le mécanisme le plus probable est la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène causée par le biofilm [101]. Johnsen et Bardal ont suggéré que ce décalage de l'OCP était dû à un changement des propriétés cathodiques des aciers inoxydables en raison de l'activité microbologique à la surface [102].

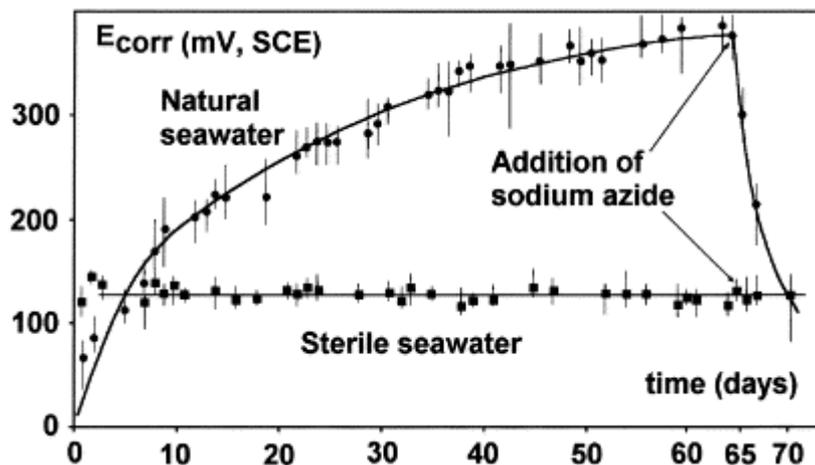


Figure 1-18 : Évolution des potentiels de corrosion des aciers inoxydables à l'état passif lors d'une exposition dans l'eau de mer naturelle et dans l'eau de mer stérilisée par filtration sur des membranes de $0,22 \mu\text{m}$. Effet de l'ajout d'azide de sodium dans les deux conditions [100].

En milieu anaérobie (absence d'oxygène), ce sont les bactéries sulfato-réductrices (BSR) qui sont considérés comme les principaux micro-organismes à l'origine de la biocorrosion. Ils produisent des sulfures et/ou des thiosulfures qui ont des effets négatifs sur les métaux [103,104].

1.3.2. La biominéralisation

Nous avons vu que les micro-organismes peuvent avoir un effet néfaste sur les matériaux en termes de corrosion. Cependant, il est maintenant largement admis que certains micro-organismes peuvent inhiber la corrosion par différents mécanismes [105] :

(1) l'élimination des substances corrosives par l'activité microbienne. Par exemple, une étude réalisée dans un milieu imitant de l'eau de mer a montré que les bactéries aérobies telles que *Pseudomonas fragi* ont inhibé la corrosion de l'acier SAE 1018 de trois à six fois par rapport aux témoins stériles ; l'endommagement en corrosion du matériau est en fait comparable à celui observé dans les milieux stériles anaérobies [106]. Les résultats s'expliquent par la consommation de l'oxygène par les bactéries de culture qui entraîne l'inhibition de la corrosion,

(2) l'inhibition de la croissance des microbes causant la corrosion, par exemple, par la production d'antimicrobiens par des micro-organismes non corrosifs,

(3) la précipitation de composés minéraux formant une couche protectrice [107–110].

La biominéralisation correspond à cette précipitation de composés minéraux sous l'influence de l'activité microbienne à la surface du matériau [111]. La formation d'une couche de phosphate de fer sur l'acier au carbone en présence de *Geobacter sulfurreducens* dans un milieu contenant du phosphate est une illustration claire de ce phénomène ; elle résulte de l'action de la bactérie qui est capable de réduire le Fe(III) en Fe(II) [112]. La couche formée s'est avérée être protectrice contre la corrosion [113]. Certains auteurs ont observé la formation d'un film hybride organique-inorganique composé de matière organique et de calcite ($(\text{Mg}_{0,064}\text{Ca}_{0,936})\text{CO}_3$) sur l'acier après 14 jours d'immersion dans un milieu marin contenant différentes souches de bactéries *Pseudoalteromonas lipolytica* ; il a été montré que ce film confère à l'acier une résistance à la corrosion intéressante [109]. Shen et al. [114] ont quant à eux montré la formation d'une couche protectrice de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sur l'alliage d'aluminium 2A14 (Figure 1-19) dans l'eau de mer en présence de la bactérie *B. subtilis* : la formation de ce composé chimique pourrait être due à l'activité microbienne dans l'eau de mer contenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Ce processus de biominéralisation dépend fortement de la nature du matériau. Juzeliunas et al. [115] ont ainsi étudié le comportement en corrosion de différents matériaux (acier au carbone, zinc et aluminium) après 2 ans d'immersion dans une solution contenant la bactérie *Bacillus mycoides*. Les mesures d'impédance électrochimique réalisées ont indiqué une inhibition de la corrosion pour l'aluminium, une accélération de la corrosion pour le zinc et aucun effet pour l'acier au carbone [115].

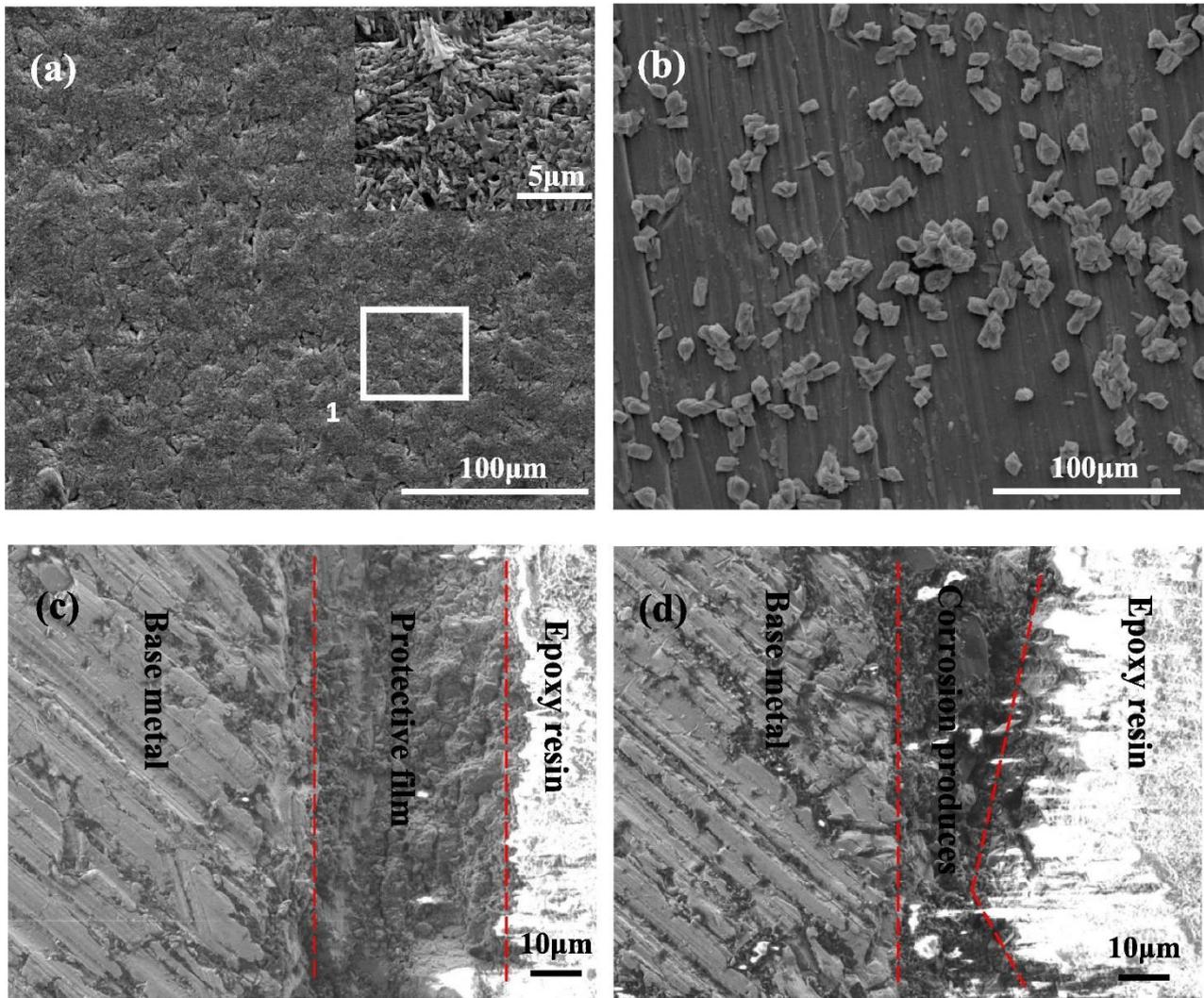


Figure 1-19 : Images SEM typiques de la morphologie d'un film sur l'alliage d'aluminium 2A14 après 14 jours d'immersion dans de l'eau de mer contenant *Bacillus subtilis* (a, c) et de l'eau de mer stérile (b, d) [114].

1.3.3. Cas des alliages Al-Mg : genèse de MICOATEC

Le comportement en corrosion des alliages d'aluminium en présence de micro-organismes marins dépend du type de micro-organismes, certains inhibant les processus de corrosion, tandis que d'autres conduisent à une accélération des dommages. Cependant, peu de travaux ont étudié l'impact de la biominéralisation sur les alliages d'aluminium. Les résultats d'un projet industriel au Portugal [116] portant sur la corrosion des catamarans en alliage d'aluminium dans l'estuaire du Tage ont attiré l'attention des chercheurs et ingénieurs portugais (LNEG) et français (LGC). En effet, suite à une campagne d'immersion d'échantillons d'alliages d'aluminium 5083 dans l'estuaire du Tage (eau salée), il a été observé, après plusieurs années d'immersion (jusqu'à 3 ans), la présence d'une couche qui s'était naturellement formée sur la surface de l'éprouvette (Figure 1-20 (a)) et qui semblait avoir protégé l'alliage. Aucune piqûre n'a été observée dans cette zone. Cette couche n'était présente que

sur la partie de l'éprouvette totalement immergée dans l'eau. La zone non immergée de l'éprouvette (Figure 1-20 (b)) présentait, quant à elle, de nombreuses piqûres à sa surface. Pour confirmer ces observations, une nouvelle étude a été réalisée grâce à une collaboration entre le laboratoire LNEG au Portugal, le laboratoire LGC en France et le CNR-IAS (Italie) [117]. L'étude a consisté en des tests d'immersion de 50 jours d'éprouvettes d'alliage d'aluminium 5083 dans l'eau de mer à Gênes dans les bacs de la Station Marine Expérimentale de Gênes (GEMS) - CNR-IAS. Les observations de surface après l'immersion (Figure 1-20 (c)) ont consolidé les observations précédentes selon lesquelles l'alliage Al-Mg se recouvre d'une couche protectrice sur sa surface lors d'une immersion en milieu biotique, c'est-à-dire en présence de micro-organismes. Ces résultats ont ainsi permis de montrer que, dans des conditions d'immersion biotiques, la surface de l'alliage Al-Mg se couvrait d'une couche protectrice contre la corrosion, dont l'épaisseur et la nature dépendent du temps d'immersion et de la zone d'exposition. Ces conclusions ont plus tard été confirmées par Shen *et al.*, ainsi que par Jaume *et al.* [114,118] qui ont étudié l'influence des micro-organismes sur la corrosion des alliages d'aluminium et ont ainsi montré une réduction des phénomènes de corrosion en présence de micro-organismes. La formation de cette couche, qui n'a pas été observée en milieu abiotique (sans les micro-organismes) et qui semble apporter une protection anti-corrosion à l'alliage d'aluminium 5083, suggère qu'il pourrait être intéressant d'exploiter les modifications de surface dues à l'exposition à l'environnement marin de l'alliage comme traitement de protection contre la corrosion.

Ces travaux sont à l'origine du projet MICOATEC (Microbially Inspired anticorrosion COAting TEChnology, <http://micoatec.eu/>) financé par l'ANR (ANR-19-CE08-0018) et dans lequel s'inscrivent les travaux de cette thèse. L'idée est de reproduire en laboratoire, dans des conditions abiotiques, les modifications de surface générées dans des conditions biotiques dans la mesure où elles pourraient conduire à une meilleure résistance à la corrosion du matériau exposé. Pour atteindre cet objectif, le projet MICOATEC va intégrer les objectifs spécifiques suivants :

- Comprendre les interactions des alliages d'Al avec l'activité microbienne marine. Dans le cas particulier de la résistance à la corrosion marine de l'alliage Al-Mg, peu d'études ont évalué l'influence des micro-organismes et exploré les propriétés potentielles d'inhibition de la corrosion de la couche compacte formée sur le métal sous l'activité biologique marine.
- Maîtriser le processus de croissance de la couche protectrice formée sur la surface du métal, comme résultat des interactions biofilm/métal, et analyser ses propriétés physico-chimiques. Cela devrait permettre de reproduire de manière biotique et/ou abiotique la couche protectrice comme solution anticorrosion pour la protection du métal.

- Fournir à l'industrie une technologie fiable de revêtement anticorrosion d'inspiration microbienne, plus écologique et plus rentable, afin d'augmenter la durée de vie des structures métalliques.

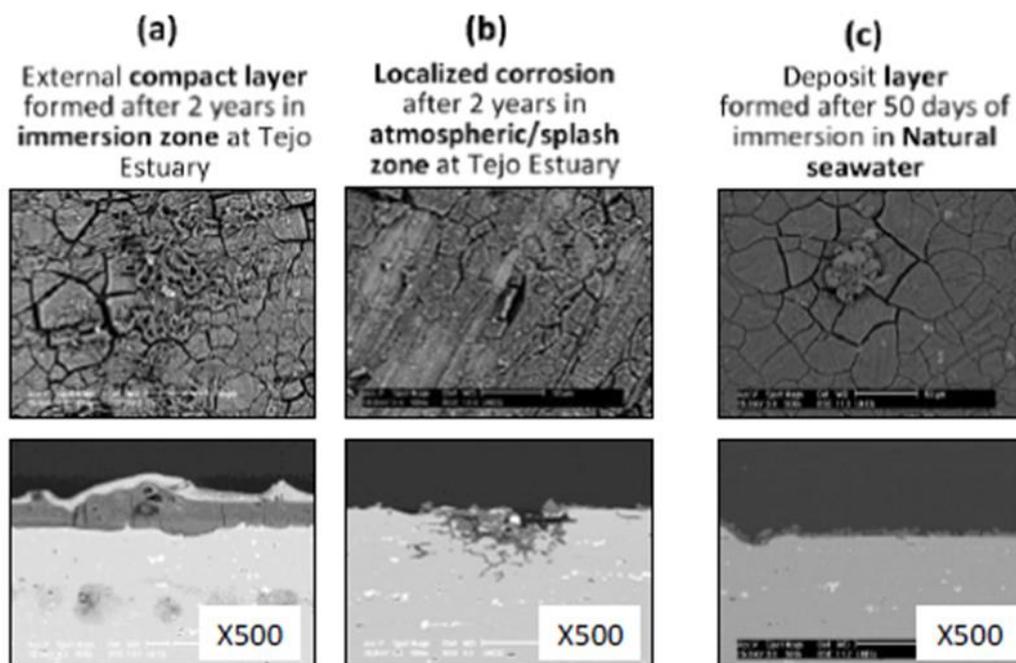


Figure 1-20 : Modifications de surface sur un alliage d'aluminium 5083 dans l'eau de mer dans l'estuaire du Tage [document ANR].

1.4. Conclusions et positionnement de l'étude

Nous avons montré que les alliages d'aluminium de la série 5xxx, Al-Mg, sont plus résistants à la corrosion que les alliages des autres séries. Cependant, leur sensibilité à la corrosion par piqûres et à la corrosion intergranulaire reste un problème d'actualité. En effet, les résultats de la littérature ont montré que les alliages de la série 5xxx sont sensibles à ces formes de corrosion. Cette sensibilité est liée à une microstructure particulière constituée de particules intermétalliques grossières et/ou de précipités fins qui vont directement ou indirectement intervenir dans les mécanismes de corrosion.

Néanmoins, la littérature présente de nombreuses solutions de protection contre la corrosion pour ces alliages. Parmi toutes les solutions envisagées, l'utilisation du processus de biominéralisation offre une perspective intéressante en matière de protection : il s'agit ici d'exploiter les interactions entre le métal et les micro-organismes marins. Cependant, l'utilisation des micro-organismes pose un grand nombre de questionnements. En effet, il n'est pas simple d'introduire des micro-organismes dans l'industrie. Par ailleurs, la perspective d'utiliser la biominéralisation pour former un nouveau

revêtement anticorrosion passe par la compréhension des propriétés anti-corrosion de la couche naturellement formée sous l'action des micro-organismes sur les alliages d'aluminium. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse qui a pour but étudier les propriétés anticorrosion de la couche formée sous l'action des micro-organismes sur un alliage d'aluminium 5083. Pour répondre à cette problématique, ce manuscrit se divise en cinq chapitres dont le chapitre sur l'état de l'art et le chapitre sur les matériaux et méthodes utilisés au cours de cette thèse. Le chapitre 3 de cette thèse est consacré à décrire le comportement en corrosion ainsi que le comportement mécanique de l'alliage d'aluminium avant formation de la couche. Le quatrième chapitre concerne la structure, la composition chimique et l'évaluation de l'épaisseur de la couche formée sous l'action des micro-organismes. Enfin, le dernier chapitre est focalisé sur l'impact de la croissance de la couche sur la résistance en corrosion de l'alliage.

Chapitre 2 : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

Chapitre 2 : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

Afin de répondre au mieux aux problématiques posées dans le chapitre 1, une stratégie d'étude a été mise en place. Elle s'appuie sur des techniques de caractérisation de la microstructure, du comportement mécanique et du comportement en corrosion. Ce chapitre vise à présenter les différentes techniques qui nous permettront de comprendre les relations entre microstructure, propriétés mécaniques et comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 5xxx. De plus, la formation de la couche en conditions biotiques ainsi que les techniques utilisées pour montrer la pertinence et l'efficacité de cette couche formée sous l'action des micro-organismes seront détaillées dans ce chapitre.

2.1. Matériau de l'étude

Le matériau étudié est un alliage de la série 5xxx, l'alliage 5083 H111. L'état H111 consiste en un traitement de recuit suivi d'une trempe de l'alliage qui est ensuite légèrement écroui par planage ou par traction. Le matériau a été livré sous forme de plaques laminées de 100*200 mm² de deux épaisseurs différentes : 1 mm et 7 mm fournies respectivement par Alcoa Europe et Amag rolling. Le pourcentage massique des éléments d'alliage est indiqué dans le Tableau 2-1. De légères différences sont observées entre la plaque de 7 mm et celle de 1 mm, en particulier sur les éléments magnésium, fer et silicium qui présentent des pourcentages massiques plus élevés pour la plaque de 7 mm.

Tableau 2-1 : Composition chimique de l'alliage d'aluminium 5083 (en % massique).

	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Cu	Zn	Ti
1 mm	4,35	0,5	0,22	0,11	0,067	0,065	0,018	0,016
7 mm	4,7	0,59	0,37	0,32	0,11	0,06	0,07	0,03

Les échantillons ont été étudiés selon le plan de laminage pour la plaque fine (d'épaisseur 1 mm, Figure 2-1 (a)) et selon deux plans caractéristiques pour la plaque épaisse (d'épaisseur 7 mm), le plan de laminage (Figure 2-1 (b)) et un plan travers (Figure 2-1 (c)). Pour ce dernier, la microstructure (taille de grains et précipités) a été caractérisée en surface et au cœur du plan LT-ST 7 mm (Figure 2-1 (d)).

Ces échantillons seront respectivement nommés par la suite L-LT 1 mm, L-LT 7 mm, LT-ST 7 mm, LT-ST 7 mm surface et LT-ST 7 mm cœur.

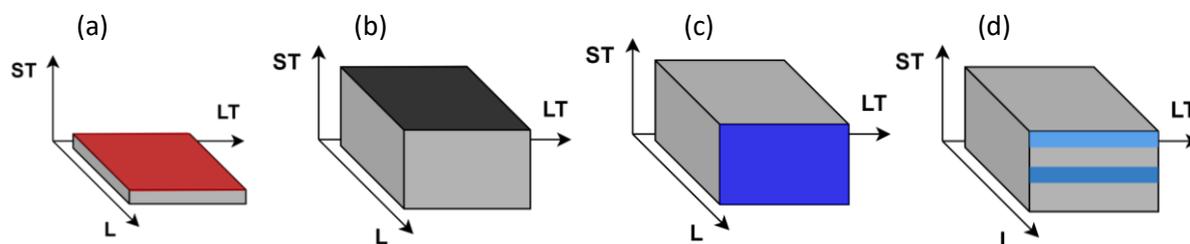


Figure 2-1 : différents plans étudiés : (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm, (c) LT-ST 7 mm et (d) LT-ST 7 mm surface en bleu clair et cœur en bleu foncé.

2.2. Modifications de surface par immersion en eau de mer (formation de la couche)

2.2.1. Immersion en eau de mer à Gênes

Rappelons que l'objectif de la thèse est d'évaluer les propriétés anticorrosion d'une couche formée pendant une immersion en milieu eau de mer sous l'action des micro-organismes. Cette partie du chapitre vise donc à décrire les conditions d'immersion qui conduisent à la formation de la couche.

L'immersion a été réalisée sur des plaques qui ont été nettoyées avec de l'éthanol pur à 99%. Ces plaques ont ensuite été immergées dans l'eau de mer à la Station Marine Expérimentale de Gênes (GEMS) - CNR-IAS (Figure 2-2) suivant 3 campagnes. Une première campagne (C1) de 15 jours à 2 mois d'immersion de septembre à novembre 2020 et une seconde campagne (C2) de 6 mois à 1 an d'immersion de mai 2021 à mai 2022 ont été réalisées sur des plaques « brutes », c'est-à-dire des plaques qui n'ont pas été polies. La troisième campagne (C3) a consisté en une immersion en eau de mer de 15 jours à 2 mois de Septembre à novembre 2021 ; elle a été réalisée sur des plaques polies au grade 240. Ce polissage grossier 240 a été choisi suite aux travaux de Julien Jaume [119] qui a étudié l'effet du polissage sur l'adhésion des micro-organismes sur la surface d'un alliage d'aluminium 5083 immergé dans de l'eau de mer naturelle avec du marais salant utilisé comme source de micro-organismes. L'impact du polissage sur l'épaisseur de couche formée en milieu eau de mer a également été analysé. Le grade de polissage 240 s'est avéré être un bon compromis entre une bonne adhésion des micro-organismes sur la surface métallique et une épaisseur de couche relativement homogène. Seuls les résultats de la campagne C1 ont été traités et analysés dans le cadre de cette thèse.



Figure 2-2 : Station marine expérimentale de Gênes (GEMS) - CNR-IAS.

Les plaques ont été attachées sur des porte-échantillons (Figure 2-3 (a)) puis immergées verticalement à 1 m de profondeur (Figure 2-3 (b)). La température, la salinité, la conductivité et le pH de l'eau de mer ont été enregistrés une fois par semaine ; les valeurs moyennes sont de $22,1 \pm 2,4$ °C pour la température, $37,5 \pm 0,9$ ‰ pour la salinité, 54 ± 4 mS.cm⁻¹ pour la conductivité et $8,1 \pm 0,1$ pour le pH.

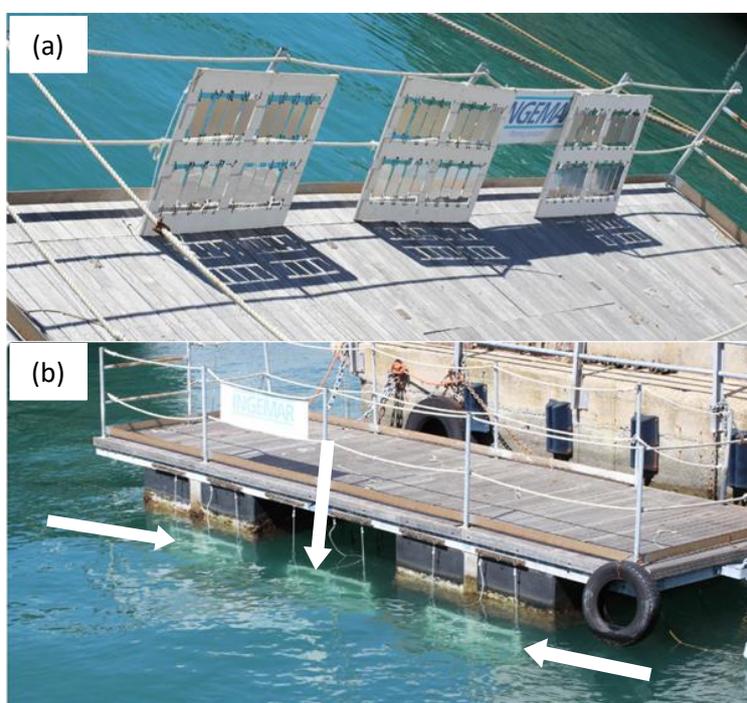


Figure 2-3 : Images (a) avant et (b) immédiatement après immersion dans l'eau de mer naturelle. Les flèches blanches montrant les porte-échantillons dans l'eau de mer.

A la fin du temps d'immersion, les plaques ont été retirées de l'eau de mer puis rincées à l'eau du robinet avant d'être séchées. La Figure 2-4 montre les images des plaques issues de la campagne C1 avant immersion (Figure 2-4 (a)) et après immersion dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours (Figure 2-4 (b) et (c)), 1 mois (Figure 2-4 (d) et (e)) et 2 mois (Figure 2-4 (f) et (g)). Pour chaque temps d'immersion, les 2 images montrées ci-dessous, les Figure 2-4 (b) et (c) par exemple, correspondent aux 2 faces des plaques immergées dans l'eau de mer de Gênes. Les conditions d'exposition dans l'eau de mer de Gênes, en particulier l'immersion verticale des plaques, conduit à l'exposition directe à la lumière d'une face et à l'ombre sous la plateforme pour l'autre : ces 2 expositions seront par la suite appelées côté lumière (L) et côté ombre (O) respectivement.

Ces plaques ont ensuite été emballées dans du papier sopalin et mises dans une boîte en polystyrène avec du silicagel à l'abri de la lumière avant de nous être renvoyées.

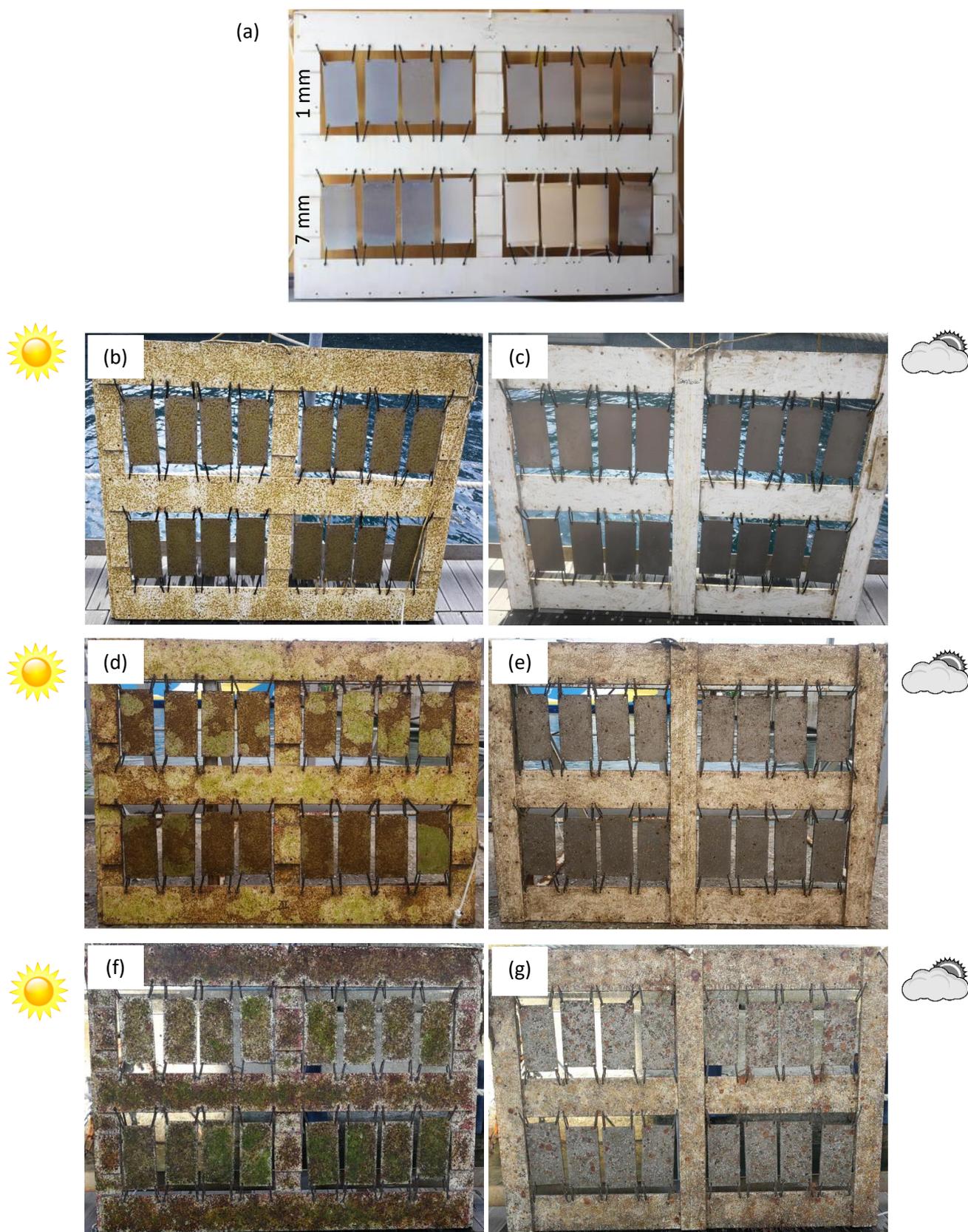


Figure 2-4 : Images des plaques de la campagne C1 (a) avant, (b) et (c) après 15 jours, (d) et (e) après 1 mois, (f) et (g) après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes. (b), (d) et (f) correspondent au côté lumière ; (c), (e) et (g) correspondent au côté ombre.

Une fois reçues, les plaques ont été nettoyées à l'eau du robinet avec une éponge végétale et une spatule afin d'enlever les algues et autres organismes marins à la surface des échantillons (Figure 2-5 (a) et (c)) puis rincées à l'eau déminéralisée et séchées (Figure 2-5 (b) et (d)).

Les échantillons issus des plaques avant immersion seront appelés échantillons nus et ceux issus des plaques immergées seront appelés échantillons revêtus. Pour distinguer les différents plans d'étude, les différents temps d'immersion, ainsi que les différentes faces étudiées, les échantillons revêtus seront nommés selon le code suivant : plan d'étude épaisseur de plaque _ durée d'immersion dans l'eau de mer de Gênes _ face exposée pour les échantillons revêtus ; L-LT 1 mm_15 jours_Lumière par exemple.

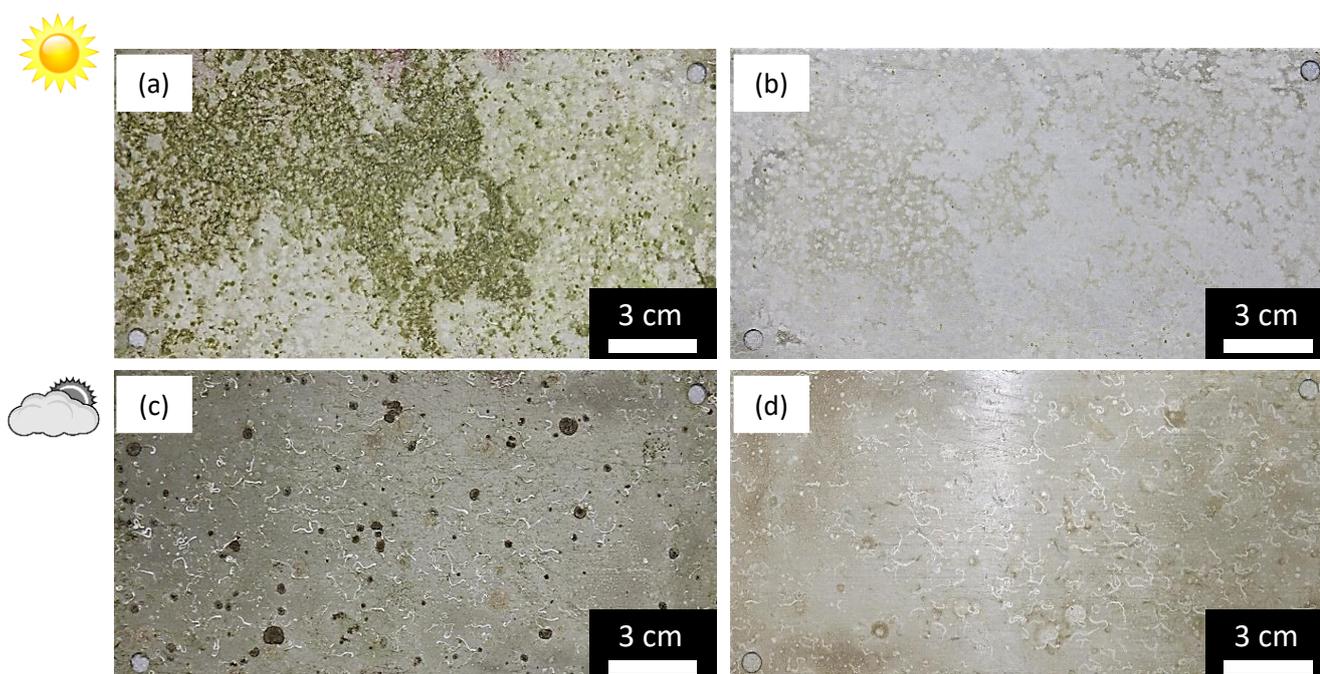


Figure 2-5 : Plaques d'épaisseur 1 mm immergées pendant 1 mois dans l'eau de mer à Gênes : (a) et (c) avant nettoyage et (b) et (d) après nettoyage ; (a) et (b) côté lumière, (c) et (d) côté ombre.

2.2.2. Immersion en eau de mer stérilisée

Des immersions en eau de mer stérilisée ont également été réalisées au LGC pour comparaison avec les immersions en eau de mer de Gênes. Seules les plaques de 1 mm d'épaisseur ont été utilisées. Ces plaques ont été immergées dans de l'eau de mer stérilisée, c'est-à-dire une eau de mer ne présentant pas de micro-organismes. Avant l'immersion dans de l'eau de mer stérilisée, les plaques à l'état de réception ont également été nettoyées avec de l'éthanol pur à 99 %. Elles ont ensuite été immergées verticalement pendant 1 mois dans un récipient fermé contenant 6 L d'eau de mer stérilisée. L'eau de mer avait été préalablement recueillie près de la côte à Gruissan (France), et

stérilisée à travers un filtre de 0,2 μm . Pendant l'immersion des échantillons, un système de bullage d'air a été installé pour assurer une oxygénation constante et créer une agitation similaire à celle des conditions de terrain, mais sans la présence des micro-organismes. Au vu des conditions d'immersion dans le récipient non transparent, aucune exposition directe à la lumière n'est possible. Les 2 faces des plaques évoluent de la même façon ; il n'y a donc pas de côté lumière ni de côté ombre. Les échantillons sont lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée avec une éponge végétale avant d'être stockés dans des boîtes hermétiques contenant du silicagel (Figure 2-6). Ces échantillons seront nommés avec un code identique à celui des échantillons immergés en eau de mer de Gênes : L-LT 1 mm_1 mois_S.

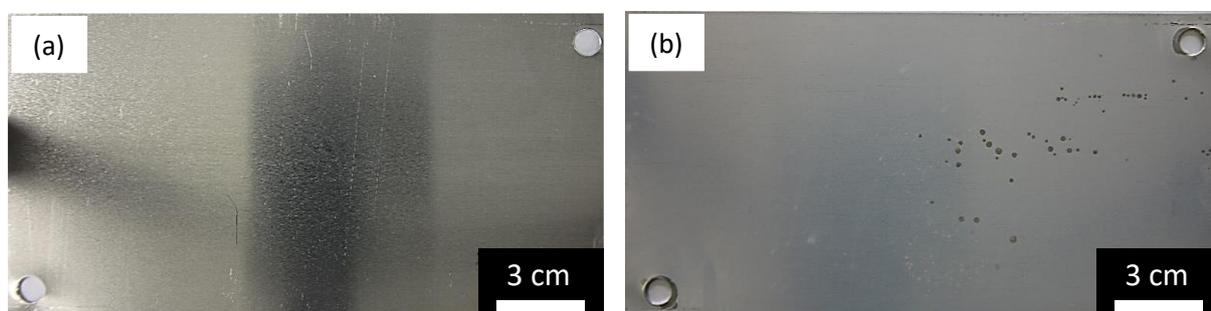


Figure 2-6 : Plaques d'épaisseur 1 mm : (a) avant immersion et (b) après 1 mois d'immersion dans l'eau de mer stérilisée.

2.2.3. Eprouvettes de traction immergées en eau de mer de Gênes

Des éprouvettes de traction à section rectangulaire (Figure 2-7 (a)) ont été immergées à la station marine de Gênes afin d'une part, d'étudier l'influence de la formation de la couche sur les propriétés mécaniques de l'alliage 5083, et d'autre part d'étudier l'influence de l'application d'une sollicitation mécanique sur la formation de la couche sur l'alliage 5083. Ces éprouvettes de traction ont été prélevées en surface, dans le plan de laminage (L-LT) des plaques suivant la direction de laminage (L). La préparation de surface de ces éprouvettes consiste en un polissage grossier au papier SiC 240. La surface exposée à l'eau de mer est localisée sur la partie utile de l'éprouvette de traction, le reste de l'éprouvette ayant été protégé par du silicone comme on peut le voir sur la Figure 2-7.

Afin d'étudier l'influence de la formation de la couche sur les propriétés mécaniques de l'alliage 5083, les éprouvettes de traction ont été suspendues dans des bacs de 60 L contenant l'eau de mer à la station marine de Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois d'Octobre à Novembre 2021. L'eau de mer contenue dans ces bacs est renouvelée en continu (6L/h) et la température est maintenue entre 22°C et 25°C.

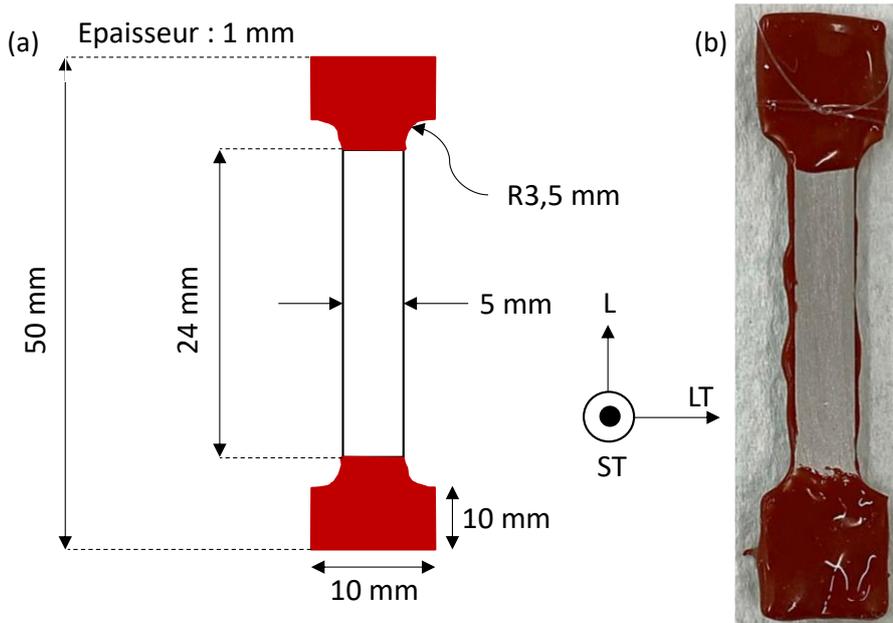


Figure 2-7 : (a) Schéma des éprouvettes de traction utilisées dans cette étude et (b) éprouvette de traction du plan L-LT 1 mm.

L'influence de l'application d'une sollicitation mécanique sur la formation de la couche de l'alliage 5083 a été étudiée grâce à un montage de flexion 4 points. Le principe général de l'essai de flexion 4 points est présenté sur la Figure 2-8 (a) ; les valeurs e et b correspondent respectivement à l'épaisseur et à la largeur des éprouvettes au niveau du fût ($e=1$ mm et $b=5$ mm). L'éprouvette est placée entre 4 goupilles et est déformée sous l'action d'une charge. Le montage utilisé dans notre étude est présenté sur la Figure 2-8 (b). Il s'agit d'un essai de flexion 4 points à déformation imposée. Dans ce cas, la flèche $y(x)$, qui correspond à la déformation de l'éprouvette générée par la flexion au point x de l'éprouvette (Figure 2-8 (a)), est appliquée en serrant la vis : sa valeur est contrôlée à l'aide d'un palmer.

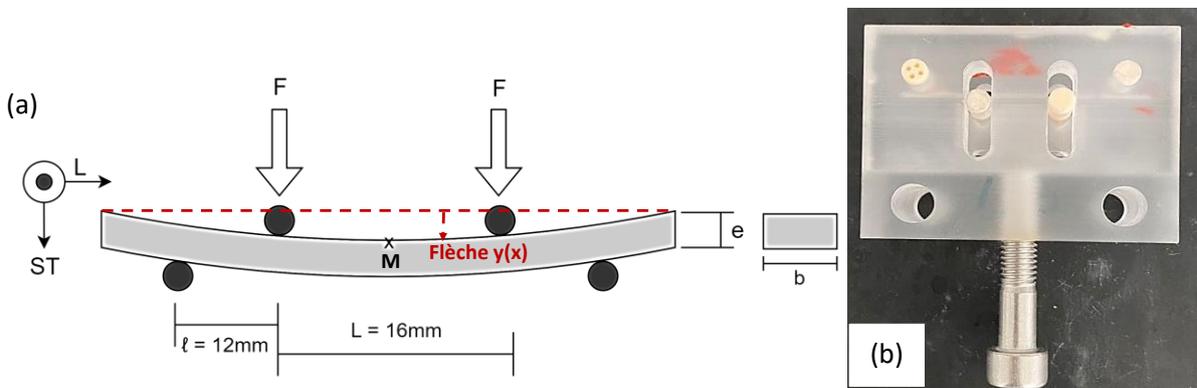


Figure 2-8 : (a) Principe de l'essai de flexion 4 points, (b) Bâti en polymère.

La valeur de cette flèche est calculée par les formules de résistance des matériaux [120] selon l'équation suivante :

$$y(x) = \frac{F\ell}{6EI} [3(L + 2\ell)x - 3x^2 - \ell^2]$$

où F est la force appliquée, E le module d'Young du matériau, I le moment quadratique d'une poutre à section rectangulaire. L et ℓ correspondent aux distances intergoupilles présentées sur la Figure 2-8 (a).

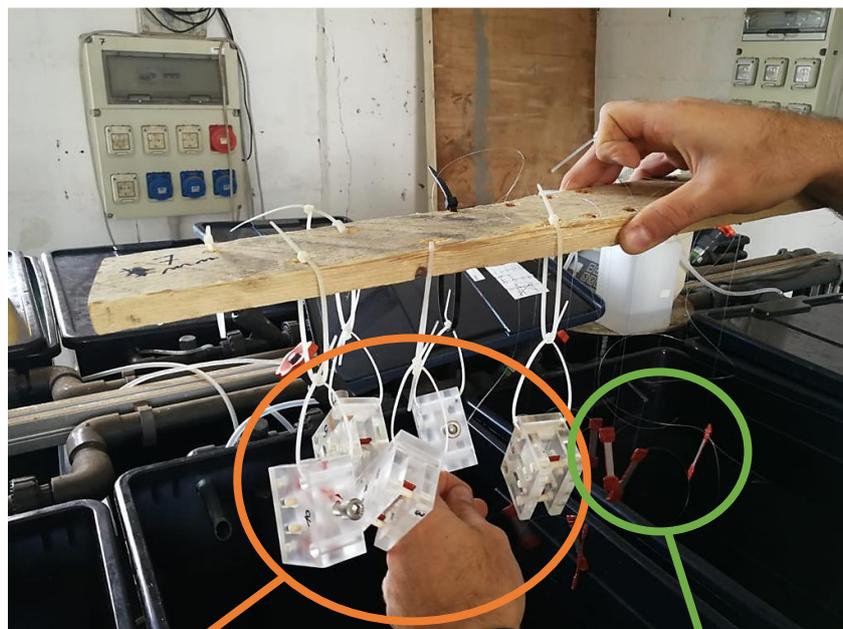
Avec $I = \frac{be^3}{12}$ et $F = \frac{2\sigma(x_M)I}{e\ell}$, où $\sigma(x_M)$ correspond à la contrainte appliquée au point M (MPa).

Au point M de la Figure 2-8 (a), la flèche $y(x_M)$ est donnée par l'équation :

$$y(x_M) = \frac{F\ell}{6EI} [3L\ell + \frac{3}{4}L^2 + 2\ell^2]$$

Le calcul de la flèche dépend ainsi du module d'Young, de la contrainte appliquée prise ici égale à la limite d'élasticité à 0,2% ($R_{e0,2}$) et des dimensions de l'éprouvette. Des essais préliminaires de traction ont donc été réalisés sur des éprouvettes polies aux papiers SiC jusqu'au grade 4000 pour obtenir les valeurs de E et de $R_{e0,2}$, soit 107 GPa et 148 MPa pour la plaque de 1 mm et 110 GPa et 169 MPa pour la plaque de 7 mm. Ces essais seront détaillés dans le paragraphe 2.6.

Une fois la flèche appliquée, les bâtis ont été immergés en suspension pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois d'Octobre à Novembre 2021 dans les mêmes bacs que ceux utilisés pour suspendre les éprouvettes de traction (Figure 2-9). Il faut noter ici que, si certaines de ces éprouvettes ont été utilisées pour mesurer l'épaisseur de la couche formée sous sollicitation mécanique par comparaison à la couche formée en l'absence de sollicitation mécanique, d'autres ont été soumises à un essai de traction pour évaluer l'influence de la formation de la couche (sous sollicitation mécanique) sur les propriétés mécaniques du matériau.



Bâtis pour une sollicitation mécanique pendant l'immersion

Eprouvettes de traction pour une simple immersion

Figure 2-9 : immersion dans les bacs contenant de l'eau de mer à la station marine de Gênes.

2.3. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure

La microstructure de l'alliage 5083 a été caractérisée par microscopie : microscope optique (MO), microscope électronique à balayage (MEB) et microscope électronique en transmission (MET).

2.3.1. Détermination de la taille de grains

La taille de grains a été évaluée avec un microscope optique de la marque Nikon modèle MA200. Les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy à froid avant d'être polis au papier SiC du grade 300 jusqu'à 2400. Un polissage fin a ensuite été réalisé à la pâte diamantée 6 μm , 3 μm puis 1 μm . Entre chaque disque de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée puis à l'éthanol dans un bain d'ultrasons. Une dernière étape de finition poli-miroir a été réalisée en utilisant une solution de particules d'OPS (oxide polishing), suspension de silice colloïdales de 0,25 μm . Les échantillons ont ensuite été rincés à l'eau déminéralisée puis à l'eau savonneuse, et enfin plongés dans de l'éthanol dans un bain à ultrasons avant d'être séchés. La taille de grains a été révélée par une attaque dans une solution d'acide tétrahydrofluoroborique (3,5 mL HBF_4 , 96,5 mL H_2O) pendant 45

secondes en appliquant une différence de potentiel de 20 V entre le béccher en inox et l'échantillon. Après l'attaque, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée puis à l'éthanol avant d'être séchés. Ils sont ensuite observés en MO en lumière polarisée. Des images de la microstructure sont prises en différents endroits à la surface de l'échantillon, les sites observés étant choisis de manière aléatoire de façon à déterminer une taille moyenne de grains.

La taille de grains a ensuite été déterminée par la méthode des intercepts avec les images obtenues précédemment (Figure 2-10). 5 lignes de longueur 240 µm ont été tracées sur les images à l'aide du logiciel imageJ. La taille moyenne de grains est calculée sur une vingtaine d'images par le rapport de la longueur de la ligne sur le nombre + 1 de joints de grains coupés par la ligne.

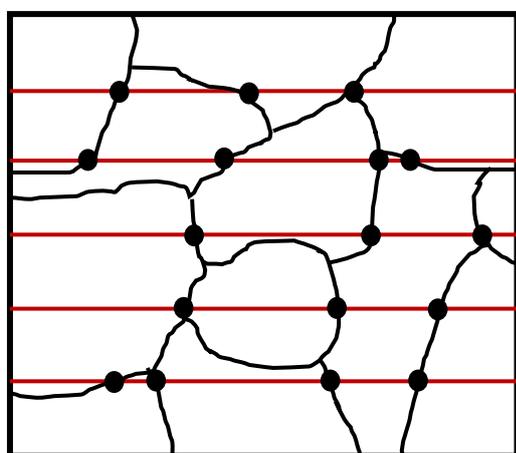


Figure 2-10 : Illustration de la méthode de calcul de la taille de grains.

Exemple de calcul de la taille de grains :

$$\phi = \frac{L * 5}{(3 + 1) + (4 + 1) + (3 + 1) + (3 + 1) + (4 + 1)}$$

2.3.2. Caractérisation des précipités

L'état de précipitation a été analysé par MO, MEB et MET. Les échantillons enrobés dans une résine époxy ont été polis au papier SiC du grade 300 jusqu'à 2400 puis à la pâte diamantée 6 µm, 3 µm et 1 µm. Entre chaque disque de polissage, les échantillons ont été rincés à l'eau déminéralisée puis à l'éthanol dans un bain d'ultrasons. La fraction surfacique couverte par les particules intermétalliques grossières a été déterminée à l'aide d'images obtenues par les observations en MO (Figure 2-11 (a)). Deux types de particules sont observés : des particules grises et noires. Les images sont traitées à l'aide du logiciel ImageJ. L'image est nettoyée avant de mesurer la surface totale occupée par toutes les particules (Figure 2-11 (b)) ou celle d'un seul type de particules (Figure 2-11 (c)) : pour séparer les deux types de particules, l'image est traitée en fixant un seuil de niveau de gris. N'ont été considérées que les particules dont la taille est supérieure à 1 µm² pour ne pas comptabiliser les impuretés liées à la

préparation de surface. Pour chaque échantillon, la moyenne cumulée de fraction surfacique couverte par les particules a été calculée sur environ 25 images.

La composition chimique des particules intermétalliques grossières a été déterminée à l'aide du MEB couplé à un détecteur EDS Bruker Quantax.

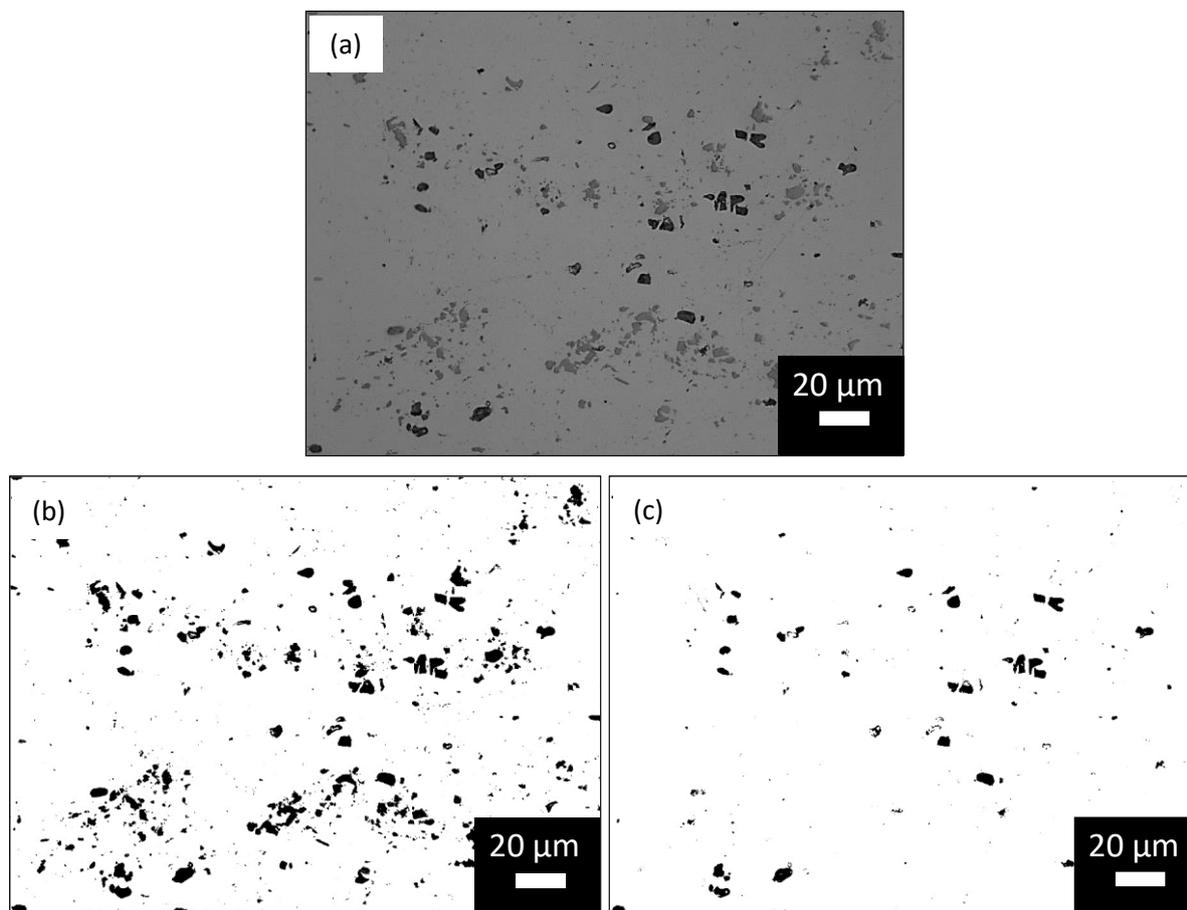


Figure 2-11 : Images MO de l'alliage AA5083 sur le plan L-LT 7 mm. (a) Image non traitée. L'image présente deux types de particules grises et noires. (b) Image traitée avec toutes les particules (c) Image traitée sans particules grises.

L'état de précipitation aux joints de grains a été étudié par des analyses MET. L'appareil utilisé est de la marque JEOL JEM 2100F équipé d'un détecteur EDS ; il est situé au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Les échantillons ont été polis au papier SiC du grade 300 à 1000 jusqu'à obtenir des lames d'une épaisseur d'environ 100 μm. Des disques de 3 mm de diamètre ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce. Ensuite, ces disques ont été polis au papier SiC jusqu'au grade 2400 jusqu'à l'obtention d'un disque d'épaisseur 50 μm. Il est important de noter que les deux faces du disque doivent être parallèles pour faciliter l'étape suivante de polissage électrolytique. Enfin,

les disques sont amincis par un polissage électrolytique réalisé à l'aide d'un Tenupol-5 de la marque Struers en utilisant une solution d'attaque composée de 750 mL de méthanol et 250 mL d'acide nitrique 70% sous une tension de 15 V et un courant de 80 mA à environ -15 °C. Les analyses ont été réalisées avec l'aide de Alessandro Pugliara, ingénieur de recherche au CIRIMAT.

2.4. Techniques et méthodes de caractérisation des matériaux revêtus

2.4.1. Epaisseur de la couche

Le microscope électronique à balayage a été utilisé afin de déterminer l'épaisseur de la couche naturellement formée sur les plaques et les éprouvettes de traction immergées en eau de mer à Gênes, mais aussi sur les plaques immergées en eau de mer stérilisée. Les observations en coupe ont été effectuées sur des échantillons polis jusqu'à l'OPS selon la gamme de polissage utilisée pour l'analyse de la taille de grains.

L'épaisseur de la couche formée en présence et en absence des micro-organismes a été mesurée sur une vingtaine d'images prises aléatoirement sur 2 cm de longueur.

2.4.2. Composition de la couche

Afin de déterminer la composition de la couche naturellement formée dans l'eau de mer, et en eau de mer stérilisée, des cartographies EDS en coupe ont été réalisées à l'aide du MEB-FIB (FEI HELIOS 600i couplé au détecteur EDS du centre de micro-caractérisation Raimond Castaing. Des carrés de 2 cm * 2 cm ont été découpés à l'électroérosion dans l'eau afin de ne pas modifier la surface des échantillons, puis enrobés en coupe dans de la résine à froid. Les échantillons ont ensuite été polis jusqu'à l'OPS suivant la gamme de polissage utilisée pour la mesure de la taille de grains. La surface analysée est de 2 cm * 0,7 cm.

De plus, des analyses en spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (GDOES) ont été réalisées afin d'obtenir le profil de concentration des éléments chimiques non détectables par MEB-EDS comme les éléments légers et/ou ayant une faible résolution. La taille recommandée des échantillons est 1,5 cm * 1,5 cm bien que la surface analysée soit de 4 mm de diamètre. Les analyses ont donc été réalisées uniquement pour les plans de laminage L-LT 1 mm et L-LT 7 mm. L'appareil utilisé est un GD-profiler 2 (Horiba) du centre de micro-caractérisation Raimond Castaing. Les analyses ont été réalisées à une puissance de 30 W et une pression de 650 Pa avec l'aide de Claudie Josse, ingénieure de recherche.

2.5. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement en corrosion du matériau nu et du matériau revêtu

2.5.1. Préparation des échantillons

Le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium a été étudié avant et après immersion en eau de mer (naturelle ou stérilisée). Un soin particulier a été apporté à la préparation des échantillons. Les échantillons du matériau nu et du matériau immergé dans l'eau de mer à Gênes et l'eau de mer stérilisée ont été découpés à l'électroérosion. Deux types d'échantillons ont été étudiés : des disques de diamètre 6 cm pour les plans de laminage L-LT 7 mm et L-LT 1 mm, et des sections rectangulaires de 2 cm * 0,7 cm pour le plan travers LT-ST 7 mm.

Pour les matériaux nus, de la colle d'argent a été utilisée pour connecter un fil de cuivre à l'échantillon afin d'assurer le contact électrique. Les échantillons du plan LT-ST 7 mm sont ensuite enrobés dans une résine époxy (Figure 2-12 (a)) avant d'être recouvert de vernis, ce qui permet d'isoler le bord de l'échantillon et donc d'éviter la formation de corrosion caverneuse (Figure 2-12 (b)). Pour les disques du plan L-LT 7 mm, le fil de cuivre est recouvert de silicone de type CAF-1 (Figure 2-12 (c) et (d)). Les disques du plan L-LT 1 mm sont quant à eux recouverts de résine sur une face pour avoir une taille suffisante pour faciliter la prise en main et le polissage (Figure 2-12 (e) et (f)). Tous les échantillons sont ensuite polis avec un papier SiC 240 (état de surface choisi pour le projet MICOATEC en lien avec les travaux de Jaume [119]). Les échantillons ont ensuite été rincés à l'eau déminéralisée. Finalement, les échantillons sont séchés sous courant d'air pulsé.

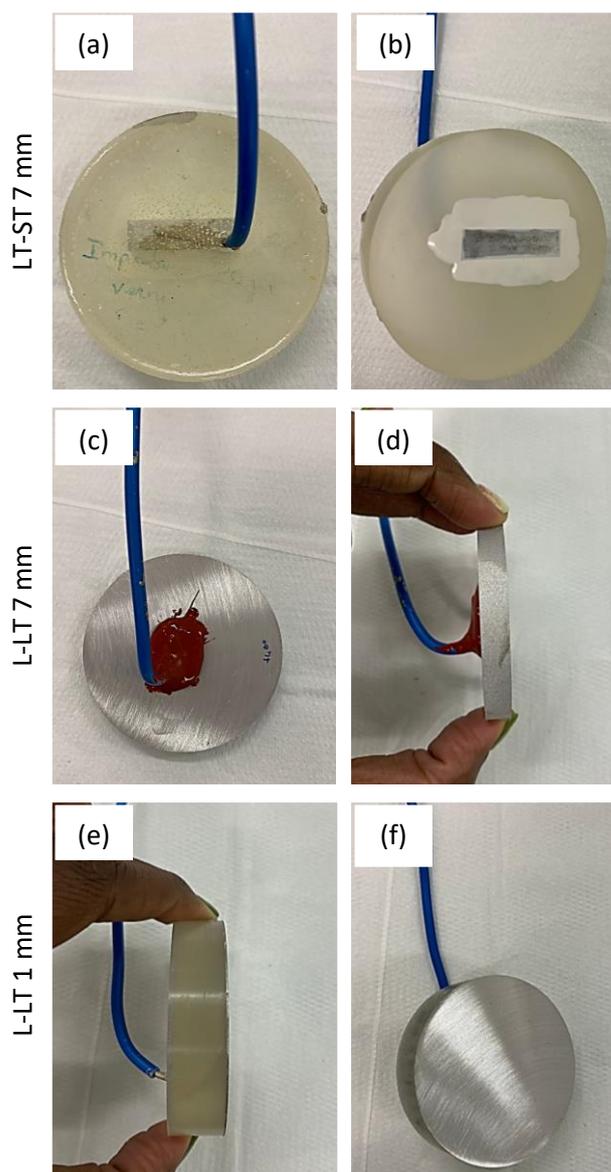


Figure 2-12 : Préparation des échantillons nus, (a) et (b) LT-ST 7 mm, (c) et (d) L-LT 7 mm, (e) et (f) L-LT 1 mm.

Pour les matériaux revêtus, différentes préparations ont été appliquées selon la forme des échantillons (disques pour les plans L-LT 1 mm et L-LT 7 mm ou rectangles pour le plan LT-ST 7 mm). Pour rappel, les 2 faces de la plaque (plan de laminage L-LT) correspondent aux côtés lumière et ombre. Cette distinction est également observée pour les plans travers de la plaque (Plan L-ST et plan LT-ST). Dans la mesure où la plaque est immergée à la verticale, le plan travers de la plaque qui est dirigé vers le haut est choisi comme le côté lumière du plan LT-ST 7 mm et le plan travers le plus en profondeur (le bas de la plaque) correspond au côté ombre de ce même plan (Figure 2-13).

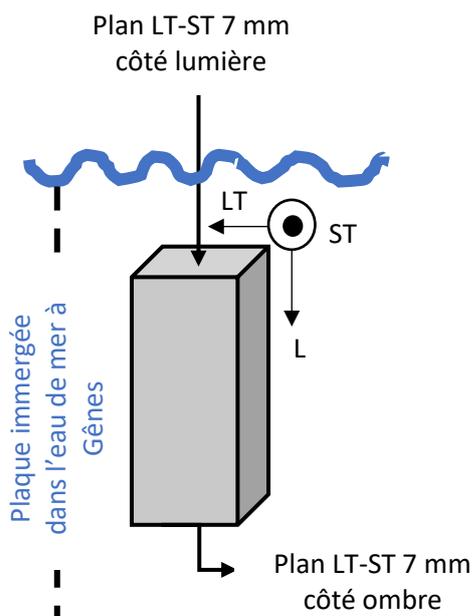


Figure 2-13 : Représentation des côtés lumière et ombre du plan LT-ST 7 mm.

Pour le plan LT-ST 7 mm, les échantillons correspondent à une section rectangulaire de 2 cm * 0,7 cm qui est enrobée dans de la résine époxy après qu'un fil de cuivre a été collé pour assurer le contact électrique (Figure 2-14 (a)) ; une attention particulière a été portée à l'étape d'enrobage pour ne pas « polluer » la surface. Les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm correspondent à des disques de 6 cm de diamètre, la surface en contact avec l'électrolyte étant de 4,5 cm de diamètre. En raison d'un nombre limité d'échantillons, et pour exploiter les 2 côtés ombre et lumière, le fil de cuivre nécessaire au contact électrique est connecté sur les bordures du disque (< 0,7 cm) de sorte à ce que les deux faces du disque puissent être étudiées (Figure 2-14 (b)).

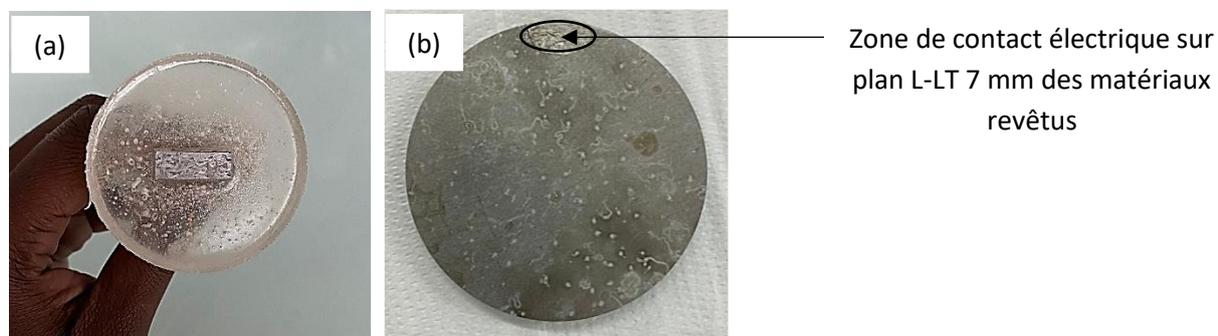


Figure 2-14 : Préparation des échantillons revêtus, (a) LT-ST 7 mm et (b) L-LT 7 mm.

2.5.2. Solution et montage

Le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium AA5083 a été étudié dans deux électrolytes : une solution NaCl 0,5M très agressive (proche de la composition en sel de l'eau de mer) et une solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M .

Pour caractériser le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium, deux montages ont été utilisés : un montage où l'échantillon est placé à la verticale (Figure 2-15 (a)) et un montage où l'échantillon est placé à l'horizontale (Figure 2-15 (b)), appelé respectivement cellule cube et cellule bécher. Dans les deux cas, il est question de montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes de polarisation potentiodynamiques, de réaliser des essais de chronopotentiométrie ainsi que des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le montage à 3 électrodes comporte une électrode de travail (alliage d'aluminium 5083), une contre-électrode de platine et une électrode de référence red rod Ag/AgCl. Néanmoins, pour faciliter la comparaison avec les données de la littérature, tous les potentiels sont reportés par rapport à l'électrode au calomel saturée ($E_{\text{red rod}} = -0,045 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Les essais réalisés avec le montage de la Figure 2-15 (a) sont effectués dans des bains non thermostatés contenant un fond d'eau (sans toutefois mouiller la surface externe de l'échantillon aux risques de l'endommager) afin de limiter le bruit pendant les essais. A contrario, les essais effectués avec le montage de la Figure 2-15 (b) ont été réalisés dans des bains thermostatés à une température contrôlée de 25 °C.

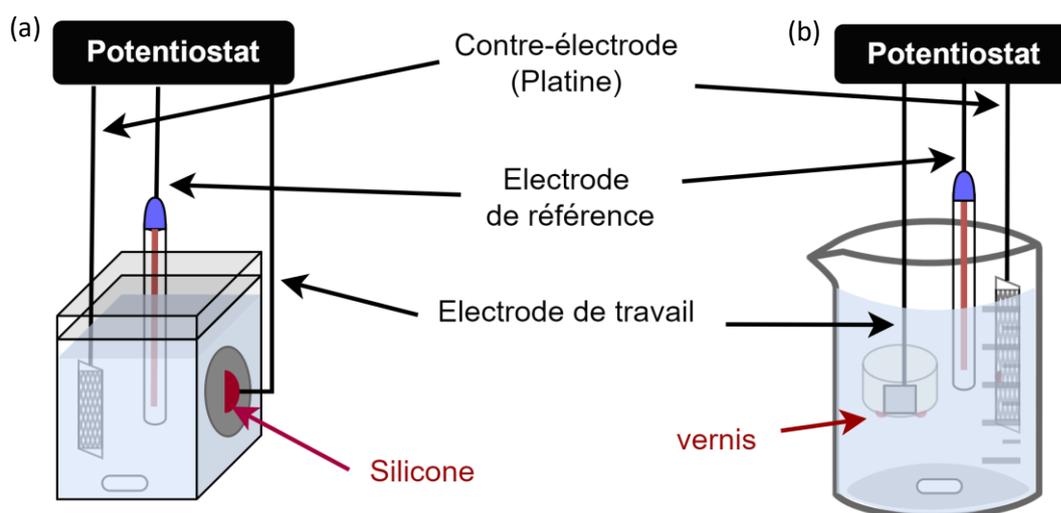


Figure 2-15 : montage à 3 électrodes utilisé pour les mesures électrochimiques : (a) cellule cube, exemple sur un échantillon L-LT 7 mm nu et (b) cellule bécher.

2.5.3. Techniques électrochimiques

Le comportement en corrosion est d'abord étudié par le suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP, Open Circuit potential) afin de fixer les paramètres, en particulier le temps de maintien à l'OCP avant les essais de polarisation et les essais d'impédance. Cette technique consiste en la mesure du potentiel de corrosion de l'électrode de travail au cours du temps d'immersion. Les mesures d'OCP ont été réalisées sur des échantillons polis au papier SiC 320 en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M ; elles ont été reproduites 2 à 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité. Elles ne seront pas détaillées davantage ci-dessous.

2.5.3.1. Courbes de polarisation

L'analyse des propriétés électrochimiques a été réalisée par des tracés de courbes de polarisation dans les deux électrolytes et dans les cellules cube et bécher. Avant tout essai, les échantillons ont été immergés à l'OCP pendant 30 min. Les courbes de polarisation ont été tracées sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique. Les branches cathodique et anodique ont été tracées séparément avec une vitesse de $0,139 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le potentiel est balayé de la valeur de l'OCP + $0,02 V_{\text{ECS}}$ jusqu'à une valeur de OCP - $1 V_{\text{ECS}}$ pour la branche cathodique, et de la valeur de l'OCP - $0,02 V_{\text{ECS}}$ jusqu'à une valeur de densité de courant de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la branche anodique. Les mesures ont été reproduites 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité. Ces courbes de polarisation permettront d'extraire les valeurs caractéristiques de E_{corr} , J_{corr} , E_{pit} , et J_{cath} qui sont respectivement le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, le potentiel d'amorçage des piqûres et la densité de courant cathodique mesurée à $E_{\text{corr}} - 120\text{mV}$.

2.5.3.2. Etude de la sensibilité à la corrosion par piqûres

Des essais de chronopotentiométrie ont aussi été réalisés en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M afin d'évaluer la résistance à la corrosion de l'alliage AA5083 H111. Pour cela, une densité de courant de $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a été appliquée pendant 10 minutes sur les échantillons nus et revêtus après 5min d'immersion dans l'électrolyte. Des courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps ont ainsi été obtenues. L'endommagement en corrosion à la fin de l'essai a été évalué par des observations MO de la surface afin de déterminer la densité de piqûres. Un microscope confocal a été utilisé pour déterminer la morphologie ainsi que la taille des piqûres. L'appareil utilisé est un microscope confocal et interférométrique de la marque Sensofar S Neox. Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel Gwyddion qui a permis l'extraction des valeurs de profondeur et de diamètre des piqûres.

L'influence du temps de maintien à l'OCP avant d'imposer la densité de courant a également été étudiée sur les échantillons nus et revêtus du plan L-LT 1 mm. Pour cela, la densité de courant de 0,1 mA/cm² a été appliquée après 24 h d'immersion dans le milieu Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M.

Enfin, une étude de l'amorçage et de la propagation des piqûres a été réalisée sur le matériau nu en traçant des cartographies EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction). Cette technique permet de déterminer la taille de grains et la nature des joints de grains ainsi que de caractériser la texture cristallographique au sein d'un matériau polycristallin. Dans notre étude, nous nous focaliserons sur les joints de grains afin d'analyser leur contribution à la propagation des piqûres. Pour cette analyse, seul le plan L-LT 7 mm du matériau nu a été considéré. Les échantillons ont été préparés suivant la gamme de polissage indiquée précédemment pour l'analyse de la taille de grains, sans aller jusqu'à la finition à l'OPS. Les analyses EBSD ont été réalisées après essai de polarisation anodique en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M. Après l'essai de polarisation anodique, une dernière étape de polissage a été réalisée. Il s'agit d'un polissage à l'OPS sur système vibrant pendant 3h afin d'éliminer les produits de corrosion mais aussi de réduire les phénomènes d'écrouissage de surface sans pour autant exacerber la corrosion autour des particules intermétalliques grossières. Les analyses EBSD ont été effectuées au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing à l'aide d'un appareil JEOL JSM 7100F équipé d'une caméra NordLys Nano EBSD sous une tension d'accélération de 20 kV et un faisceau de courant incident de 92 nA. Toutes les observations ont été effectuées avec l'aide d'Arnaud Proietti, Ingénieur de recherche au centre Castaing.

2.5.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour aller plus loin dans la compréhension du comportement électrochimique des matériaux, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les échantillons nus et immergés en eau de mer stérilisée et en eau de mer à Gênes uniquement sur le côté lumière. Les essais ont été réalisés selon le montage décrit précédemment (Figure 2-15 (a)) en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M sans agitation et dans des bains non thermostatés. Tous les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisés sur une gamme de fréquence de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 20 mV. Deux séries d'essais ont été réalisées. La première série d'essais consiste en des mesures d'impédance réalisées après 1h, 24 h, 72 h (3 jours), 168 h (7 jours) et 336 h (14 jours) d'immersion à l'OCP. La deuxième série d'essais consiste en des mesures d'impédance réalisées à différents potentiels : OCP – 100 mV, OCP, OCP + 100 mV et OCP + 200 mV en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M. Ces tracés à différents potentiels ont pour but d'identifier les phénomènes associés au domaine cathodique et au domaine anodique. Les échantillons nus sont polis au papier SiC 240 avant

chaque mesure d'impédance et, pour chaque condition, les mesures ont été répétées 2 fois pour la reproductibilité. Les résultats des mesures d'impédance ont été ensuite exploités à partir du measurement model puis simulés grâce au logiciel Simad en collaboration avec Bernard TRIBOLLET (LISE, Paris, France).

2.6. Caractérisation des surfaces sur échantillons nus par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) a été utilisée afin de caractériser la surface des échantillons obtenus dans différentes conditions. Pour cette étude, seul le plan L-LT 1 mm du matériau nu a été considéré. Les échantillons de taille 10 x 5 mm² ont été polis avec la même gamme de polissage que celle utilisée pour l'étude de la taille de grains sans aller jusqu'à l'OPS. Ces échantillons ont ensuite été immergés en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M pendant 24 h et 144 h.

Ces analyses XPS ont été menées avec un appareil Thermo Scientific Kalpha équipé d'une source monochromatique de la raie K α de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). La taille du spot éclairé par le faisceau X est d'environ 400 μ m de diamètre. Tout d'abord, un spectre général appelé « survey » a été réalisé avec une énergie de passage du détecteur d'environ 160 eV et un pas de 1 eV afin d'identifier les éléments présents et ceux à analyser. Ensuite, les spectres à haute résolution du C 1s, O 1s, Al 2p, Mg 1s et Mg 2p ont été enregistrés avec une énergie de passage du détecteur de 30 eV et un pas de 0,1 eV. Des profils en profondeur ont été réalisés par décapage ionique aux ions Ar⁺ pour les éléments C 1s, O 1s, Al 2p et Mg 2p. Une compensation de charges a été utilisée au cours des mesures pour limiter les effets de charges. Le logiciel Advantage Thermo a été utilisé afin d'analyser tous les spectres obtenus. Une ligne de base de type Shirley a systématiquement été soustraite pour chaque spectre. Le travail d'analyse des résultats a été réalisé avec l'aide de Jérôme Esvan, ingénieur de recherche (CIRIMAT, Toulouse, France).

2.7. Techniques et méthodes de caractérisations du comportement mécanique

L'influence de la formation de la couche sur les propriétés mécaniques du matériau, que la couche ait été formée en l'absence ou sous sollicitation mécanique, a été évaluée à l'aide d'essais de traction. Ces essais ont été menés à température ambiante avec une machine de traction MTS Insight ayant une capacité de 30 kN. Les données sont traitées par le logiciel TestWorks 4. L'appareil est accessorisé d'un extensomètre. Les essais de traction sont réalisés à une vitesse de déformation de 10⁻³ s⁻¹.

Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes de traction immergées à Gênes avec et sans sollicitation mécanique pendant l'immersion en eau de mer à Gênes (paragraphe 2.2) mais aussi sur des éprouvettes de traction nues (considérées comme référence). Comme mentionné dans le paragraphe 2.2.3, les éprouvettes nues ont été polies aux papiers SiC jusqu'au grade 4000.

Des essais de traction ont également été menés sur des éprouvettes ayant été immergées dans une solution NaCl 3,5% pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois. L'objectif de cette étude est de vérifier que les modifications de surface observées après l'immersion en milieu eau de mer à Gênes sont bien à attribuer à la présence des micro-organismes. Dans ce cas, la préparation de surface est la même que celle utilisée pour les éprouvettes immergées en eau de mer à Gênes, c'est-à-dire un polissage grossier au papier SiC 240.

En résumé, toutes les caractérisations et tous les essais réalisés au cours de la thèse ont été regroupés dans le tableau suivant.

L-LT 1 mm	Plaques	Nu	Immersion en eau de mer de Gênes (lumière/ombre) : 15 jours, 1 mois et 2 mois	Microstructure, XPS	Polarisation, SIE, chronopotentiométrie	
			Immersion en eau de mer stérilisée : 1 mois			Cartographie MEB, GDOES, épaisseur de couche
			Immersion en eau de mer de Gênes : 15 jours, 1 mois et 2 mois			GDOES, épaisseur de couche
L-LT 1 mm	Epruvettes de traction	Nu	Simple immersion (IS)	Épaisseur de couche	Traction + Observation MEB de faciès de rupture	
			Immersion sous solicitation mécanique (ISM)			
			Immersion dans 3,5% NaCl : 15 jours, 1 mois et 2 mois			
L-LT 7 mm	Plaques	Nu	Immersion en eau de mer de Gênes (lumière/ombre) : 15 jours, 1 mois et 2 mois	Microstructure, EBSD	Polarisation, SIE, chronopotentiométrie	
			Immersion en eau de mer de Gênes : 15 jours, 1 mois et 2 mois			Cartographie MEB, GDOES, épaisseur de couche
			Immersion en eau de mer de Gênes : 15 jours, 1 mois et 2 mois			Épaisseur de couche
L-LT 7 mm	Epruvettes de traction	Nu	Simple immersion (IS)	Épaisseur de couche	Traction + Observation MEB de faciès de rupture	
			Immersion sous solicitation mécanique (ISM)			
			Immersion dans 3,5% NaCl : 15 jours, 1 mois et 2 mois			
L-LT 7 mm	Plaques	Nu	Immersion en eau de mer de Gênes (lumière/ombre) : 15 jours, 1 mois et 2 mois	Microstructure	Polarisation, SIE, chronopotentiométrie	
			Immersion en eau de mer de Gênes : 15 jours, 1 mois et 2 mois			Cartographie MEB, épaisseur de couche

**Chapitre 3 : Microstructure et
comportement en corrosion de l'alliage
d'aluminium 5083**

Chapitre 3 : Microstructure et comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 5083

L'objectif de ce chapitre est de comprendre comment la microstructure de l'alliage influence le comportement en corrosion de ce dernier. Dans un premier temps, la microstructure des différents échantillons sera étudiée. Les similitudes et différences de microstructure observées permettront ensuite d'expliquer le comportement mécanique puis le comportement en corrosion des différents échantillons.

3.1. Microstructure et propriétés mécaniques

3.1.1. Taille et morphologie des grains

La Figure 3-1 montre des images de microscopie optique de la morphologie des grains après attaque chimique pour différents échantillons d'alliage AA5083 H111 issus des tôles de 1 et 7 mm d'épaisseur : il s'agit des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm (en surface et au cœur de la tôle). Des microstructures similaires ont été observées pour les plans de laminage (L-LT) des échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm : on observe ainsi une microstructure recristallisée avec des grains équiaxes de $28 \pm 2 \mu\text{m}$ et $31 \pm 1 \mu\text{m}$ de diamètre pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm, respectivement (Figure 3-1 (a) et (b)). Pour les échantillons LT-ST 7 mm, l'analyse a été effectuée à la fois en surface (près du plan L-LT) et au cœur de la tôle. Les résultats montrent un gradient de microstructure dans la direction ST lié au procédé de laminage. Près de la surface de la tôle (Figure 3-1 (c)), une microstructure recristallisée, semblable à celle de l'échantillon L-LT 7 mm, avec des grains de $29 \pm 6 \mu\text{m}$, a été observée, alors que, dans le cœur de la tôle, la microstructure est caractérisée par des grains allongés dans la direction LT avec une longueur moyenne de $35 \pm 13 \mu\text{m}$ (Figure 3-1 (d)). Panagopoulos et al. [121] ont observé ces hétérogénéités dans la taille de grains pour un alliage d'aluminium 5083, et ont montré une légère diminution de la taille des grains lorsque le taux de laminage de la plaque (épaisseur initiale de 3 mm) a été augmenté de 7 % à 15 %, conduisant à une épaisseur finale de 2,8 mm et 2,5 mm, respectivement. She et al. [13] ont également observé des différences microstructurales dans le plan LT-ST d'une plaque de 105 mm d'épaisseur d'un alliage d'aluminium 5083 lorsqu'ils ont effectué des mesures de la taille de grains à une distance comprise entre 20 et 30 mm de la surface (plan L-LT).

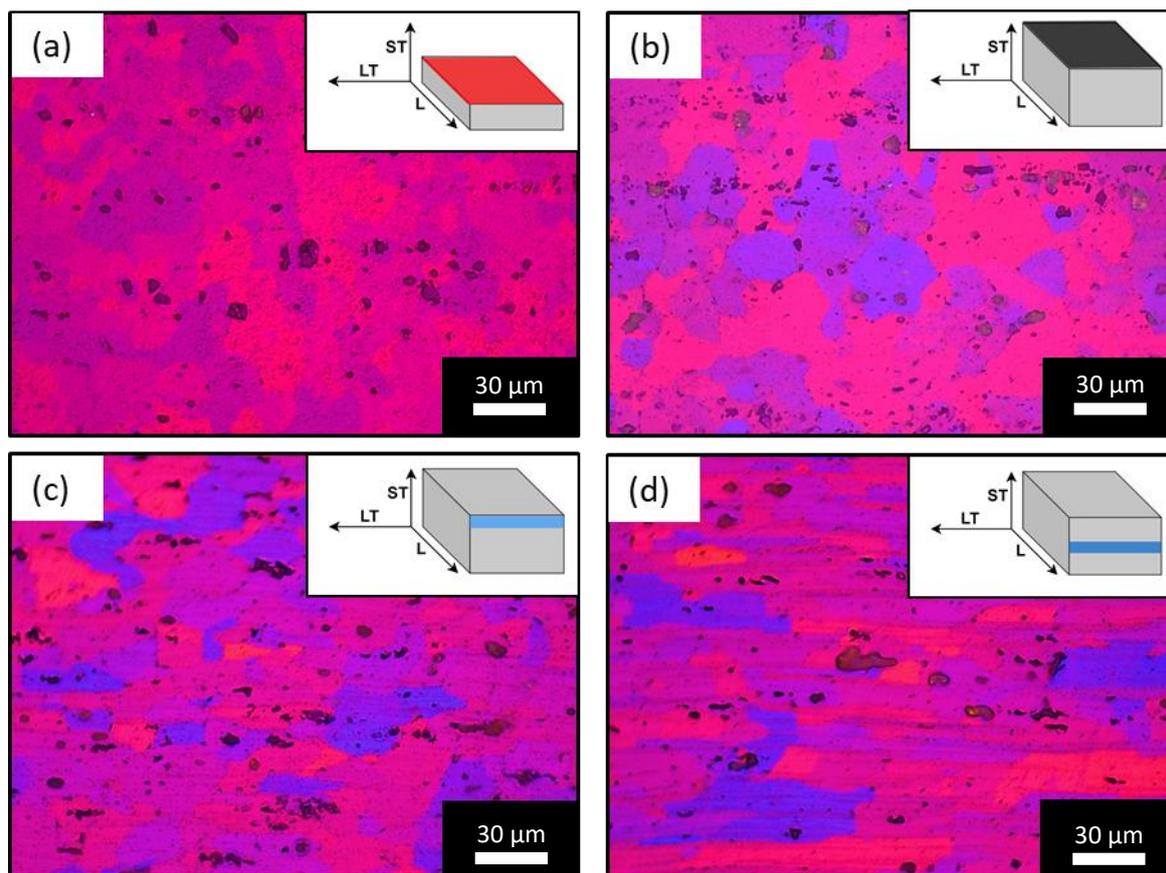


Figure 3-1 : Images obtenues en microscopie optique de la morphologie des grains révélée par attaque chimique des échantillons nus : (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm, (c) LT-ST surface 7 mm, et (d) LT-ST cœur 7 mm.

3.1.2. Etat de précipitation

Tout d'abord, les particules intermétalliques grossières présentes dans les différents échantillons de l'alliage AA5083 H111 ont été observées par microscope optique (Figure 3-2). Deux types de particules ont été observés sur la surface : elles se différencient par leur couleur sous l'objectif du microscope, certaines apparaissant de couleur noire et d'autres en gris clair. Des analyses EDS ont été réalisées afin d'identifier ces particules : les particules noires ont été identifiées comme des particules riches en magnésium, contenant également du Si, et les particules gris clair ont été identifiées comme des particules riches en Fe, correspondant à des phases Al-Fe-Mn. La composition de ces particules est en accord avec celle observée pour le même alliage par divers autres auteurs [6,7] qui ont reporté que ces phases sont probablement $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et Mg_2Si .

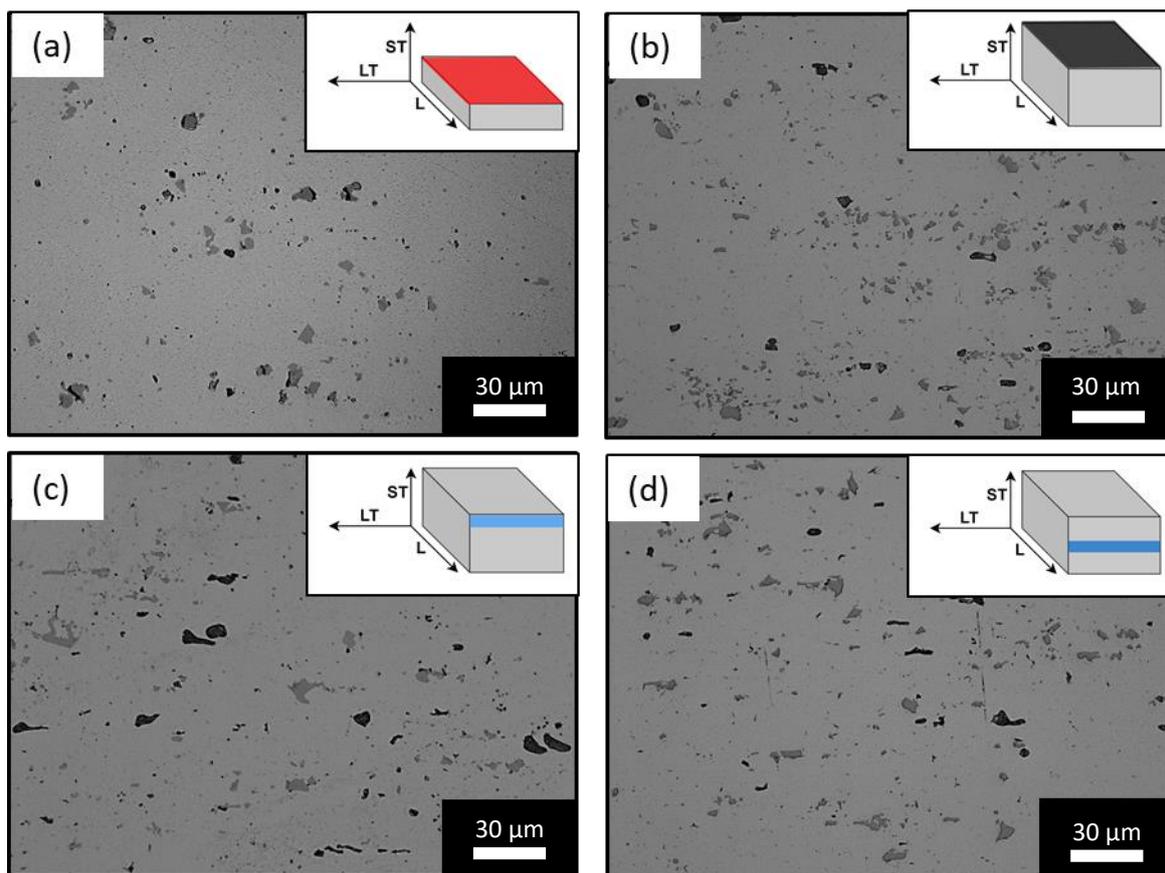


Figure 3-2 : Images obtenues en microscopie optique des échantillons nus : (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm, (c) LT-ST surface 7 mm, et (d) LT-ST cœur 7 mm.

La fraction surfacique couverte par les particules intermétalliques grossières (IMCs) a également été déterminée (Figure 3-3). Pour tous les échantillons, les particules Al-Fe-Mn se sont avérées plus nombreuses que les particules riches en magnésium. De plus, quelles que soient les particules, une fraction surfacique de particules plus élevée a été déterminée pour la plaque de 7 mm par rapport à la plaque de 1 mm, ce qui est en accord avec la composition chimique des deux plaques. Concernant la plaque de 7 mm, des différences ont été observées en fonction du plan, avec plus de particules dans le plan LT-ST par rapport au plan de laminage (L-LT).

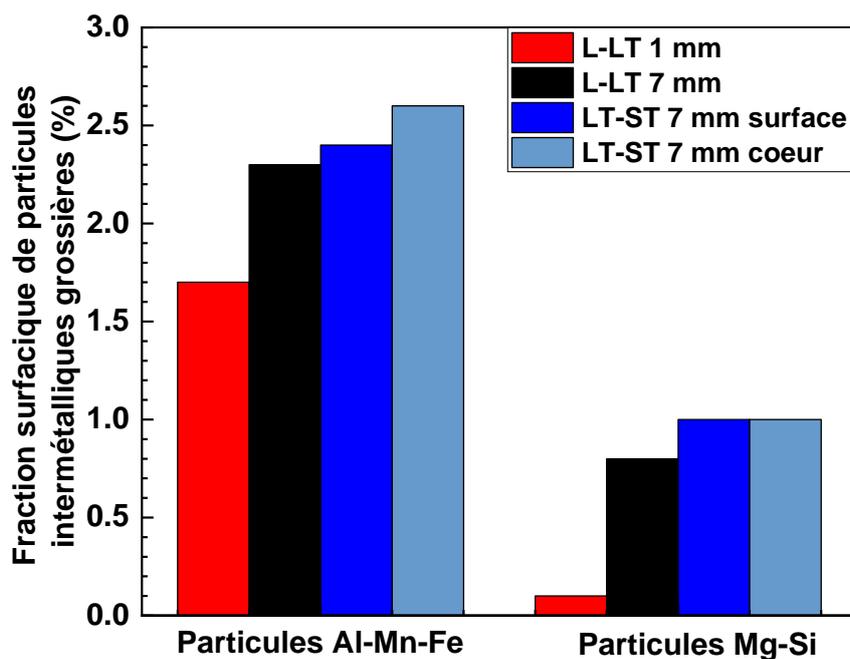


Figure 3-3 : Fraction surfacique occupée par les IMCs pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm, LT-ST 7 mm en surface et LT-ST 7 mm au cœur.

De plus, comme mentionné dans le chapitre 1, les particules intermétalliques grossières riches en fer ne sont pas les seules responsables de l'endommagement en corrosion des alliages Al-Mg. En effet, les précipités β - Al_3Mg_2 jouent également un rôle dans les processus de corrosion lorsqu'ils sont présents au sein de l'alliage Al-Mg. Dans ce contexte, des observations MET ont été réalisées afin de vérifier la présence ou l'absence de ces précipités dans l'alliage 5083 H111. Dans cette étude, seule la précipitation aux joints de grains a été analysée. Les observations ont permis de mettre en évidence la présence de précipités aux joints de grains sur les échantillons L-LT 1 mm et LT-ST 7 mm (Figure 3-4 (a) et (c)). Aucun précipité n'a été observé sur l'échantillon L-LT 7 mm (Figure 3-4 (b)), sachant bien entendu qu'il est issu de la même tôle que l'échantillon LT-ST 7 mm (Figure 3-4 (c)). Ces précipités observés sont riches en magnésium et en aluminium, et leur stœchiométrie correspond à celle du précipité β . Notons que la précipitation observée aux joints de grains est discontinue, et que, sur l'ensemble des zones analysées, très peu de zones ont présenté cette précipitation aux joints de grains. Ce faible taux de précipitation de la phase β est cohérent avec le fait que l'on ait observé des précipités sur le plan LT-ST de la tôle de 7 mm, alors que cela n'a pas été le cas sur le plan L-LT : il s'agit ici d'un problème d'échantillonnage, le volume observé n'étant pas suffisamment important compte-tenu de la faible quantité de phase β . On notera d'ailleurs que des observations MEB de l'échantillon L-LT 7 mm après immersion dans 3 M de NaCl pendant 8 h (Figure 3-4 (d)) ont mis en évidence la présence

de la corrosion intergranulaire que l'on sait, comme mentionné dans le chapitre 1, être la conséquence de la présence des précipités β aux joints de grains.

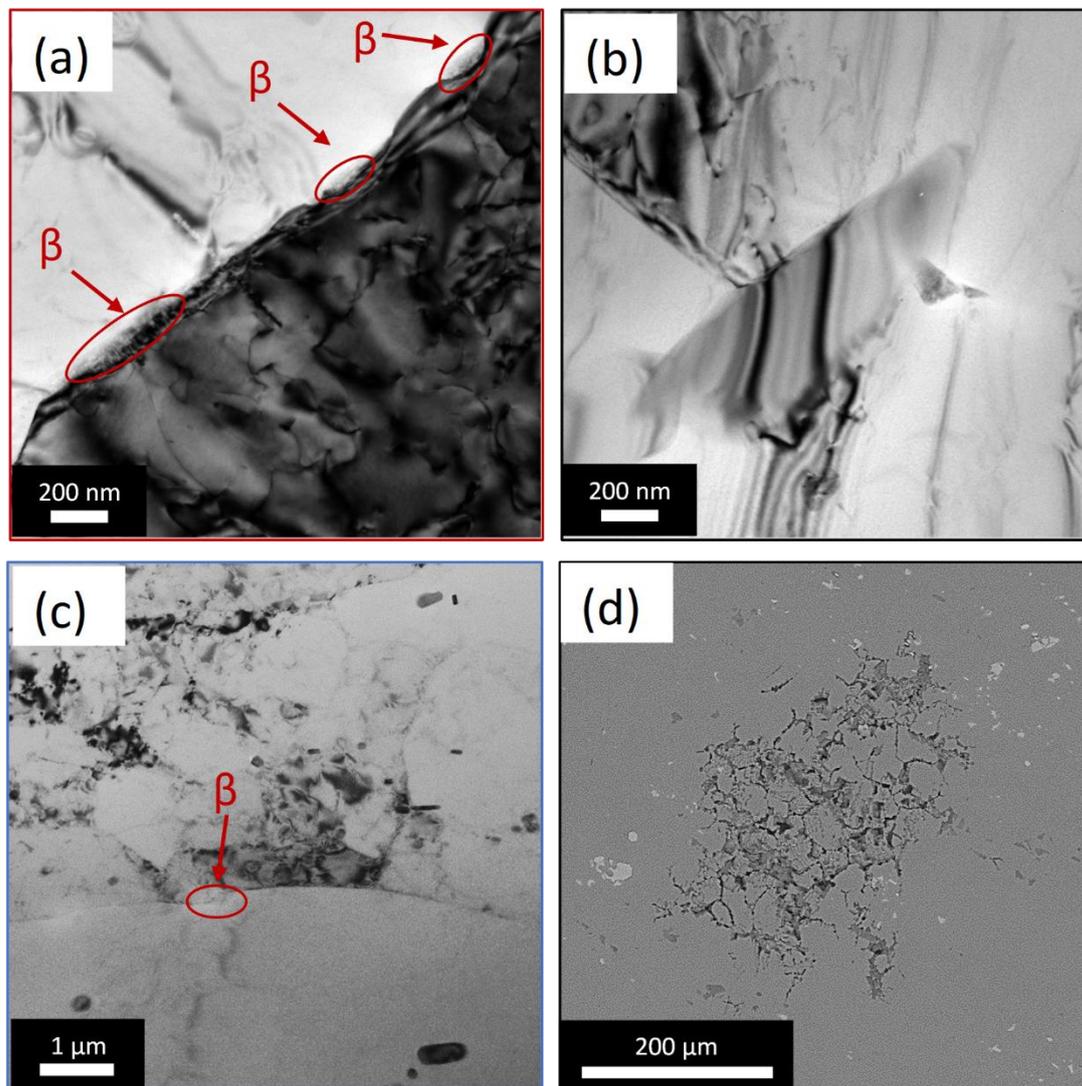


Figure 3-4 : Observations MET de la précipitation aux joints de grains dans les échantillons (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm et (c) LT-ST 7 mm. (d) Observation MEB d'un échantillon L-LT 7 mm après immersion dans une solution 3 M de NaCl pendant 8 h.

Les résultats ont ainsi montré des différences de microstructure entre les plaques de 1 mm et de 7 mm, et des différences entre les différents plans de la plaque de 7 mm. Il convient donc de déterminer si ces différences peuvent exercer une influence significative sur le comportement mécanique et le comportement en corrosion des différents échantillons.

3.1.3. Propriétés mécaniques

Afin de caractériser le comportement mécanique de l'alliage 5083 H111, des essais de traction à l'air à 10^{-3} s^{-1} ont été réalisés. La Figure 3-5 montre les courbes de contrainte-déformation pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm.

Tout d'abord, pour la plaque de 1 mm, les courbes obtenues présentent un phénomène de Lüders suivi de l'effet PLC, ces phénomènes ayant été décrits dans la partie bibliographique. A contrario, les courbes obtenues pour la plaque de 7 mm ne présentent que des instabilités de type PLC. Quel que soit l'échantillon, deux types de bande caractéristiques de l'effet PLC sont rencontrés lors de l'essai de traction : les bandes de type B succèdent à celles de type A. Cependant, le début d'apparition de l'effet PLC diffère entre les deux échantillons. Ces différences pourraient être dues à la teneur en magnésium différente dans les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm (4,35 %m pour 1 mm et 4,7 %m pour 7 mm). En effet, des travaux réalisés par Bouabdallah [122] ont permis de mettre en évidence l'influence de la teneur en magnésium sur les instabilités de type PLC dans les différents types d'alliages Al-Mg : Al-3,2%Mg, Al-2%Mg et Al-1%Mg-0,6%Mn. Ces auteurs ont montré que la teneur en magnésium a un effet sur l'amplitude des stries de contrainte de l'effet PLC mais aussi sur leur début d'apparition.

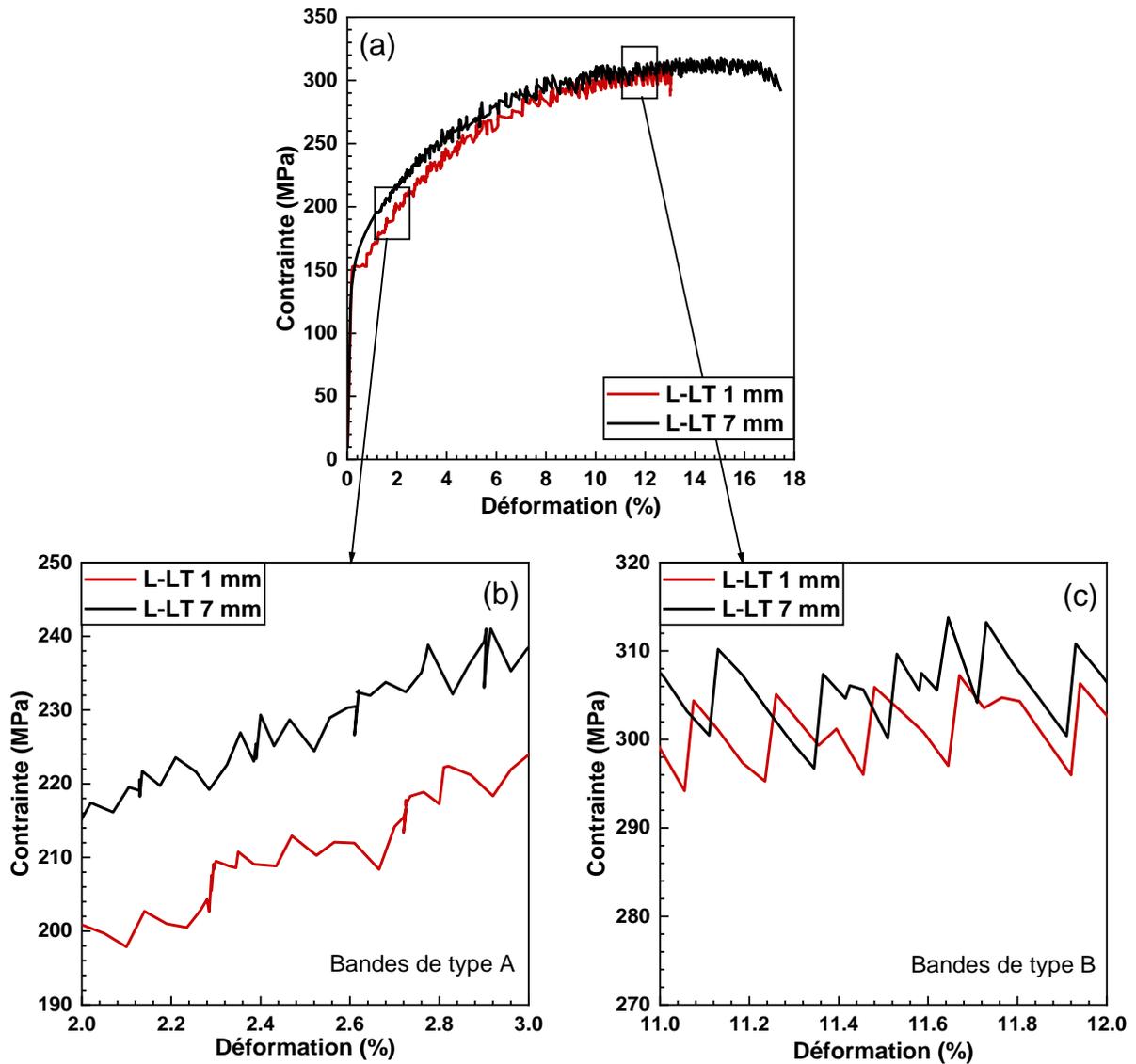


Figure 3-5 : (a) Courbes de contrainte/déformation des échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm (b) et (c) zoom sur les courbes de contrainte/déformation.

Les valeurs de limite d'élasticité $R_{e0,2}$, de résistance maximale R_m et d'allongement à la rupture A obtenues sur les courbes de traction sont reportées dans le Tableau 3-1. L'échantillon L-LT 7 mm présente des valeurs de limite d'élasticité, de résistance maximale à la traction et d'allongement à la rupture plus importantes que l'échantillon L-LT 1 mm. Ceci peut être attribué d'une part aux différences de composition chimique entre les deux tôles, et d'autre part aux différences de taille de grains et d'état de précipitation.

Tableau 3-1 : Valeurs des paramètres caractéristiques du comportement mécanique extraites des courbes de traction.

	$R_{e0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
L-LT 1 mm	148 ± 5	300 ± 5	$12,5 \pm 1,3$
L-LT 7 mm	169 ± 12	316 ± 2	$17,0 \pm 1,0$

La Figure 3-6 présente les faciès de rupture des échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm obtenus à l'issue des essais de traction. Aucune différence notable n'a été mise en évidence au niveau des modes de rupture des échantillons. L'alliage AA5083 présente un mode de rupture ductile, ce qui est typique des alliages d'aluminium. Une forte densité de cupules semble être observée pour l'échantillon L-LT 7 mm (Figure 3-6 (d)), en accord avec une fraction surfacique des IMCs plus grande pour l'échantillon L-LT 7 mm par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm (Figure 3-6 (c)).

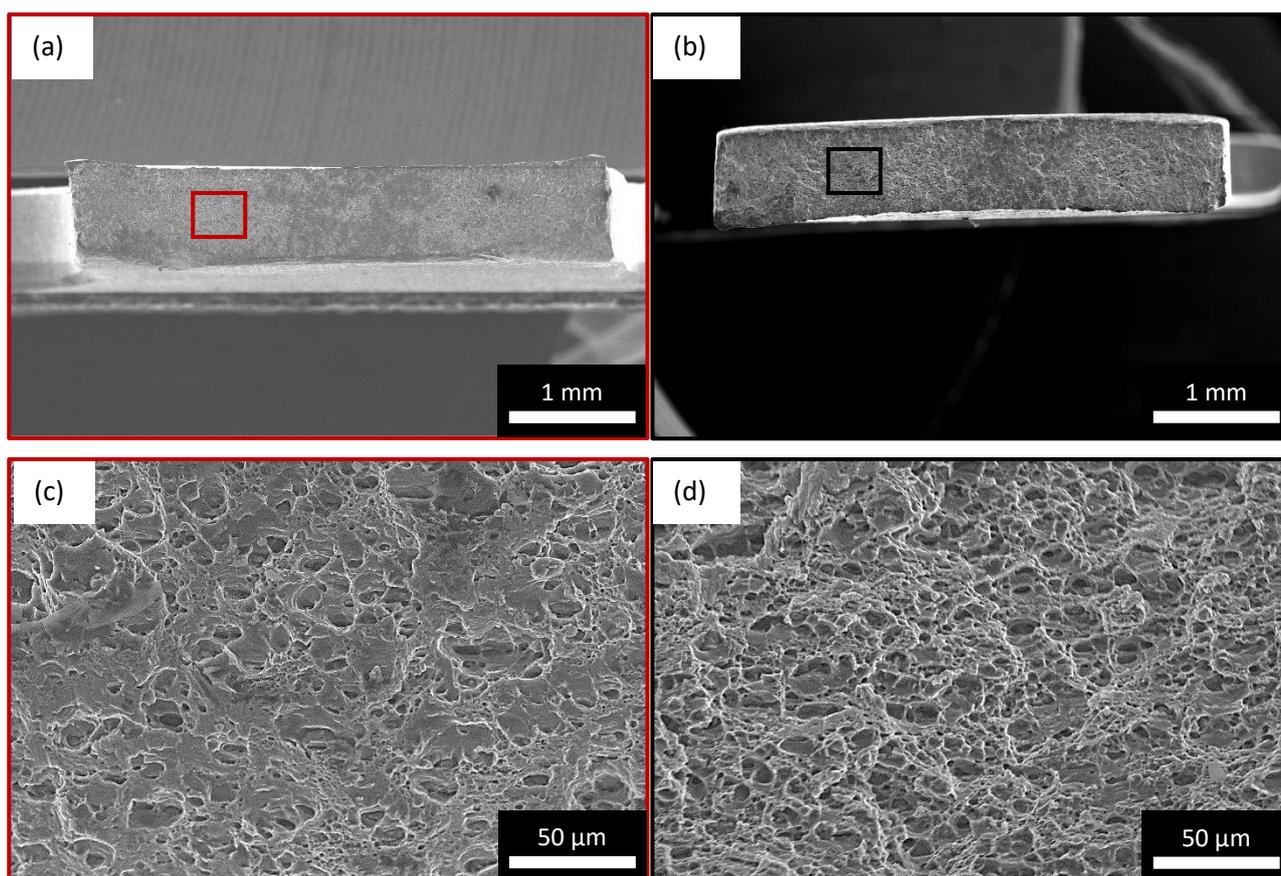


Figure 3-6 : Faciès de rupture des échantillons L-LT 1 mm (a) et (c) et des échantillons L-LT 7 mm (b) et (d).

3.2. Influence de la microstructure sur le comportement en corrosion

3.2.1. Etude préliminaire

En premier lieu, des mesures de potentiel en circuit ouvert (OCP) et des tracés de courbes de polarisation ont été réalisés sur des échantillons d'alliage AA5083 H111 de section rectangulaire de 2 cm² pour les plans de laminage L-LT 7 mm et L-LT 1 mm, et 1 cm² pour le plan travers LT-ST 7 mm. Ces essais ont été réalisés dans un b cher placé dans un bain thermostaté à une température contr l e de 25  C.

Les courbes d'OCP ont été trac es pendant 62h d'immersion dans la solution Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M sur des échantillons polis au papier SiC 320. Elles sont repr sent es sur la Figure 3-7. Deux comportements ont été observés selon que l'on considère un plan de laminage (L-LT 1 mm et L-LT 7 mm) ou un plan travers (LT-ST 7 mm). Pour les plans de laminage, une augmentation de l'OCP est observ e pendant les premières heures d'immersion, suivie d'une baisse de l'OCP sans que l'on n'atteigne une stabilisation sur les 62 h d'enregistrement. Pour le plan travers, l'augmentation de l'OCP est très rapidement suivie par une diminution de ce dernier ; puis la valeur de l'OCP r -augmente jusqu'à se stabiliser après 20 h d'immersion. Les résultats suggèrent une réactivité différente entre le plan LT-ST 7 mm et les plans L-LT 1 mm et L-LT 7 mm.

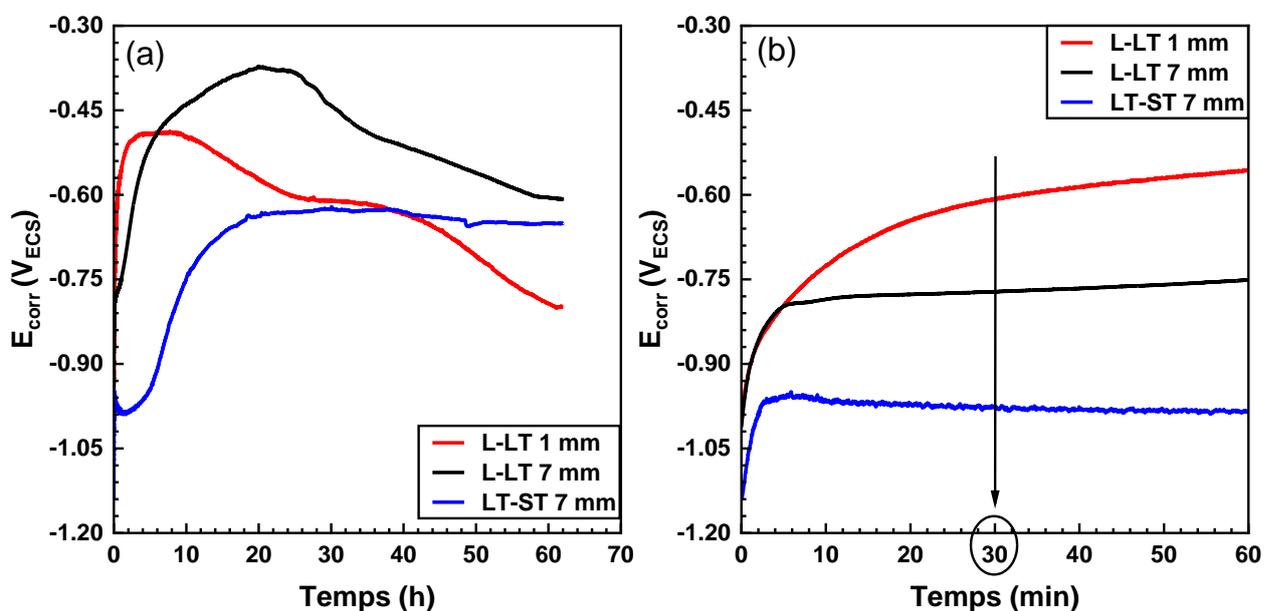


Figure 3-7: (a) Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et (b) zoom sur le début de courbe montr e en a).

Les variations d'OCP enregistrées précédemment (Figure 3-7 (b)) ont montré qu'une durée de 30 min était suffisante pour atteindre un état que l'on qualifiera de pseudo stationnaire. Par conséquent, les courbes de polarisation ont été tracées, pour tous les échantillons, après 30 min d'immersion à l'OCP dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M (Figure 3-8 (a) et (b)) et la solution NaCl $0,5\text{M}$ très agressive (Figure 3-8 (c) et (d)). Les branches anodiques et cathodiques ont été tracées séparément. Dans le milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M (Figure 3-8 (a) et (b)), les courbes de polarisation cathodique ont une forme similaire pour tous les échantillons ; elles sont caractérisées par un plateau de densité de courant assez bien marqué correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Les courbes de polarisation anodique sont composées d'un plateau de passivité suivi d'une soudaine augmentation de la densité de courant, a priori caractéristique de la formation de piqûres, ce qui sera vérifié par la suite via l'observation des surfaces après essais. Les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} ont été relevées sur les branches cathodiques, et sont égales à $-0,54 \pm 0,03 V_{\text{ECS}}$, $-0,6 \pm 0,07 V_{\text{ECS}}$ et $-0,49 \pm 0,02 V_{\text{ECS}}$ pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm, respectivement. Pour tous les échantillons, les tracés des courbes de polarisation ont été répétés trois fois au minimum, et une absence de répétabilité a été observée. Ceci s'explique par la durée courte de maintien à l'OCP avant le balayage en potentiel, mais aussi certainement par la taille des échantillons choisie (2 cm^2 pour les plans de laminage L-LT 7 mm et L-LT 1 mm et 1 cm^2 pour le plan travers LT-ST 7 mm) comparativement à la distribution des particules intermétalliques grossières au sein de l'alliage. En effet, la Figure 3-9 montre un exemple de distribution de particules intermétalliques non homogène sur l'échantillon L-LT 7 mm. Cette distribution hétérogène des particules a été citée comme cause de la dispersion des valeurs de E_{corr} sur un alliage d'aluminium 5083 [123]. Les auteurs ont mis en évidence le lien entre la taille de la surface analysée (1 cm^2 , $13,2 \text{ cm}^2$ et $25,5 \text{ cm}^2$), la distribution des IMCs et la dispersion des valeurs de E_{corr} en montrant que plus la surface exposée est petite, plus la dispersion des valeurs de E_{corr} est grande.

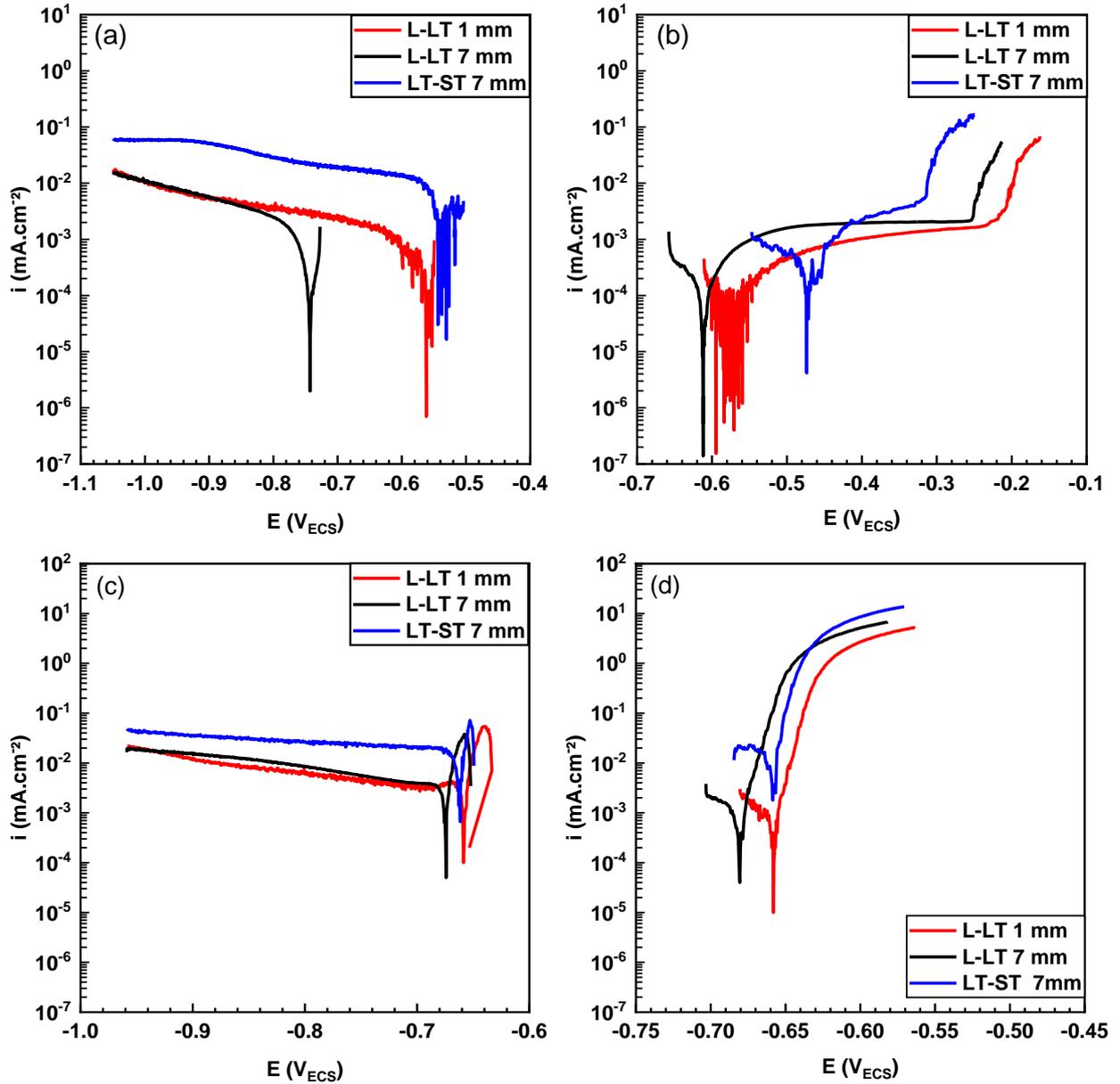


Figure 3-8 : Courbes intensité-potentiel tracées dans une solution de NaCl 10⁻³ M + Na₂SO₄ 10⁻¹ M (a) et (b) et une solution de NaCl 0,5M (c) et (d) pour des échantillons nus L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm.

Dans le milieu NaCl 0,5 M (Figure 3-8 (c) et (d)), les courbes de polarisation cathodique (Figure 3-8 (c)) sont similaires à celles obtenues dans le milieu Na₂SO₄ 10⁻¹M + NaCl 10⁻³M. En revanche, les courbes de polarisation anodique (Figure 3-8 (d)) sont caractérisées par une augmentation rapide de la densité de courant après le potentiel de corrosion mettant en évidence une sensibilité de l'alliage à la corrosion localisée dès son potentiel de corrosion. Les résultats ne permettent pas de mettre en évidence des différences de comportement en corrosion entre les échantillons, le milieu NaCl étant trop agressif.

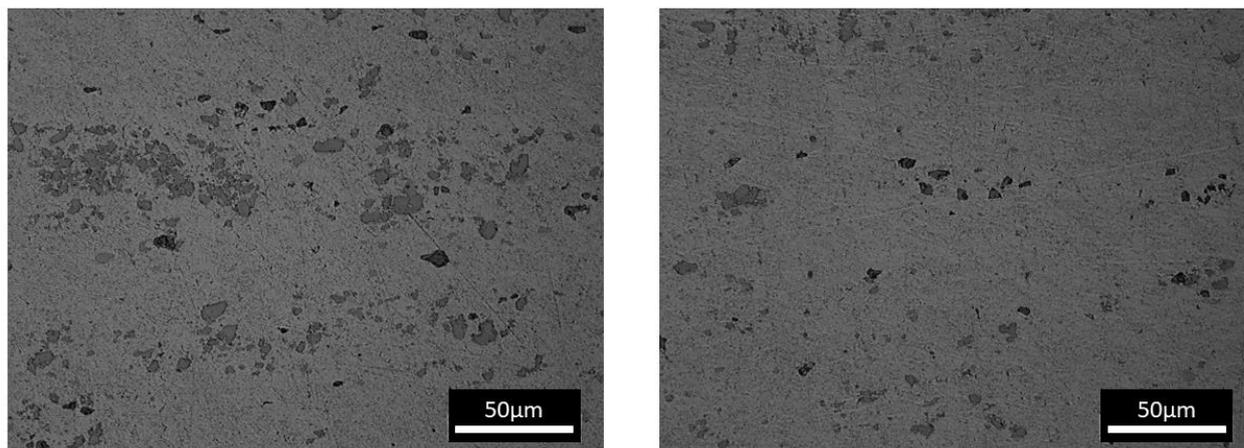


Figure 3-9 : Images obtenues en microscopie optique de la distribution des IMCs sur deux zones d'un échantillon L-LT 7 mm.

À la vue de cette première étude, seul le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ sera étudié. Des disques de diamètre 6 cm pour les plans de laminage L-LT 7 mm et L-LT 1 mm, et des sections rectangulaires de 2 cm * 0,7 cm pour le plan travers LT-ST 7 mm seront utilisés dans la suite des travaux afin de réduire les effets de taille, donc de distribution des IMCs, sur la réponse en corrosion du matériau.

3.2.2. Première approche du comportement en corrosion de l'alliage AA5083 H111 par le tracé de courbes de polarisation

Les courbes intensité-potentiel tracées dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ sur des disques de diamètre 6 cm pour les plans de laminage L-LT 7 mm et L-LT 1 mm, et des sections rectangulaires de 2 cm * 0.7 cm pour le plan travers LT-ST 7 mm sont présentées dans la Figure 3-10. Pour tous les échantillons, les courbes de polarisation cathodique présentent une forme globalement similaire ; la principale réaction cathodique, du moins pour les potentiels compris entre le potentiel de corrosion E_{corr} et $E_{\text{corr}} - 200 \text{ mV}$, correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Les courbes de polarisation anodique montrent un plateau de passivité suivi d'une forte augmentation des densités de courant anodique. Ceci reflète une cinétique de corrosion contrôlée par les propriétés du film passif. Cependant, étant donné que le courant mesuré dans la région passive est très dépendant de la vitesse de balayage et qu'il ne s'approchera du courant de corrosion réel que pour une vitesse de balayage infiniment lente, la densité de courant de corrosion, i_{corr} , a été calculée en extrapolant les courants cathodiques sur la base d'une cinétique de Tafel (Tableau 3-2).

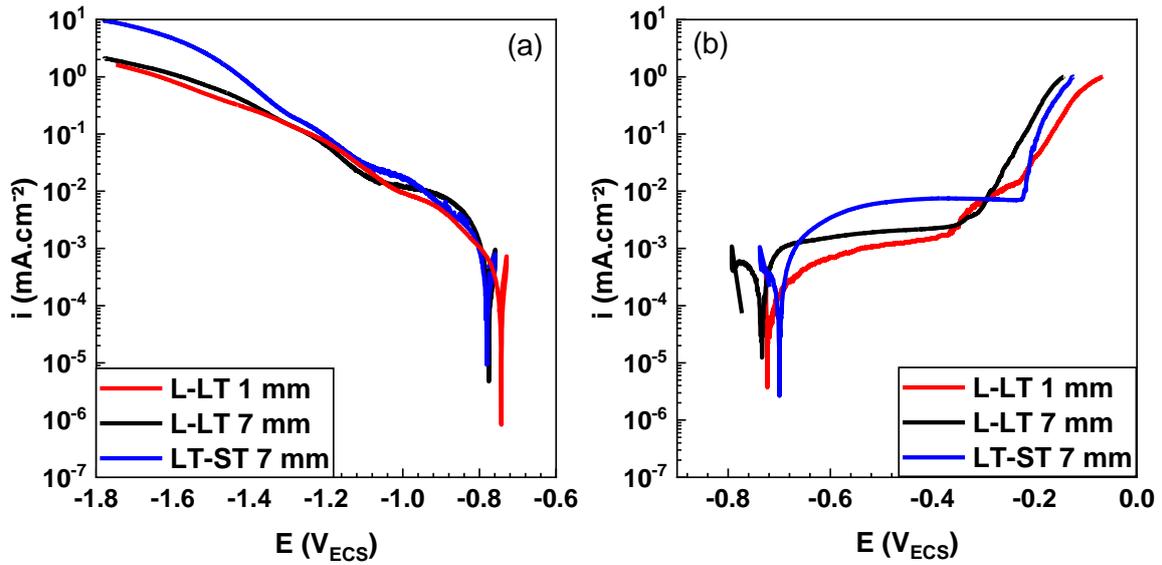


Figure 3-10 : Courbes intensité-potential tracées dans une solution de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ pour des échantillons nus L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm.

Les observations en microscopie optique réalisées après les tests de polarisation potentiodynamique dans le domaine cathodique (Figure 3-11 (a), (b) et (c)) ont montré des phénomènes de dissolution autour des IMCs Al-Fe-Mn dus à la réduction de l'oxygène sur ces sites, en accord avec la littérature montrant que les réactions cathodiques ont lieu préférentiellement sur les particules qui sont plus nobles que la matrice environnante [62,64,124]. Après les tests de polarisation dans le domaine anodique, de nombreuses piqûres ont été observées sur la surface de l'échantillon, ce qui prouve que la rupture de passivité est liée à la corrosion par piqûres (Figure 3-11 (d), (e) et (f)). Par conséquent, le potentiel de rupture observé dans le domaine anodique correspond au potentiel d'amorçage de piqûre noté E_{pit} , et la largeur du plateau de passivité, notée ΔE où $\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$, est représentative de la résistance à la corrosion par piqûres de l'échantillon. En raison du comportement cathodique des particules d'Al-Fe-Mn par rapport à la matrice, celles-ci sont des sites préférentiels d'amorçage de piqûres avec, comme dit précédemment, une dissolution de la matrice environnante.

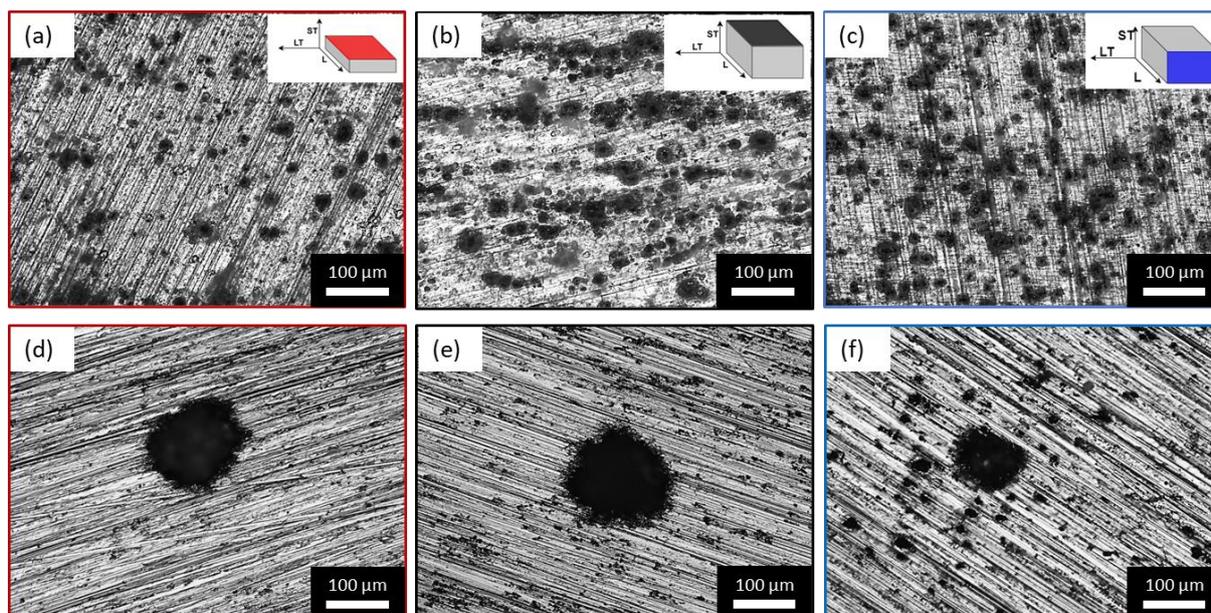


Figure 3-11 : Images obtenues en microscopie optique de la surface des échantillons L-LT 1 mm (a) et (d), L-LT 7 mm (b) et (e), LT-ST 7 mm (c) et (f) après les tests de polarisation cathodique (a), (b) et (c) et anodique (d), (e) et (f).

Les valeurs caractéristiques de i_{corr} , i_{cath} , E_{corr} et ΔE sont reportées dans le Tableau 3-2 avec les incertitudes. On notera ici une assez bonne répétabilité en lien avec l'utilisation d'électrodes de plus grande surface. Pour tous les échantillons, les valeurs de E_{corr} sont similaires et varient entre -0,75 et -0,79 V_{SCE} . Les valeurs de i_{cath} correspondent aux densités de courant cathodique mesurées à un potentiel égal à $E_{corr} - 120$ mV. Des valeurs de i_{cath} plus élevées ont été mesurées pour les échantillons L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm. Ceci est en accord avec la fraction surfacique des particules Al-Fe-Mn plus élevée dans les échantillons de 7 mm par rapport à l'échantillon de 1 mm (Figure 3-3). De plus, malgré l'écart type important observé, les valeurs de i_{corr} sont significativement plus élevées pour les échantillons de 7 mm par rapport à l'échantillon de 1 mm, ce qui est également en accord avec la densité plus élevée des IMCs dans les échantillons de 7 mm (Figure 3-3), ces particules favorisant la déstabilisation du film passif. De manière surprenante, cela n'a pas conduit à une variation significative de E_{pit} , et donc des valeurs ΔE . Néanmoins, si l'on considère les valeurs de i_{corr} , on peut conclure que les échantillons de 7 mm ont une résistance à la corrosion inférieure à celle de l'échantillon de 1 mm, ce qui est corrélé à une fraction surfacique des particules intermétalliques grossières plus élevée pour les échantillons de 7 mm.

Tableau 3-2 : Valeurs des paramètres caractéristiques du comportement en corrosion extraites des courbes de polarisation.

	E_{corr} (V _{ECS})	$\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$ (V)	i_{corr} (mA/cm ²)	i_{cath} (mA/cm ²)
L-LT 1 mm	-0,75 ± 0,01	0,38 ± 0,06	$7 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$
L-LT 7 mm	-0,79 ± 0,00	0,41 ± 0,05	$3,2 \cdot 10^{-3} \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3} \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$
LT-ST 7 mm	-0,76 ± 0,05	0,47 ± 0,01	$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$

3.2.3. Apport de l'impédance et étude des films passifs

3.2.3.1. Analyse qualitative des diagrammes d'impédance

La Figure 3-12 montre les diagrammes d'impédance tracés en représentation de Nyquist pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après différents temps d'immersion à E_{corr} dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. Pour les échantillons L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm, indépendamment des temps d'immersion, tous les diagrammes sont caractérisés par trois boucles capacitives. Pour l'échantillon L-LT 1 mm, trois boucles capacitives ont été observées après 24 h d'immersion à E_{corr} , alors que seules deux boucles capacitives ont pu être distinguées dans la gamme de fréquences analysée lorsque le temps d'immersion a augmenté. Cela est lié à une augmentation significative de la taille des boucles aux fréquences élevées et moyennes. Il est intéressant de noter que la taille des boucles capacitives, en particulier celle à hautes fréquences, est significativement plus grande pour l'échantillon L-LT 1 mm que pour les échantillons L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm, quels que soient les temps d'immersion, alors que la taille des boucles capacitives est assez similaire pour les deux échantillons de 7 mm. Cette observation préliminaire a suggéré que la résistance à la corrosion de l'échantillon L-LT 1 mm dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ est plus élevée que celle des échantillons L-LT 7 mm, en accord avec nos résultats précédents déduits de l'analyse des courbes de polarisation potentiodynamique. L'amélioration de la résistance à la corrosion de l'échantillon L-LT 1 mm est attribuée à une plus faible quantité d'IMCs riches en Fe et Mg par rapport aux échantillons de 7 mm, en accord avec les données de la littérature montrant que ces IMCs déstabilisent le film passif [62,64,124–126].

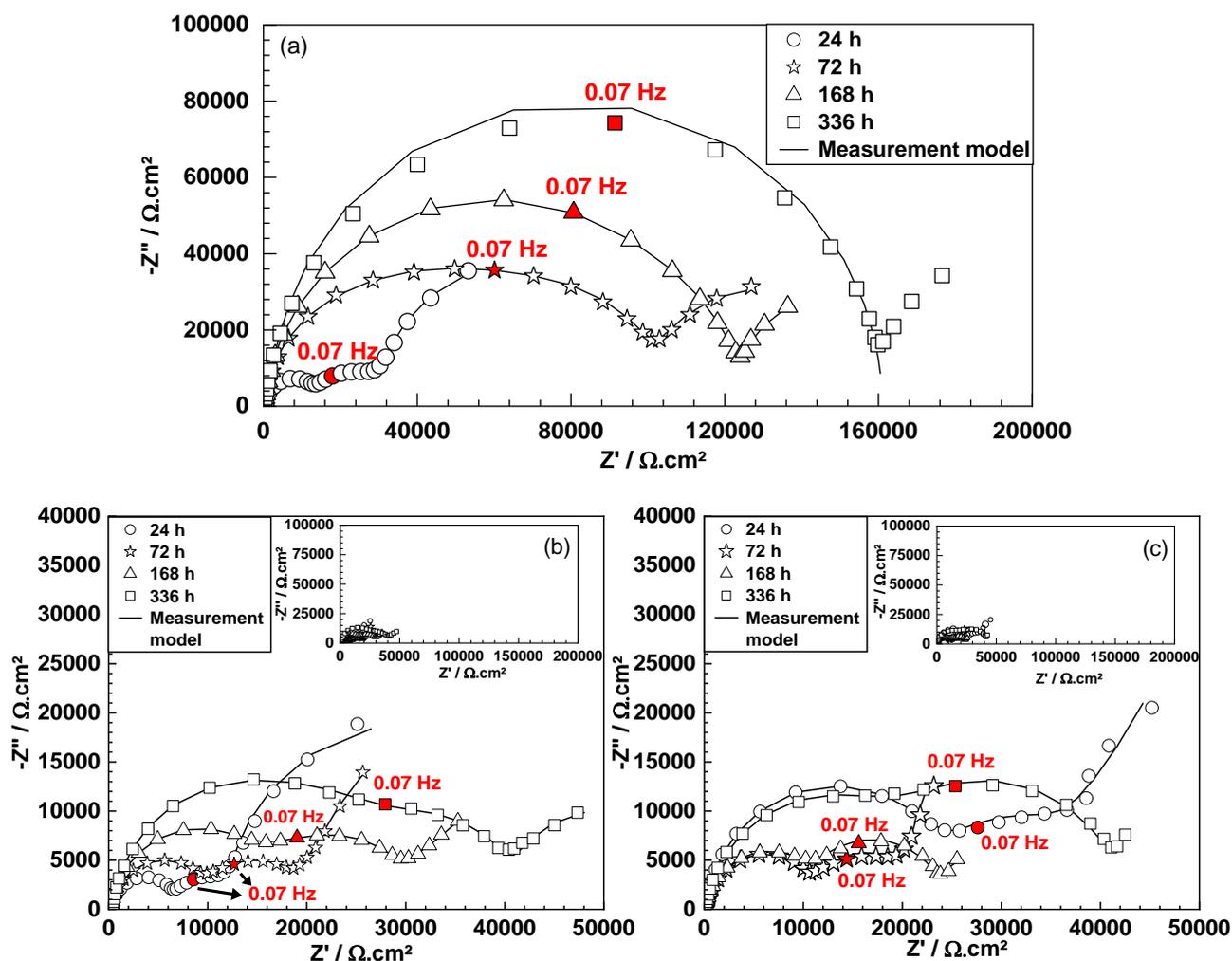


Figure 3-12 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm et (c) LT-ST 7 mm dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h). Les inserts de la figure 3-12 (b) et (c) montrent le diagramme d'impédance tracé pour les échantillons L-LT et LT-ST 7 mm, respectivement, avec la même échelle que pour l'échantillon L-LT 1 mm de la figure 3-12 (a), ce qui permet une meilleure comparaison des données d'impédance.

Après cette analyse graphique préliminaire des données d'impédance, le measurement model [127–130] et le logiciel correspondant [131] ont été utilisés pour faire une régression des données expérimentales. A l'origine, ce modèle a été développé pour pouvoir tenir compte de l'erreur expérimentale lors de l'analyse des données d'impédance ; il permet notamment de calculer la structure d'erreur de ces données. Le measurement model correspond à un modèle de circuit constitué de la résistance de la solution R_e en série avec un certain nombre d'éléments de Voigt. Les éléments de Voigt comprennent une résistance en parallèle avec un condensateur. La méthodologie appliquée est décrite ci-dessous en considérant l'échantillon L-LT 1 mm après 24 h d'immersion à E_{corr} comme un exemple représentatif (Figure 3-13 (a)). La même méthodologie a été utilisée pour tous les

échantillons et temps d'immersion présentés à la Figure 3-12. La régression des données expérimentales par le measurement model permet de déterminer les valeurs de résistance de polarisation, de résistance ohmique et de capacité à fréquence infinie à partir des données d'impédance. Dans la présente étude, étant donné que nous nous sommes intéressés aux propriétés des films d'oxyde développés à la surface de l'échantillon, nous n'avons retenu que les valeurs de R_e et celles de la capacité C lorsque la fréquence tend vers l'infini. La valeur de C permet de calculer l'épaisseur δ du film d'oxyde selon la formule $C = \epsilon \epsilon_0 / \delta$; la valeur obtenue pour l'échantillon L-LT 1 mm, égale à $5,6 \pm 0,2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, est parfaitement pertinente avec une couche passive de quelques nm d'épaisseur, en considérant une valeur de constante diélectrique ϵ de 11,5 caractéristique d'un film d'alumine, et la valeur classique de permittivité du vide ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}$) [132]. Les données expérimentales ont ensuite été représentées sous forme de capacité complexe (Figure 3-13 (b)), ce qui permet de déterminer graphiquement la valeur de la capacité à une fréquence infinie. La valeur obtenue, c'est-à-dire $5,1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, est en accord avec la valeur C déduite du measurement model, confirmant la bonne qualité des données expérimentales, comme le montre la très bonne superposition entre les données ajustées et expérimentales (Figure 3-12 et Figure 3-13 (a)).

Les Figure 3-13 (c) et (d) montrent les données d'impédance expérimentales tracées en représentation de Bode pour l'échantillon L-LT 1 mm après 24 h à E_{corr} . Les résultats sont également tracés en représentation de Bode corrigée de la résistance ohmique, $Z-R_e$, où R_e est la résistance de l'électrolyte estimée à partir du measurement model (Figure 3-13 (a)). Un comportement CPE (Constant Phase Element) a été mis en évidence dans la gamme de fréquences moyennes, c'est-à-dire de 1 à 100 Hz, repérable par la partie horizontale sur le graphe de la phase en représentation de Bode corrigée de la chute ohmique. Par ailleurs, on relève aussi sur ce tracé, à hautes fréquences, une variation caractéristique de l'impédance ohmique (Figure 3-13 (d)) [133].

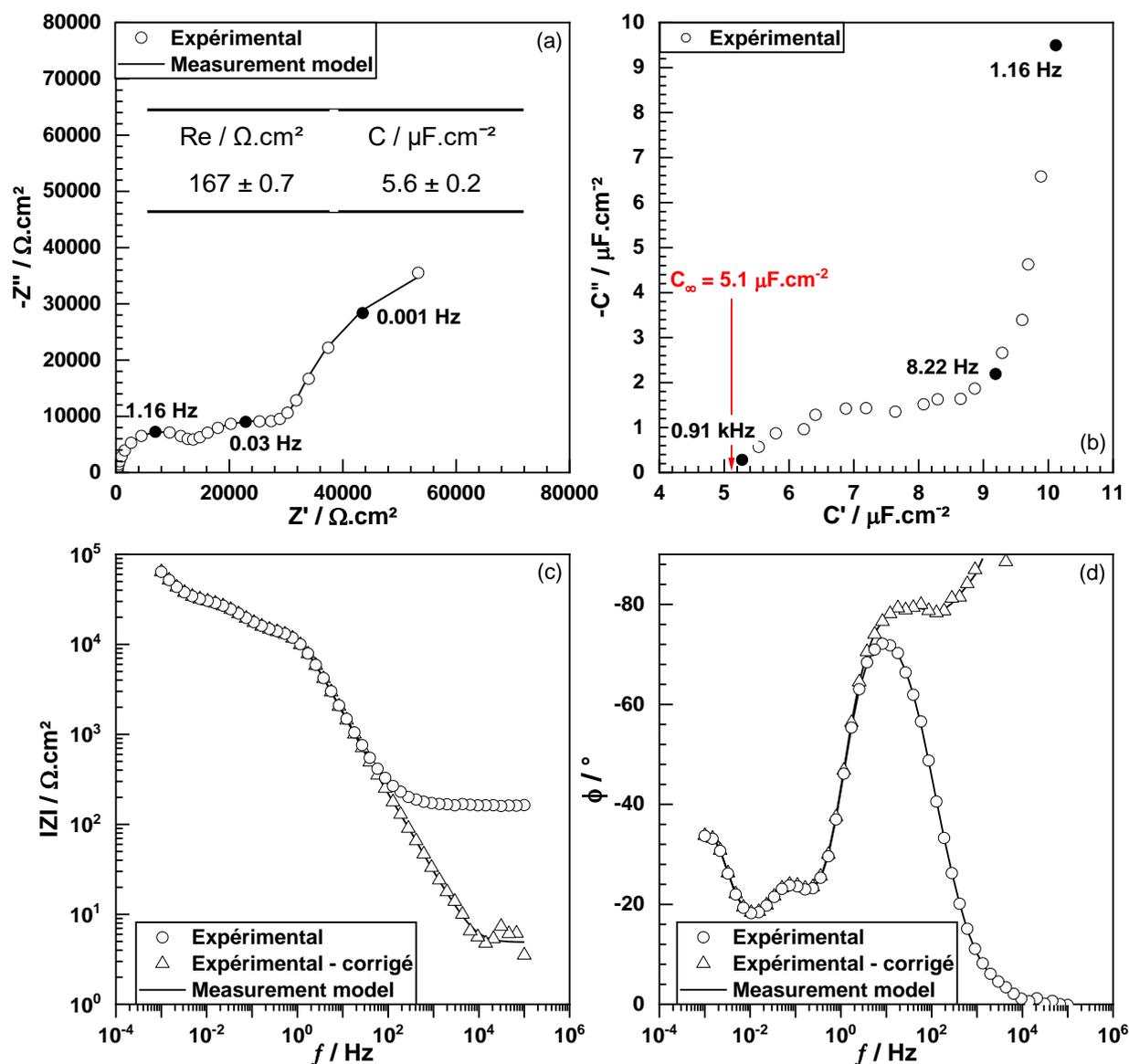


Figure 3-13 : Résultats d'impédance obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm après exposition pendant 24 h dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} . a) Diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist. Le tableau indique la résistance de l'électrolyte et la capacité à fréquence infinie calculées à partir du « measurement model ». b) Diagramme en capacité complexe (données expérimentales). Diagramme d'impédance en coordonnées de Bode avec c) module et d) phase. Les diagrammes de Bode corrigés de la résistance ohmique sont ajoutés pour comparaison. Le measurement modèle a été utilisé pour faire une régression sur les données expérimentales dans les Fig. 3-13 a), c) et d).

Enfin, des diagrammes d'impédance ont été tracés à différentes valeurs de potentiel, c'est-à-dire E_{corr} , $E_{\text{corr}} - 100$ mV, $E_{\text{corr}} + 100$ mV et $E_{\text{corr}} + 200$ mV pour l'échantillon L-LT 1 mm après 14 jours d'immersion à E_{corr} (Figure 3-14). Ces mesures correspondent à une première tentative d'identification des processus élémentaires caractéristiques des trois boucles capacitatives. Les résultats montrent

clairement une variation non monotone de la taille de la boucle capacitive à hautes fréquences en fonction du potentiel appliqué, alors que la qualité des données expérimentales a été démontrée par l'utilisation du measurement model. En considérant nos résultats précédents [134], et plus globalement les données de la littérature qui ont montré des processus de dissolution se produisant au niveau des IMCs riches en Mg dans les alliages Al de la série 5xxx [62,65,70,124,125,135], il a été supposé que le film passif formé sur la surface de l'échantillon est perturbé au niveau des IMCs riches en Mg [125,136]. Cela est alors associé à un processus de dissolution anodique au niveau de ces IMCs conduisant à la formation de produits de corrosion au-dessus des IMCs riches en Mg [124,137,138]. Cela pourrait contribuer à expliquer l'augmentation de la taille des boucles capacitives lorsque le temps d'immersion augmente en raison de la limitation des processus de dissolution anodique avec l'accumulation des produits de corrosion (Figure 3-12). La même explication est pertinente pour expliquer la variation non monotone de la taille de la boucle capacitive à hautes fréquences avec une augmentation du potentiel appliqué en considérant que cette boucle est caractéristique du processus anodique faradique. En effet, cette variation résulte de la « compétition » entre 2 phénomènes. La taille de la boucle capacitive dépend de l'effet du potentiel : pour un processus de dissolution anodique, on s'attend à ce qu'elle diminue lorsque le potentiel augmente. Cependant, elle dépend également de la surface active, certaines zones étant bloquées par les produits de corrosion [139].

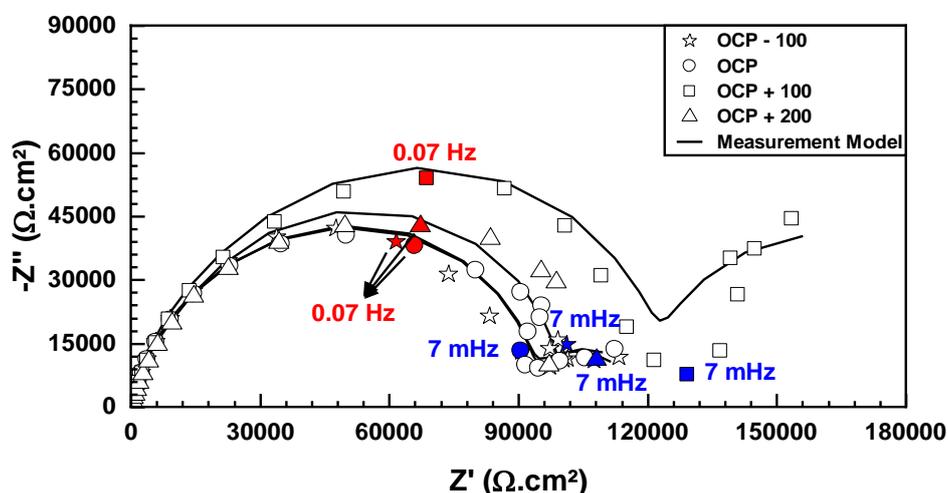


Figure 3-14 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour l'échantillon L-LT 1 mm après 14 jours (336 h) d'immersion dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ à E_{corr} . Les diagrammes ont été tracés à E_{corr} , $E_{\text{corr}} - 100 \text{ mV}$, $E_{\text{corr}} + 100 \text{ mV}$ et $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$.

Ces résultats suggèrent donc qu'une modélisation plus poussée des données d'impédance devrait prendre en compte les processus électrochimiques et chimiques se produisant au niveau des IMCs riches en Mg. Par conséquent, les films passifs formés sur l'échantillon L-LT 1 mm après des temps d'immersion courts et longs dans les solutions Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M ont été analysés en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) afin de permettre le développement d'un modèle physiquement significatif pour l'analyse des données d'impédance. Des analyses XPS ont également été effectuées sur un échantillon poli afin d'analyser le film d'oxyde natif et de le comparer aux films passifs formés pendant l'exposition à l'électrolyte.

3.2.3.2. Analyse XPS des films passifs formés sur l'alliage AA5083 dans une solution contenant des ions sulfates et chlorures

Les analyses XPS ont été effectuées sur l'échantillon L-LT 1 mm après polissage et après immersion à E_{corr} dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pendant 24 h et 144 h (6 jours). Nous avons fait l'hypothèse que les résultats obtenus avec l'échantillon de 1 mm sont représentatifs du comportement des échantillons de 7 mm.

La Figure 3-15 (a) montre le spectre général obtenu pour l'échantillon brut de polissage, et permet d'identifier les principaux éléments présents sur la surface couverte par le film d'oxyde natif, c'est-à-dire Al, Mg et O. Les spectres à haute résolution de niveaux de cœur Al 2p et Mg 2p sont présentés dans les Figure 3-15 (b) et (c), respectivement. Les pics d'énergie de liaison 72,7 eV et 73,1 eV dans la région Al 2p sont attribués à Al métallique, c'est-à-dire Al $2p_{3/2}$ et Al $2p_{1/2}$ respectivement, et le pic d'énergie de liaison 74,7 eV à Al(III) oxydé, en accord avec la littérature [137,140,141]. L'observation des composantes métalliques et oxydées de Al a confirmé la présence d'une couche d'oxyde correspondant au film d'oxyde natif à la surface de l'échantillon. Cependant, la détection de la composante métallique de Al a montré que soit le film d'oxyde natif est plus fin que 10 nm, soit qu'il y a, à la surface, des zones où localement la couche d'oxyde/hydroxyde est plus fine que 10 nm. En outre, dans la région Mg 2p, un signal de Mg métallique à une énergie de liaison de 49,5 eV, et celui de Mg oxydé à une énergie de liaison de 51,0 eV [137,142–144] ont été observés, montrant que le film d'oxyde natif formé sur l'alliage AA5083 incorpore des espèces associées à Mg, en accord avec les données de la littérature [60,145].

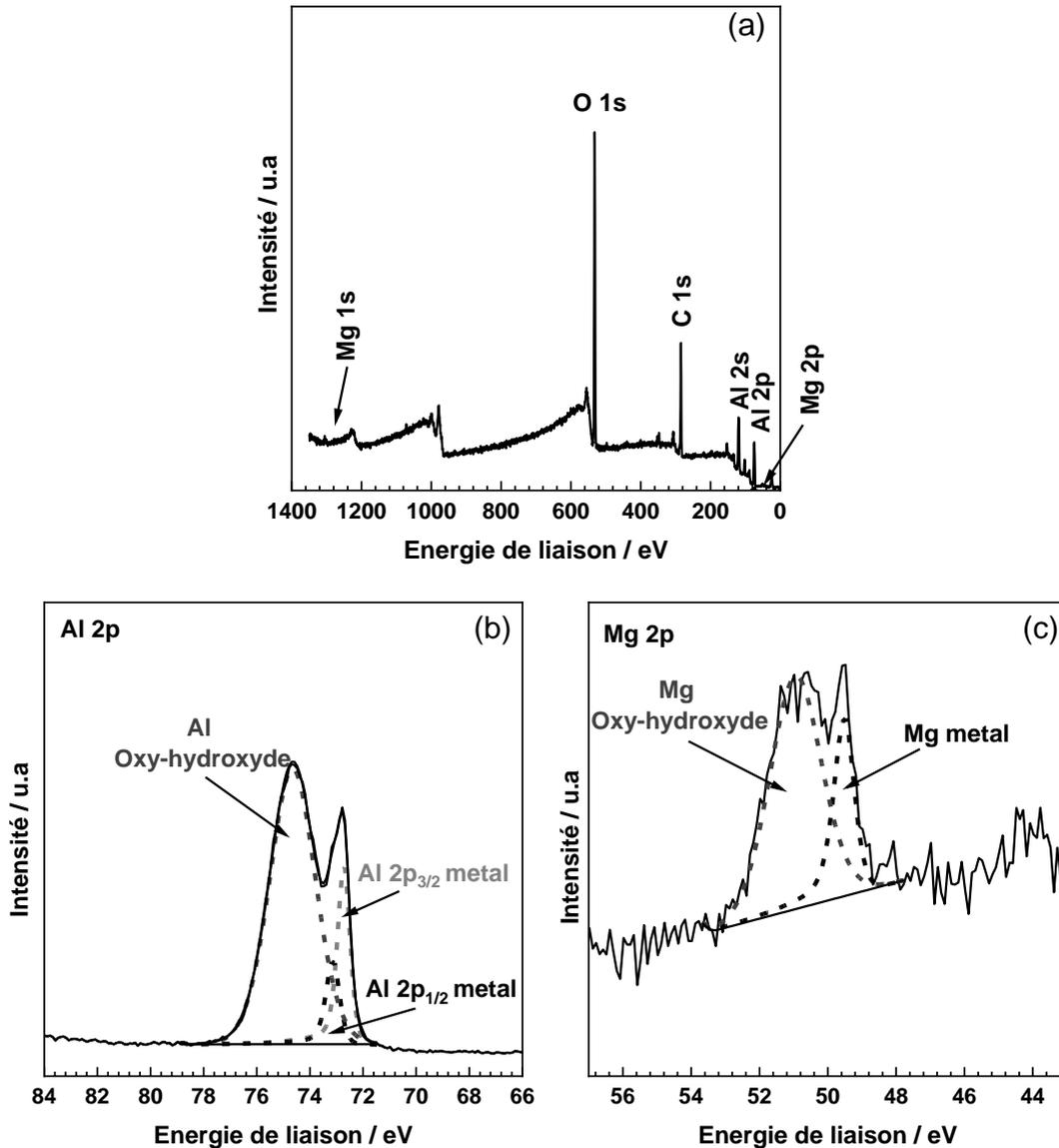


Figure 3-15: Analyses XPS de l'échantillon brut de polissage a) Spectre général. Spectre haute résolution des niveaux de cœur b) Al 2p et c) Mg 2p.

La Figure 3-16 montre les résultats obtenus à partir d'une analyse semi-quantitative des données XPS avec des profils de concentration (en % at.) tracés pour Al(III) et Al métallique (Figure 3-16 (a)), Mg(II) et Mg métallique (Figure 3-16 (b)) en fonction du temps d'érosion. Les variations des quantités totales d'Al et de Mg, et du rapport O/Al(III), sont également tracées dans les Figure 3-16 (c), (d) et (e), respectivement. Pour tous les profils, il est important d'être prudent avec les données à 0 s d'érosion car les polluants de surface peuvent induire une erreur sur les calculs des concentrations. Des variations significatives des concentrations d'Al(III) (Figure 3-16 (a)) et de Mg(II) (Figure 3-16 (b)) sont observées pendant les 470 premières secondes d'érosion : ces concentrations en Al(III) et Mg(II) sont élevées pendant les 250 premières secondes d'érosion, puis diminuent de manière significative pour

atteindre une valeur de 3,8 % at. et 0,4 % at., respectivement, après 470 s d'érosion. Enfin, elles diminuent beaucoup plus lentement, et, après 2470 s d'érosion, les concentrations en Al(III) et Mg(II) sont d'environ 0,8 % at. et 0,3 % at., respectivement, ce qui montre que la contribution du film d'oxyde/hydroxyde est presque négligeable. De plus, la Figure 3-16 (e) montre que le rapport O/Al varie également de manière significative au cours des 470 premières secondes : il est d'environ 1,8 au cours des 250 premières secondes d'érosion, puis diminue jusqu'à une valeur de 1,5 après 470 s d'érosion. Enfin, il reste presque stable à cette valeur pour des temps d'érosion plus longs. Ces résultats nous ont conduits à identifier deux zones principales en fonction des changements d'intensité des signaux Al(III) et Mg(II), ainsi que de l'évolution du rapport O/Al(III) : une zone oxyde/hydroxyde suivie d'une zone intermédiaire en allant de la surface air/oxyde vers l'interface oxyde/métal [146]. La première zone qui s'étend jusqu'à 470 s d'érosion a été attribuée à la couche externe du film d'oxyde natif, où Al peut se trouver sous une forme hydroxylée, pouvant être $\text{AlO}(\text{OH})$, ou un mélange de formes hydroxylées, sans négliger la contribution d'une forme oxyde, c'est-à-dire Al_2O_3 . Dans cette zone, un gradient de composition chimique a été mis en évidence dans la direction normale à la surface. Une quantité non négligeable de Mg(II) a été détectée dans cette couche externe, avec une concentration d'environ 1,2 % at. de Mg(II) mesurée pendant les 250 premières secondes d'érosion, confirmant l'incorporation d'espèces liées à Mg dans le film d'oxyde natif. La zone intermédiaire, observable entre 470 et 2470 s d'érosion, intègre la couche interne du film d'oxyde natif et le substrat métallique. La composition chimique de la couche interne semble plus homogène par rapport à celle de la couche externe : le rapport O/Al est resté égal à 1,5 de telle sorte que la couche interne du film d'oxyde natif semble principalement composée de la forme oxydée de Al, c'est-à-dire Al_2O_3 , tandis que la contribution des espèces riches en Mg est réduite à une valeur presque stable autour de 0,3 % at. [60]. Il est important de noter ici que l'identification précise des deux zones est difficile en raison de la rugosité de l'échantillon, et que les frontières entre chaque zone, telles que tracées dans la Figure 3-16, sont données à titre indicatif seulement. La stabilisation des quantités totales d'Al et de Mg à partir de 470 s laisse penser que la zone intermédiaire correspond à la fois à la couche interne et à l'échantillon massif, même si une contribution décroissante de la couche interne du film d'oxyde avec l'augmentation du temps d'érosion ne peut être négligée. Enfin, il est intéressant de noter que l'incorporation d'espèces riches en Mg dans le film d'oxyde natif est associée à un appauvrissement en Mg dans le métal sous-jacent puisque la concentration de Mg métallique n'est que de 2,5 % at. après 2470 s d'érosion, à comparer à 4,8 % at. dans le métal massif. On notera cependant que des analyses supplémentaires effectuées après 6000 s d'érosion (Figure 3-17) ne permettent pas de mesurer la composition attendue pour le matériau massif. Il aurait certainement fallu prolonger encore le temps d'érosion.

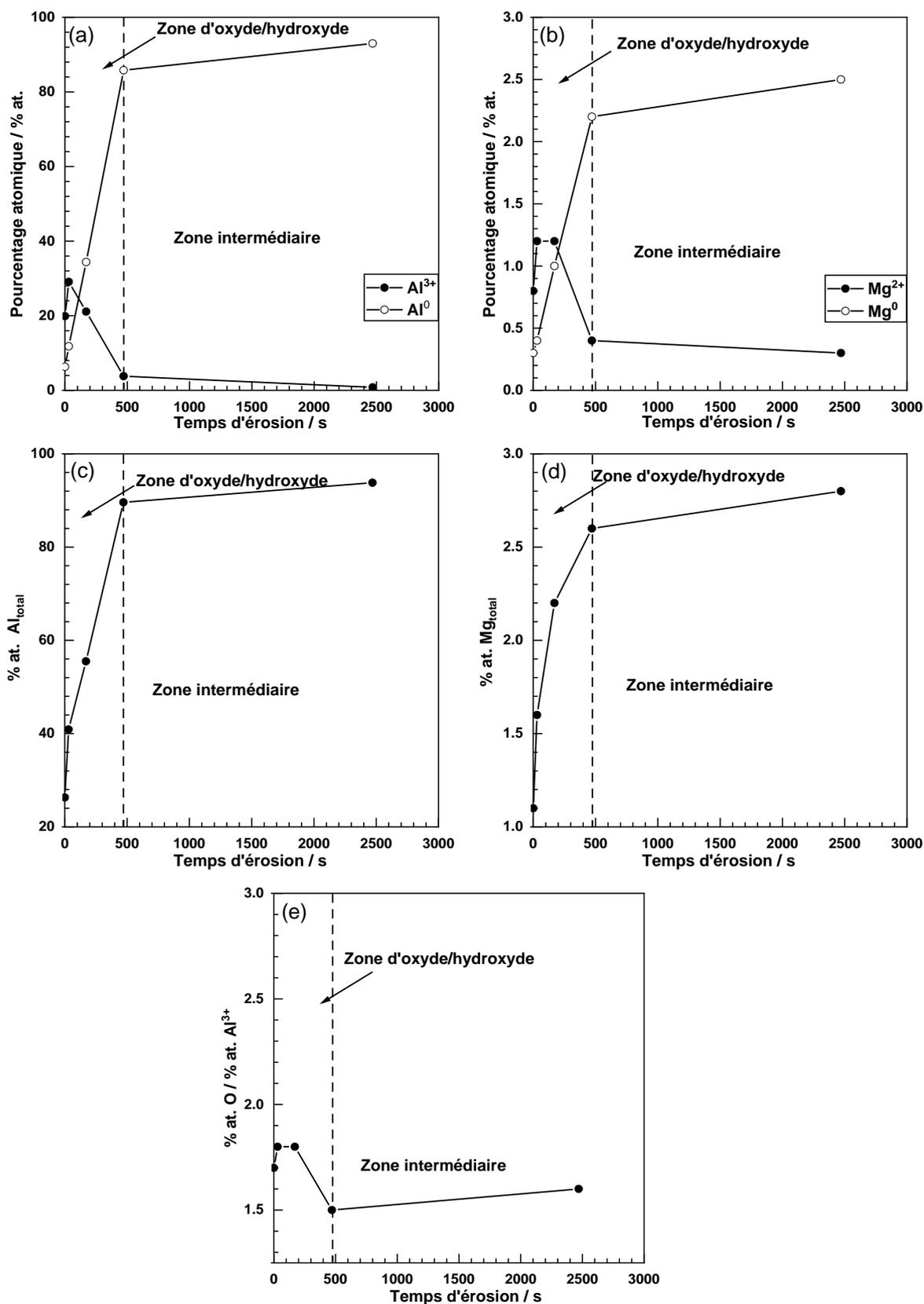


Figure 3-16: Analyse semi-quantitative des données XPS obtenues pour l'échantillon brut de polissage. Profils de concentration (en % at.) tracés pour (a) Al(III) et Al métallique, (b) Mg(II) et Mg métallique en fonction du temps d'érosion. Quantités totales (en % at.) de (c) Al et (d) Mg en fonction du temps d'érosion. (e) Variation du rapport O/Al(III) en fonction du temps d'érosion.

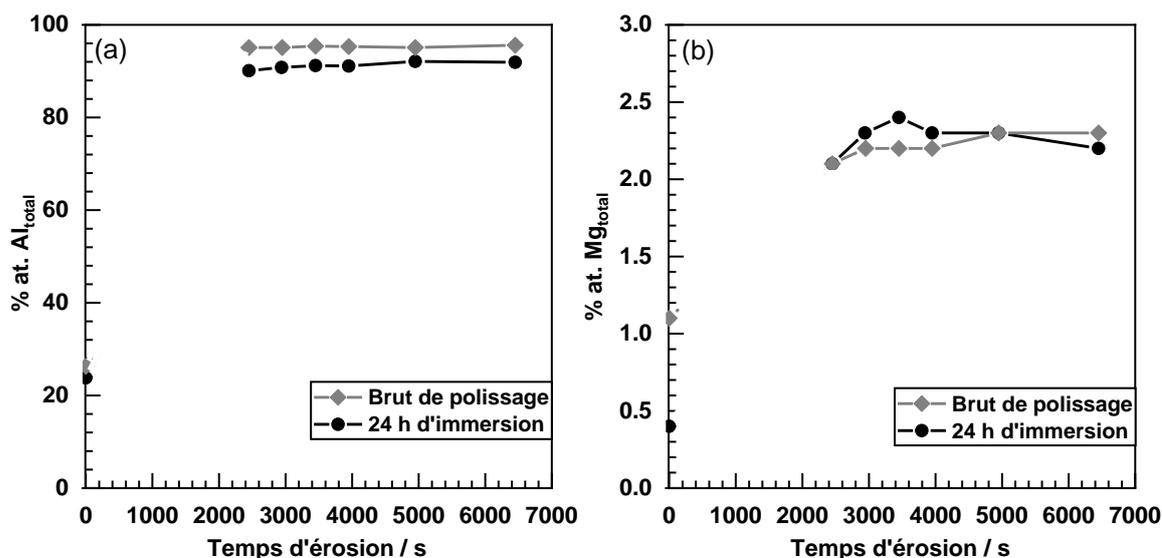


Figure 3-17: Profils de concentration (en % at.) tracés pour Al total et Mg total en fonction du temps d'érosion.

La Figure 3-18 montre les spectres à haute résolution des niveaux de cœur Al 2p (Figure 3-18 (a)) et de Mg 2p (Figure 3-18 (b)) obtenus pour les échantillons après immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pendant 24 h et 144 h (6 jours), ce qui permet d'analyser les films passifs formés sur la surface de l'échantillon. Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de polissage sont également reportés pour comparaison. Après immersion, indépendamment des temps d'immersion, les spectres dans la région Al 2p montrent également une composante à faible énergie de liaison associée à Al métallique et une composante à haute énergie de liaison associée à Al(III) (Figure 3-18 (a)). Cependant, l'intensité de la composante Al(III) est plus élevée après immersion par rapport à l'échantillon brut de polissage, tandis que celle de la composante métallique est plus faible (juste un épaulement). Ceci montre un épaissement de la couche d'oxyde/hydroxyde pendant l'immersion dans l'électrolyte, même si la détection de la composante métallique de Al révèle la présence de zones où le film passif est localement plus fin. Dans la région Mg 2p (Figure 3-18 (b)), une composante à faible énergie de liaison attribuée à Mg métallique et une composante à plus haute énergie de liaison attribuée à Mg(II) ont encore été détectées : cela montre que les films passifs formés dans cet électrolyte incorporent également des espèces riches en magnésium, c'est-à-dire des oxy-hydroxydes de magnésium, en accord avec la littérature [147,148]. Cependant, quel que soit le temps d'immersion, un signal significativement plus faible a été mesuré dans la région Mg 2p après immersion dans l'électrolyte par rapport à l'échantillon poli, pouvant s'expliquer par la dissolution de l'oxyde/hydroxyde de Mg pendant l'immersion dans l'électrolyte, et aussi certainement la dissolution du Mg métallique dans l'alliage sous-jacent [32].

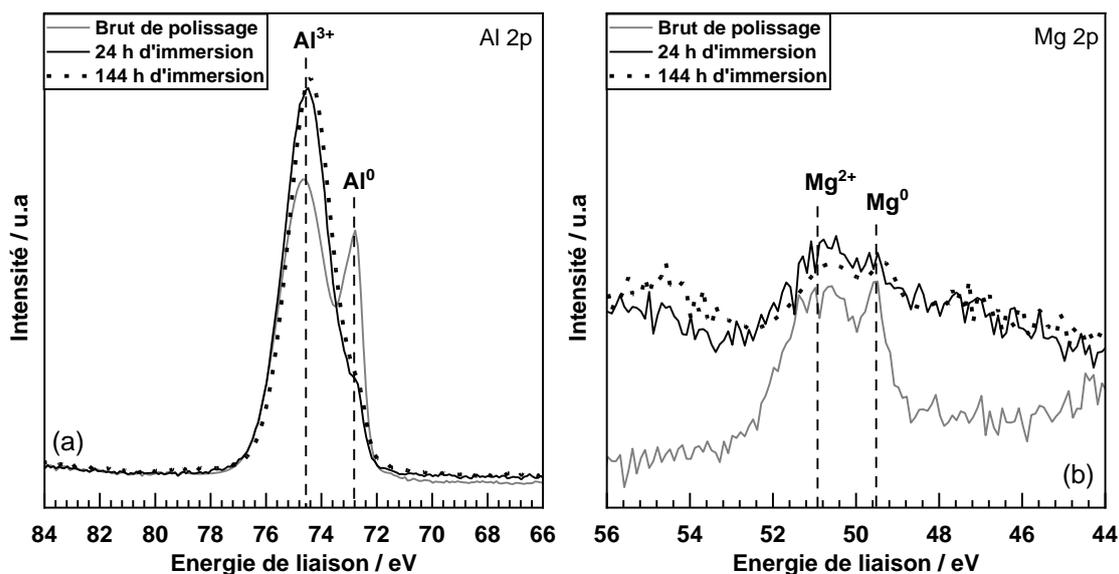


Figure 3-18: Analyses XPS des échantillons immergés dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pendant 24 h et 144 h. Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de polissage sont reportés pour comparaison. Spectres à haute résolution des niveaux de cœur (a) Al 2p et (b) Mg 2p.

La Figure 3-19 montre les profils de concentration en fonction du temps d'érosion tracés pour les échantillons immergés pendant 24 h et 144 h dans l'électrolyte. Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de polissage sont reportés pour comparaison. Tout d'abord, la forme globale des courbes est similaire pour les échantillons immergés pendant 24 h et 144 h dans l'électrolyte. Ensuite, la comparaison des courbes tracées pour les échantillons immergés dans l'électrolyte avec celles de l'échantillon brut de polissage montre qu'une description des surfaces passivées avec deux zones distinctes, c'est-à-dire une zone oxyde/hydroxyde, suivie d'une zone intermédiaire, pourrait également être proposée comme cela a été fait pour l'échantillon brut de polissage ; cependant, les frontières entre chaque zone sont encore moins claires que pour l'échantillon brut de polissage, probablement en raison d'une augmentation de la rugosité de l'échantillon pendant l'immersion dans l'électrolyte. Ici aussi et encore plus que pour l'échantillon brut, les frontières indiquées dans la Figure 3-19 sont données à titre indicatif. Indépendamment des temps d'immersion, les concentrations de Al(III) (Figure 3-19 (a)) et de Mg(II) (Figure 3-19 (b)) sont d'environ 30 % at. et 0,5 % at., respectivement, dans la première zone attribuée au film d'oxy/hydroxyde et s'étendant dans la plage [0 - 470] s d'érosion. La plage [470 - 2470] s d'érosion a été attribuée à la zone intermédiaire, intégrant la partie interne du film passif et l'alliage massif ; dans cette zone, les concentrations en Al(III) et Mg(II) diminuent lentement pour atteindre des valeurs d'environ 8,4 % at. et 0,1 % at., respectivement, après 2470 s d'érosion. Les quantités totales d'Al (Figure 3-19 (c)) et de Mg (Figure 3-19 (d)) n'atteignent pas de valeurs stables même après 2470 s d'érosion. Des analyses XPS supplémentaires (Figure 3-17)

effectuées pour les échantillons immergés pendant 24 heures entre 2470 et 6000 s de pulvérisation ont montré une stabilisation des quantités totales d'Al et de Mg pour des temps de pulvérisation supérieurs à 2600 s alors que pour l'oxyde natif, cette stabilisation se produit dès 500 s. Par conséquent, les résultats ont confirmé la conclusion précédente tirée de l'analyse de la Figure 3-18 (a), c'est-à-dire un épaissement du film global d'oxy/hydroxyde pendant l'immersion dans la solution sulfatée contenant des ions chlorures par rapport au film d'oxyde natif, même si la rugosité de la surface n'a pas permis une estimation correcte de l'épaisseur du film d'oxy/hydroxyde. Indépendamment des temps d'immersion, dans la première zone attribuée à la couche externe du film passif, le rapport O/Al (Figure 3-19 (e)) a fortement évolué comme observé pour le film d'oxyde natif : il est d'environ 2 pendant les premiers temps de pulvérisation, puis diminue à 1,7 après 500 s d'érosion. Un tel rapport pourrait être attribué à $\text{AlO}(\text{OH})$, mais l'analyse n'est pas assez précise pour identifier précisément l'espèce Al hydroxylée, et la présence de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans la couche externe du film passif ne peut pas être négligée, tout comme la présence de Al_2O_3 . Néanmoins, les résultats ont montré que la couche externe des films passifs est plus hydroxylée que celle du film d'oxyde natif. Dans la zone intermédiaire, le rapport O/Al est plus stable même s'il a lentement diminué jusqu'à 1,5, montrant que la couche interne des films passifs est principalement composée d'oxyde d'Al (Al_2O_3), comme observé pour le film d'oxyde natif. Enfin, la Figure 3-19 (b) montre clairement que la concentration de Mg(II) est plus faible dans la couche interne des films passifs que dans la couche externe, comme observé pour le film d'oxyde natif. De plus, globalement sur toute l'épaisseur des films passifs (et au moins sur 1500 s d'érosion), la concentration de Mg(II) est plus faible pour les échantillons immergés par rapport à l'échantillon poli, ce qui montre la dissolution des oxydes/hydroxydes de Mg pendant l'immersion dans l'électrolyte. De même, la concentration de Mg métallique est significativement plus faible pour les échantillons immergés par rapport aux échantillons polis. Après 2470 s d'érosion, la concentration de Mg métallique dans les échantillons immergés est seulement de 2 % at., à comparer à 2,5 % at. pour l'échantillon brut de polissage pour le même temps d'érosion, et 4,8 % at. dans le métal. Ceci confirme également la dissolution du Mg du métal sous-jacent pendant l'immersion dans les solutions sulfatées contenant des ions chlorures.

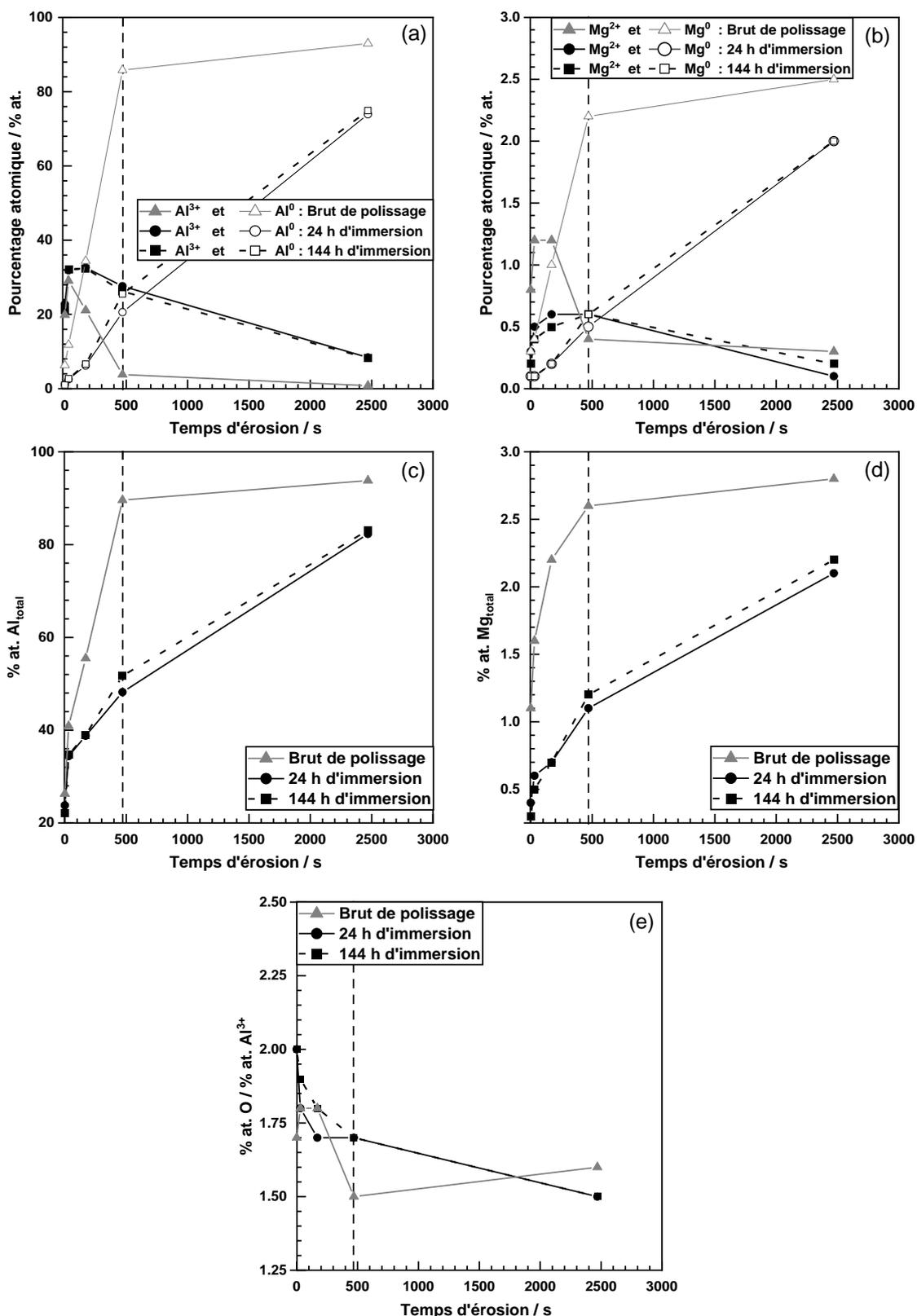


Figure 3-19 : Analyse semi-quantitative des données XPS obtenues pour les échantillons immergés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pendant 24 h et 144 h. Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de polissage sont reportés pour comparaison. Profils de concentration (en % at.) tracés pour (a) Al(III) et Al métallique, (b) Mg(II) et Mg métallique en fonction du temps d'érosion. Quantités totales (en % at.) de (c) Al et (d) Mg en fonction du temps d'érosion. (e) Variation du rapport O/Al(III) en fonction du temps d'érosion.

Les résultats XPS ont clairement mis en évidence la forte réactivité du Mg de l'alliage Al 5083 pendant l'immersion dans les solutions contenant des ions sulfates et chlorures, de telle sorte que notre hypothèse concernant l'attribution de la boucle capacitive à hautes fréquences à des processus anodiques faradiques liés à la dissolution du Mg semble pertinente. Il semble également raisonnable de proposer que Mg est incorporé dans les films passifs en lien avec des processus de dissolution anodique associés à la fois à Mg en solution solide et à Mg provenant des particules intermétalliques, en accord avec les données de la littérature [62,63,125,135]. Néanmoins, comme indiqué précédemment, les données de la littérature ont clairement montré que les particules riches en Mg constituent des sites très actifs où le film passif est perturbé, ce qui suggère une contribution très forte de ces particules à l'enrichissement en Mg du film passif [125,135]. Dans ce qui suit, afin de modéliser les données d'impédance, le film passif formé au-dessus de la matrice a été décrit comme étant principalement composé d'alumine. De plus, en accord avec Aballe et al. [125], il a été supposé qu'il y avait des zones sans oxyde au niveau des IMCs riches en Mg avant l'immersion ; puis, pendant l'immersion, les particules riches en Mg se sont fortement dissoutes et ont été recouvertes par des produits de corrosion Mg oxy/hydroxydes. Enfin, il est important de noter que les résultats XPS ont montré un gradient dans la composition chimique des films passifs, avec une distinction claire entre une couche externe hydroxylée et une couche interne principalement composée de la forme oxyde de Al. Ceci suggère un gradient dans les propriétés électriques des films passifs, ce qui nous a conduit à exploiter l'analyse des données d'impédance pour tracer les profils de résistivité des films passifs.

3.2.3.3. Modélisation des données d'impédance

Sur la base des conclusions précédentes tirées des résultats XPS et montrant que le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 est significativement influencé par la dissolution du Mg en lien avec la dissolution des IMCs riches en Mg, nous avons décidé d'utiliser le modèle développé par Baril et al. concernant la dissolution du Mg pur [38-40] pour décrire le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 dans une solution d'ions sulfates contenant des ions chlorures. Le circuit électrique équivalent est illustré à la Figure 3-20. Il comprend la résistance de l'électrolyte R_e en série avec trois autres composants électriques en parallèle, c'est-à-dire Z_{ox} , Z_F et C_{dl} , comme décrit ci-après.

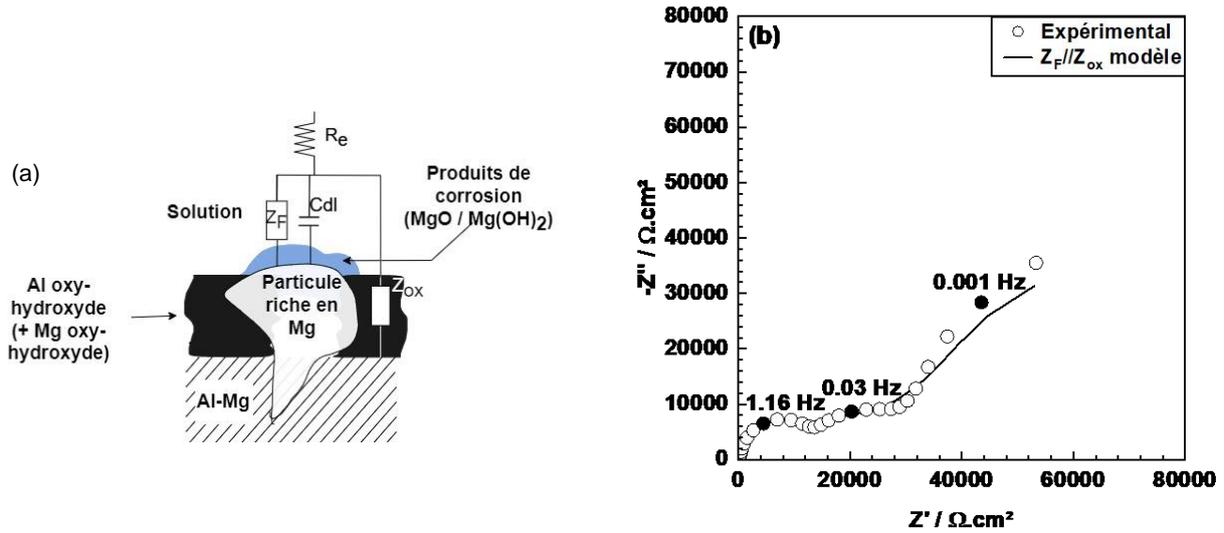


Figure 3-20: a) Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les données EIS, tiré de [149]. Le modèle est appelé modèle Z_{ox}/Z_F . b) Données d'impédance expérimentales (représentation de Nyquist) obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm après 24 heures d'immersion dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$, la ligne noire correspondant au modèle Z_{ox}/Z_F ajusté.

Ainsi, le film passif formé sur la matrice est décrit comme une couche diélectrique caractérisée par une impédance Z_{ox} . Comme indiqué précédemment, il est supposé être composé principalement d'oxy-hydroxydes d'Al, sans négliger les espèces riches en Mg, et homogène dans un plan parallèle à la surface. Cependant, comme le montrent les résultats XPS, un gradient de composition chimique doit être pris en compte dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Ceci nous conduit à considérer un gradient de résistivité électrique depuis l'interface électrolyte/film passif jusqu'à l'interface film passif/alliage sous-jacent. Les résultats d'impédance (Figure 3-13) ayant montré un comportement CPE dans la gamme de fréquences [1 - 100] Hz, l'impédance Z_{ox} est donc décrite à l'aide du modèle power-law [150]. Son expression est donc donnée par :

$$Z_{ox} = \frac{K}{[\rho_0^{-1} + j\omega \varepsilon \varepsilon_0]^\alpha} \quad \text{Équation 3-1}$$

où K et α sont deux paramètres qui correspondent au comportement CPE de l'impédance de l'oxyde, ρ_0 est la résistivité du film passif à l'interface film passif/alliage sous-jacent, ε est la constante diélectrique (supposée être égale à 11,5 comme dit précédemment), et ε_0 est la permittivité du vide. Pour ce qui concerne la dissolution du Mg dans les IMCs riches en Mg, conduisant à la production et à l'accumulation de produits de corrosion à base d'oxy/hydroxydes de Mg, elle est décrite par une

impédance faradique Z_F , Z_F étant donnée par les équations suivantes issues des travaux de Baril et al. [149] :

$$Z_F = R_{ct} + Z_d + \left[\frac{K_1 * Z_d + B}{j\omega + C_2} \right] \quad \text{Équation 3-2}$$

où $Z_d = R_d * th[(j\omega t_1)^{0,5}] / (j\omega t_1)^{0,5}$ Équation 3-3

avec, R_{ct} la résistance de transfert de charge caractéristique de la dissolution du Mg, Z_d et R_d l'impédance et la résistance, respectivement, liées à la diffusion des ions Mg^{2+} à travers la couche d'hydroxyde de Mg, tandis que K_1 , B et C_2 sont des paramètres définis à partir de [149]. Enfin, le circuit comprend également la capacité C_{dl} de la double couche, supposée négligeable par rapport à Z_{ox} . Avec cette hypothèse, l'impédance Z du système électrochimique est donnée par :

$$Z = R_e + \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{Z_{ox}} + \frac{1}{Z_f} \right)} \right] \quad \text{Équation 3-4}$$

Ce modèle, appelé Z_{ox}/Z_f , a été utilisé pour faire une régression sur toutes les données expérimentales présentées précédemment (Figure 3-12). À titre d'exemple représentatif, la Figure 3-20 (b) présente les données d'impédance expérimentales (représentation de Nyquist) obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm après 24 heures d'immersion dans la solution, la ligne noire correspondant aux données issues de la régression avec le modèle Z_{ox}/Z_f . Les résultats montrent clairement que l'ajustement avec le modèle Z_{ox}/Z_f est très bon. Tous les paramètres extraits (en utilisant le logiciel Simad) du modèle pour ces données EIS sont résumés dans le Tableau 3-3, avec l'écart-type indiqué. On peut d'abord noter que les valeurs de ρ_0 ne sont pas indiquées car les premières régressions ont montré que ces valeurs pouvaient être négligées dans l'équation 3-1, ce qui était attendu puisque la boucle capacitive à hautes fréquences a été attribuée à un processus anodique faradique (Figure 3-14). Par conséquent, la valeur de ρ_0 a été fixée à $10^{13} \Omega.cm$. Ensuite, il est également intéressant de noter que les écarts types sont tout à fait acceptables pour la plupart des paramètres. Des résultats similaires ont été obtenus pour toutes les données EIS présentées dans la Figure 3-12. Par conséquent, vu que le modèle Z_{ox}/Z_f est basé sur des analyses XPS des films passifs, une si bonne superposition entre les données expérimentales et ajustées nous a amenés à conclure que ce modèle peut être considéré comme un modèle physiquement significatif pour décrire le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 dans une solution d'ions sulfates contenant des ions chlorures. Dans la suite, nous avons choisi de ne considérer que deux paramètres, à savoir les valeurs de R_{ct} caractéristiques de la cinétique de

corrosion (dissolution du Mg), et les valeurs de α représentatives de l'homogénéité des films passifs formés sur la matrice.

Tableau 3-3: Tous les paramètres extraits (à l'aide du logiciel Simad) du modèle Z_{ox}/Z_F (avec l'écart type indiqué) pour les données EIS obtenues pour l'échantillon L-LT de 1 mm après 24 heures d'immersion dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$.

L-LT 1 mm	K	α	R_{ct} $\Omega.cm^2$	R_e $\Omega.cm^2$	R_d $\Omega.cm^2$	t_1	K_1	B	C_2
Valeurs des paramètres	$8,01 \cdot 10^{-7}$	0,92	16425	165	70	664	730	2849	0,62
Ecart-type	2,4 %	0,1 %	2,8 %	2,02 %	4,9 %	9,2 %	4,9 %	15,2 %	4,3 %

La Figure 3-21 (a) montre les valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après 24 h, 72 h, 168 h et 336 h d'immersion dans l'électrolyte. L'épaisseur δ du film passif formé au-dessus de la matrice (Figure 3-21 (b)) a été calculée en utilisant l'expression ci-dessous :

$$\delta = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C} \quad \text{Équation 3-5}$$

Les paramètres extraits du modèle Z_{ox}/Z_F , c'est-à-dire les valeurs de α et R_{ct} , sont présentés à la Figure 3-21 (c) et à la Figure 3-21 (d), respectivement. Les résultats montrent que les valeurs de δ ne dépendent pas significativement du temps d'immersion pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm, qui présentent des valeurs similaires, entre 1,5 et 2 nm, même si une légère augmentation des valeurs est observée pour l'échantillon L-LT 1 mm lorsque le temps d'immersion augmente. Au contraire, les valeurs de δ diminuent lorsque le temps d'immersion augmente pour les échantillons LT-ST 7 mm, de telle sorte qu'elles sont significativement plus élevées pour les échantillons LT-ST 7 mm par rapport aux échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm pour des temps d'immersion courts (24 h et 72 h), puis deviennent presque similaires à celles des deux derniers échantillons pour des temps d'immersion longs (168 h et 336 h). Un tel comportement spécifique de l'échantillon LT-ST 7 mm avait déjà été observé lors des tracés de courbes de polarisation, et s'explique en considérant d'abord les teneurs plus élevées en Mg, Mn et Fe dans la tôle de 7 mm par rapport à la tôle de 1 mm, et ensuite, la plus grande quantité d'IMCs riches en Al-Fe-Mn et Mg dans l'échantillon LT-ST 7 mm par rapport aux

échantillons L-LT 1 mm et même L-LT 7 mm. Les différences dans les caractéristiques microstructurales pourraient expliquer les différences dans la cinétique de croissance des films passifs, et une plus grande contribution des espèces riches en Mg dans les films passifs formés sur les échantillons LT-ST 7 mm pourrait être cohérente avec la plus grande quantité d'IMCs riches en Mg dans cet échantillon. Cela devrait contribuer à expliquer la diminution des valeurs de δ lorsque le temps d'immersion augmente, en se référant à la dissolution des oxy/hydroxydes de Mg pendant l'immersion dans l'électrolyte comme cela a été démontré par les analyses XPS. Cela dit, les résultats ont également montré que les valeurs de α associées au film passif formé au-dessus de la matrice sont similaires pour tous les échantillons, ce qui suggère que l'homogénéité des films passifs formés au-dessus de la matrice pour tous les échantillons est assez similaire. Il est donc difficile de tirer des conclusions solides sur les différences éventuelles en termes d'épaisseur et/ou d'homogénéité des films passifs formés au-dessus des échantillons de 1 mm et de 7 mm. Cependant, les valeurs de R_{ct} sont significativement plus faibles pour les échantillons de 7 mm ($<20000 \Omega.cm^2$) par rapport à l'échantillon de 1 mm (entre 20000 et $140000 \Omega.cm^2$). Ceci est en parfait accord avec nos résultats précédents qui ont montré des valeurs de i_{corr} plus élevées pour les échantillons de 7 mm par rapport à l'échantillon de 1 mm. Le moins bon comportement en corrosion des échantillons L-LT 7 mm par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm s'explique par la plus grande quantité d'IMCs riches en Mg dans les échantillons de 7 mm par rapport à l'échantillon de 1 mm. Les résultats obtenus dans la présente étude renforcent donc la conclusion que le comportement en corrosion de l'alliage AA 5083 est contrôlé par des processus se produisant à une échelle très locale, c'est-à-dire des processus de dissolution anodique au niveau des IMCs riches en Mg.

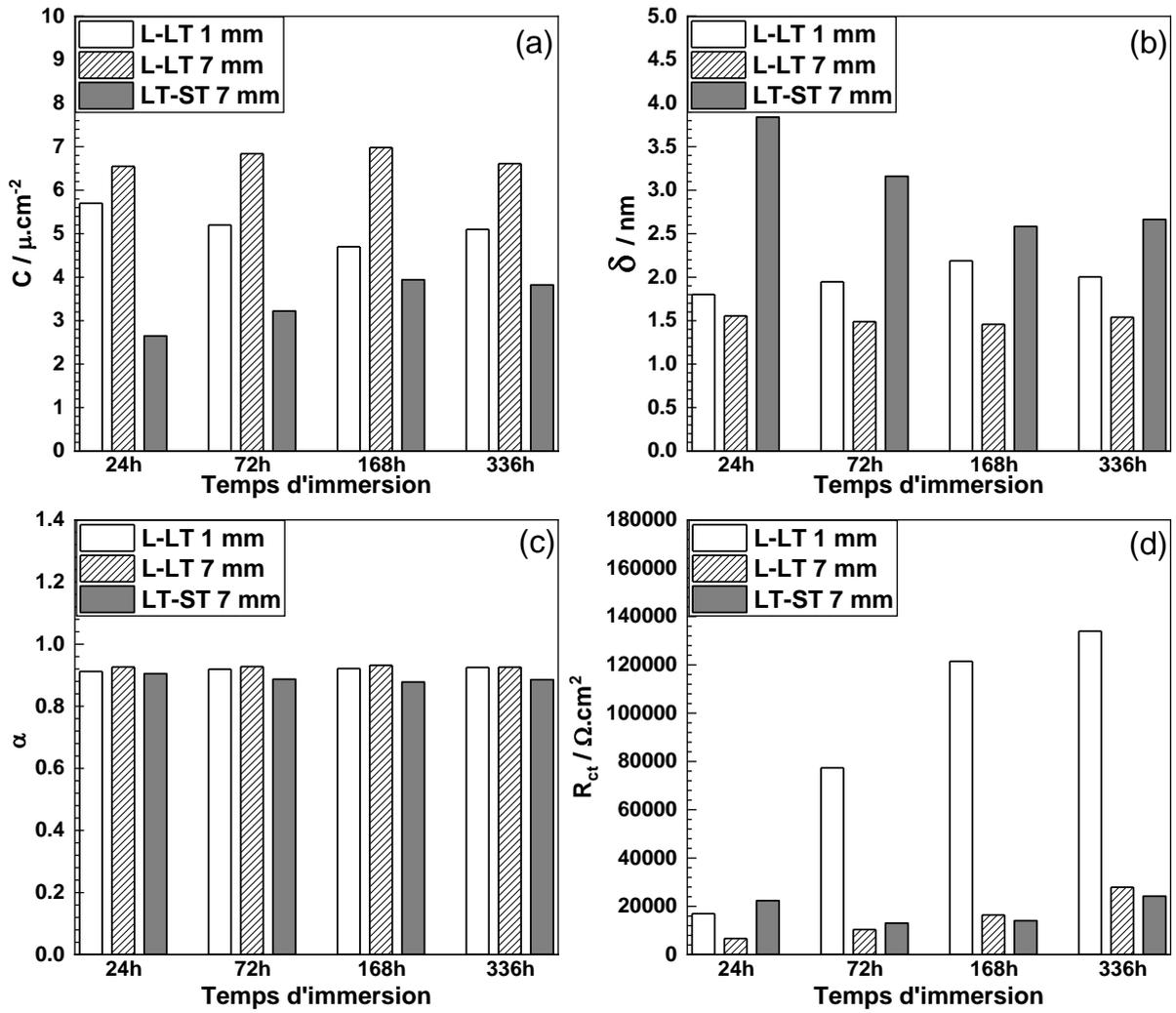


Figure 3-21: (a) Valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model et (b) épaisseur du film passif formé au-dessus de la matrice calculée à partir de C . Paramètres extraits du modèle Z_{ox}/Z_f : (c) α et (d) R_{ct} . Les résultats sont donnés pour des échantillons de L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après 24 h, 72 h, 168 h et 336 h d'immersion dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$.

3.2.3.4. Profils de résistivité des films passifs

Les profils de résistivité $\rho(x) = f(x)$ des films passifs, où x est la distance mesurée à partir de l'interface alliage sous-jacent/film passif, sont donnés par :

$$\rho(x) = \rho_{\delta} \left(\frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_{\delta}}{\rho_0}\right) \left(\frac{x}{\delta}\right)^{\alpha} \right)^{-1} \quad \text{Équation 3-6 [132,151,152]}$$

où ρ_{δ} est la résistivité du film passif à l'interface électrolyte/film passif, calculée à partir du paramètre K du CPE :

$$K = g\delta\rho_{\delta}^{1-\alpha} \quad \text{Équation 3-7}$$

$$\text{et } g = 1 + 2,88(1 - \alpha)^{2,375} \quad \text{Équation 3-8}$$

, et

$$\gamma = \frac{1}{1 - \alpha} \quad \text{Équation 3-9}$$

Sur la base des valeurs de α et K précédemment extraites du modèle Z_{ox}/Z_F , et des valeurs de δ calculées à partir des valeurs de C extraites du measurement model, les profils de résistivité des films passifs formés sur tous les échantillons ont ensuite été calculés. Tout d'abord, la Figure 3-22 montre que les profils de résistivité tracés en coordonnées semi-logarithmiques ont une forme similaire pour tous les échantillons, indépendamment des temps d'immersion dans l'électrolyte. Un plateau à la valeur de résistivité de ρ_0 est d'abord observé, suivi d'une lente diminution de la résistivité en allant vers l'interface film passif/électrolyte. Cela signifie que la résistivité est celle d'un isolant sur une distance d'environ 1 nm. Une telle évolution de la résistivité des films passifs est en bon accord avec les conclusions précédentes tirées des analyses XPS montrant que les films passifs sont constitués d'une couche interne presque homogène, principalement composée de Al_2O_3 , et d'une couche externe mélangeant oxydes et hydroxydes et caractérisée par un gradient de composition chimique. Il est intéressant de souligner que les profils de résistivité déduits des données d'impédance non seulement s'adaptent très bien à la double structure des films passifs, mais confirment également l'homogénéité de leur couche interne, tout en mettant en évidence l'hétérogénéité de leur couche externe. Par conséquent, cela renforce la conclusion que le modèle Z_{ox}/Z_F est un modèle physiquement significatif pour décrire le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1}M$ + $NaCl$ $10^{-3}M$.

Notons ensuite que, malgré une forme globale similaire pour tous les profils de résistivité, les résultats montrent des différences entre l'échantillon L-LT 1 mm et les échantillons de 7 mm, comme prévu par l'évolution des valeurs d'épaisseur observée précédemment (Figure 3-21 (b)). Pour l'échantillon de 1 mm, une augmentation de la longueur du plateau à une valeur de résistivité élevée a été observée lorsque le temps d'immersion dans l'électrolyte augmente. Ceci suggère un épaissement progressif du film passif formé sur l'échantillon L-LT 1 mm pendant l'immersion dans l'électrolyte, en accord avec les résultats XPS. Au contraire, pour l'échantillon de 7 mm, en particulier l'échantillon LT-ST 7 mm, les profils de résistivité suggèrent un film passif plus épais au début dont l'épaisseur diminue lorsque le temps d'immersion augmente. Cependant, comme dit précédemment, il a été difficile de proposer des conclusions très solides sur ce point précis.

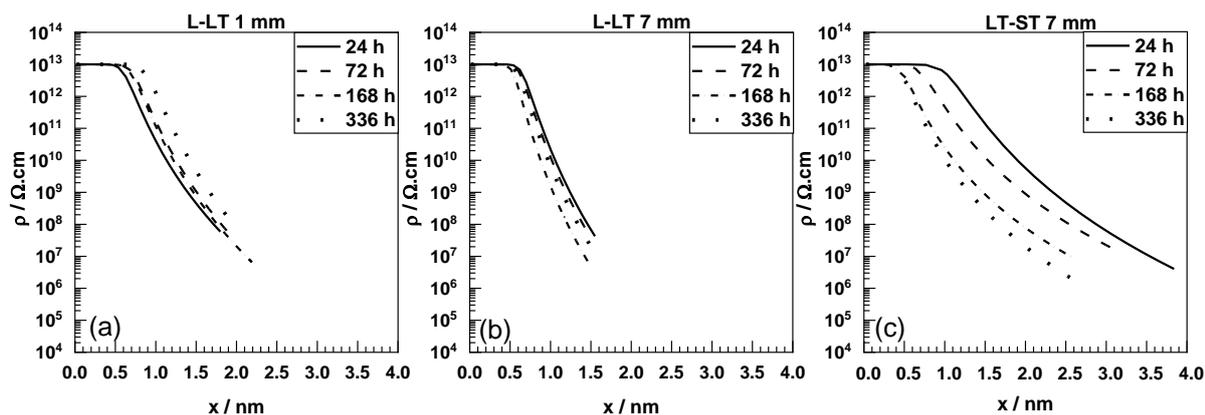


Figure 3-22: Profils de résistivité tracés pour les films passifs formés sur des échantillons de L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après 24 h, 72 h, 168 h et 336 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M .

3.2.4. Etude de la sensibilité à la corrosion par piqûres

3.2.4.1. Sites d'amorçage et morphologie des piqûres

Pour aller plus loin dans l'analyse de la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium AA5083 H111, les échantillons ont été polarisés dans le domaine anodique à une densité de courant fixe de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ pendant 10 minutes après avoir été maintenus à l'OCP ; un microscope confocal a ensuite été utilisé pour analyser la morphologie des piqûres.

La Figure 3-23 donne les valeurs moyennes de la densité, de la profondeur et du diamètre des piqûres mesurés pour les échantillons de tôle L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm lorsqu'ils ont été maintenus à l'OCP pendant 5 min avant la polarisation. Les résultats montrent que l'écart-type est très élevé pour les valeurs de profondeur et de diamètre des piqûres. Néanmoins, la Figure 3-23 (a) montre que la densité des piqûres est significativement plus élevée pour l'échantillon L-LT 7 mm (35 piqûres/cm^2) par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm (22 piqûres/cm^2). Ce résultat est associé à des valeurs de profondeur de piqûres plus faibles (Figure 3-23 (b)) pour les échantillons L-LT 7 mm que pour les échantillons L-LT 1 mm, alors que des valeurs de diamètre de piqûres similaires (Figure 3-23 (c)) ont été obtenues pour les deux échantillons. Pour les échantillons LT-ST 7 mm, une diminution de la densité et du diamètre des piqûres a été observée par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm, alors que la valeur de la profondeur des piqûres a augmenté de manière significative. De tous ces résultats, la principale conclusion est que les échantillons LT-ST 7 mm semblent favoriser la propagation en profondeur des piqûres par rapport aux autres échantillons, ce qui pourrait être associé à la taille et à la morphologie des grains (Figure 3-1). En effet, pour l'échantillon LT-ST 7 mm, la propagation des piqûres s'est produite dans la direction L, qui est perpendiculaire au plan LT-ST. Cela a conduit à des

piqûres plus profondes car les grains sont allongés dans cette direction spécifique. Cela suggère donc une influence des joints des grains sur la propagation des piqûres, la dissolution se produisant initialement aux joints des grains, avec ensuite une propagation de la piqûre à l'intérieur des grains.

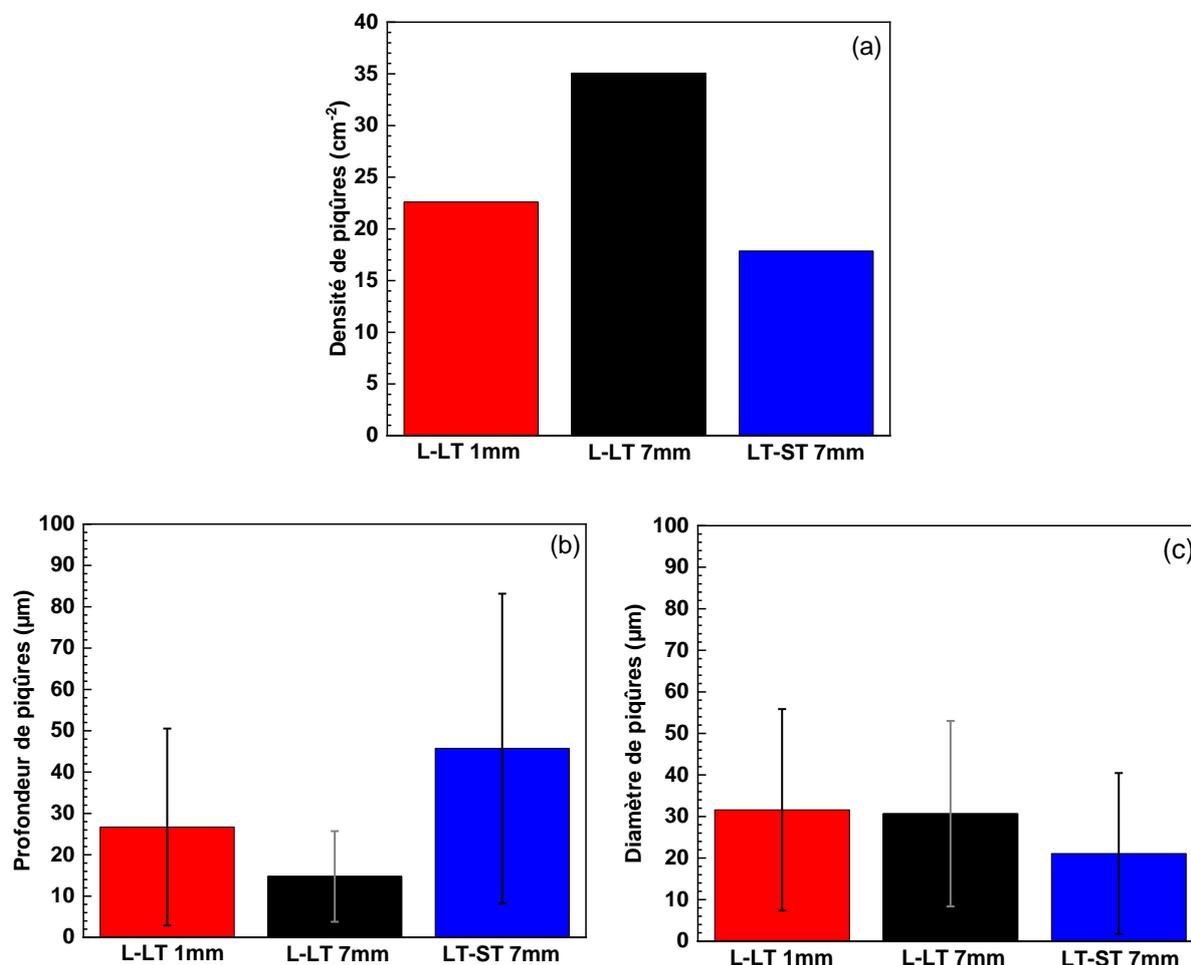


Figure 3-23 : (a) densité, (b) profondeur et (c) diamètre des piqûres de corrosion formées pour les différents échantillons après une polarisation à $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 10 min dans une solution de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M} + 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Les échantillons ont été maintenus pendant 5 min à OCP avant la polarisation.

Pour compléter cette étude, les échantillons L-LT 1 mm ont été polarisés dans le domaine anodique à une densité de courant fixe de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ pendant 10 minutes après avoir été maintenus pendant 24 h à l'OCP ; comme précédemment, un microscope confocal a été utilisé pour analyser la densité et la morphologie (diamètre et profondeur) des piqûres. Les résultats présentés dans le Tableau 3-4 montrent une diminution de la densité des piqûres pour l'échantillon L-LT 1 mm lorsque le temps d'immersion à l'OCP augmente de 5 min à 24 heures avant l'essai. Cette diminution est attribuée à une

augmentation de l'épaisseur de la couche passive pour un temps d'immersion à l'OCP de 24 heures, comparativement à 5 min, dans la solution NaCl 10^{-3} M + 10^{-1} M Na₂SO₄. On relève donc bien ici l'influence des propriétés du film passif sur l'amorçage des piqûres.

Tableau 3-4 : Paramètres décrivant la morphologie des piqûres pour l'échantillon de L-LT 1 mm après un temps d'immersion de 5 min et 24 h à l'OCP avant la polarisation anodique.

	Densité de piqûres (cm ⁻²)	Profondeur des piqûres (µm)	Diamètre des piqûres (µm)
5 min	22,6	26,7 ± 23,8	31,6 ± 23,8
24 h	3,2	14,4 ± 6,1	48,2 ± 31,5

3.2.4.2. Propagation des piqûres : influence des joints de grains

Afin de vérifier l'hypothèse concernant l'influence des joints de grains sur la propagation des piqûres, des observations EBSD ont été réalisées pour un échantillon L-LT 7 mm après polarisation dans le domaine anodique dans la solution NaCl 10^{-3} M + Na₂SO₄ 10^{-1} M. La Figure 3-24 (a) montre une observation MEB d'une piqûre formée sur l'échantillon ; la Figure 3-24 (b) montre la cartographie EBSD de la même zone, les lignes noires correspondant aux joints de grains à fort angle de désorientation HAGBs (désorientation supérieure à 10°), tandis que le niveau de gris fait référence à la qualité du diagramme de diffraction (contraste de bandes). La superposition de l'image MEB de la piqûre sur la cartographie EBSD (Figure 3-24 (c)) montre clairement que la piqûre s'est propagée en suivant les HAGBs (cercles blancs). Une telle analyse a été répétée pour 20 piqûres : les mêmes observations ont été faites, ce qui a renforcé la conclusion concernant l'influence des HAGBs sur la propagation des piqûres.

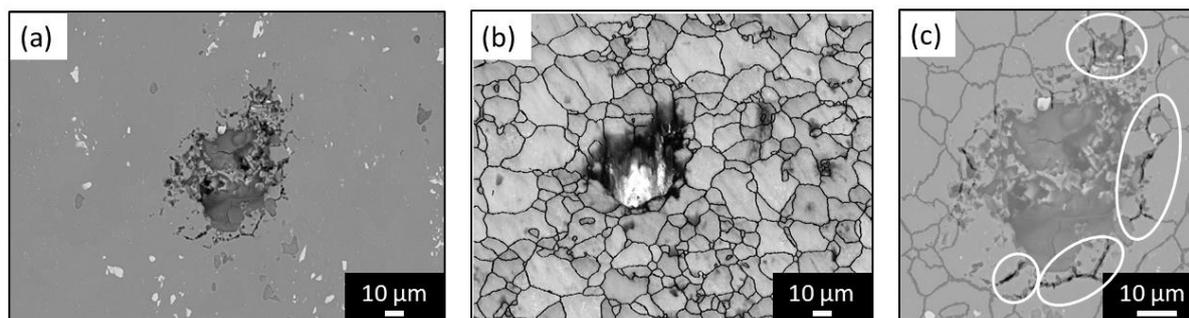


Figure 3-24 : (a) Observation au MEB d'une piqûre formée sur l'échantillon L-LT 7 mm après polarisation dans le domaine anodique dans une solution $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M} + 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; (b) cartographie EBSD de la même zone montrant les joints de grains à fort angle de désorientation (HAGB) et (c) superposition de l'image MEB de la piqûre avec la cartographie EBSD. Les cercles blancs indiquent les zones où la piqûre se propage en suivant les HAGBs.

3.3. Conclusions

Dans ce chapitre, la microstructure, le comportement mécanique et le comportement en corrosion de l'alliage 5083 H111 ont été étudiés. Les échantillons ont été prélevés dans deux tôles différentes, une tôle de 1 mm et une tôle de 7 mm. Le plan L-LT a été étudié pour les deux tôles, et le plan LT-ST a également été étudié pour la plaque de 7 mm.

Les échantillons étudiés diffèrent de par leurs microstructures, c'est-à-dire leur taille de grains et la fraction surfacique de particules intermétalliques grossières. La microstructure est recristallisée avec des grains équiaxes pour les plans de laminage L-LT 1 mm et L-LT 7 mm ; une hétérogénéité de microstructure est observée pour le plan travers LT-ST 7 mm, avec près du plan de laminage une microstructure recristallisée, et au cœur de la tôle, des grains déformés. De plus, les particules intermétalliques grossières sont plus nombreuses sur la tôle de 7 mm par comparaison avec celle de 1 mm.

La composition et la structure des films passifs formés sur les échantillons de 1 mm et de 7 mm ont été analysées par des analyses XPS. De plus, le comportement en corrosion des différents échantillons a été étudié sur la base des tracés de courbes de polarisation et de mesures d'impédance dans une solution de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M} + 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. On retiendra les points énoncés ci-après.

1. Le film passif est composé d'une couche externe d'oxy-hydroxydes d'aluminium comprenant des espèces riches en Mg, avec un gradient de composition chimique dans la direction normale à la surface, et d'une couche interne plus homogène, principalement composée d' Al_2O_3 , avec une quantité réduite d'espèces liées à Mg.

2. Il ressort des tracés de courbes de polarisation et des mesures d'impédance que les échantillons de 1 mm présentent des propriétés électrochimiques différentes de celles des échantillons de 7 mm, en particulier de l'échantillon LT-ST 7 mm. Les échantillons de la tôle de 7 mm ont une résistance à la corrosion significativement plus faible que l'échantillon L-LT 1 mm, ce qui se traduit par des valeurs de i_{corr} plus élevées pour les échantillons de 7 mm sur les tracés de courbe de polarisation. Ces résultats ont été confirmés en combinant des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique et des analyses XPS. Les résultats montrent que le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 est contrôlé par les processus de dissolution se produisant au niveau des IMCs riches en Mg. La fraction surfacique d'IMCs plus élevée pour les échantillons de la tôle de 7 mm par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm explique alors le moins bon comportement en corrosion de la tôle de 7 mm par rapport à la tôle de 1 mm.
3. L'étude de la densité et de la morphologie des piqûres a montré que les piqûres sont plus profondes pour l'échantillon LT-ST 7 mm, ce qui s'explique par l'influence des joints de grains (en particulier les HAGBs) sur la propagation des piqûres : pour ce plan, les piqûres se propagent dans la direction L qui est la direction dans laquelle les grains sont allongés, du moins au cœur de la tôle.

Ces résultats ont permis de mettre en évidence des différences de microstructure et de comportement en corrosion selon les tôles et les plans étudiés. Cependant, l'objectif de la thèse est d'étudier le comportement en corrosion des couches formées en milieu marin à la surface des échantillons. Cette première étude constitue donc une bonne base pour mieux comprendre ensuite la structure de la couche et ses propriétés anticorrosion s'il y a lieu.

Chapitre 4 : Caractérisation des surfaces modifiées par immersion dans l'eau de mer

Chapitre 4 : Caractérisation des surfaces modifiées par immersion dans l'eau de mer

Après avoir noté des différences sur la microstructure ainsi que sur le comportement en corrosion des différents échantillons (L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm) du matériau nu, il convient de s'intéresser à ces mêmes échantillons après immersion dans l'eau de mer de Gênes. Les modifications de surface induites par les micro-organismes peuvent différer selon les échantillons mais elles peuvent également dépendre du temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes. Afin de vérifier ces hypothèses, les surfaces modifiées des différents échantillons ont été étudiées sur la base d'analyses MEB-EDS et GDOES dans le but de déterminer leur composition chimique et leur structure. Pour comprendre le rôle des micro-organismes, des immersions ont également été réalisées en milieu abiotique. Les échantillons immergés en eau de mer stérilisée ont été analysés de la même manière que les échantillons immergés en eau de mer naturelle à Gênes.

4.1. Structure et composition de la couche

4.1.1. Premières observations

La Figure 4-1 regroupe des images obtenues par microscope optique (MO) de la surface de l'échantillon L-LT 1 mm avant (échantillon nu, Figure 4-1 (a)) et après une immersion dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours (Figure 4-1 (c) et (f)), 1 mois (Figure 4-1 (d) et (g)) et 2 mois (Figure 4-1 (e) et (h)) et après une immersion dans l'eau de mer stérilisée (Figure 4-1 (b)). De la même façon, la Figure 4-2 montre des images MO de la surface de l'échantillon L-LT 7 mm pour ces mêmes cas de figure. Pour tous les échantillons, les premières observations visuelles ont montré des différences entre les surfaces des échantillons nus et celles des échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes

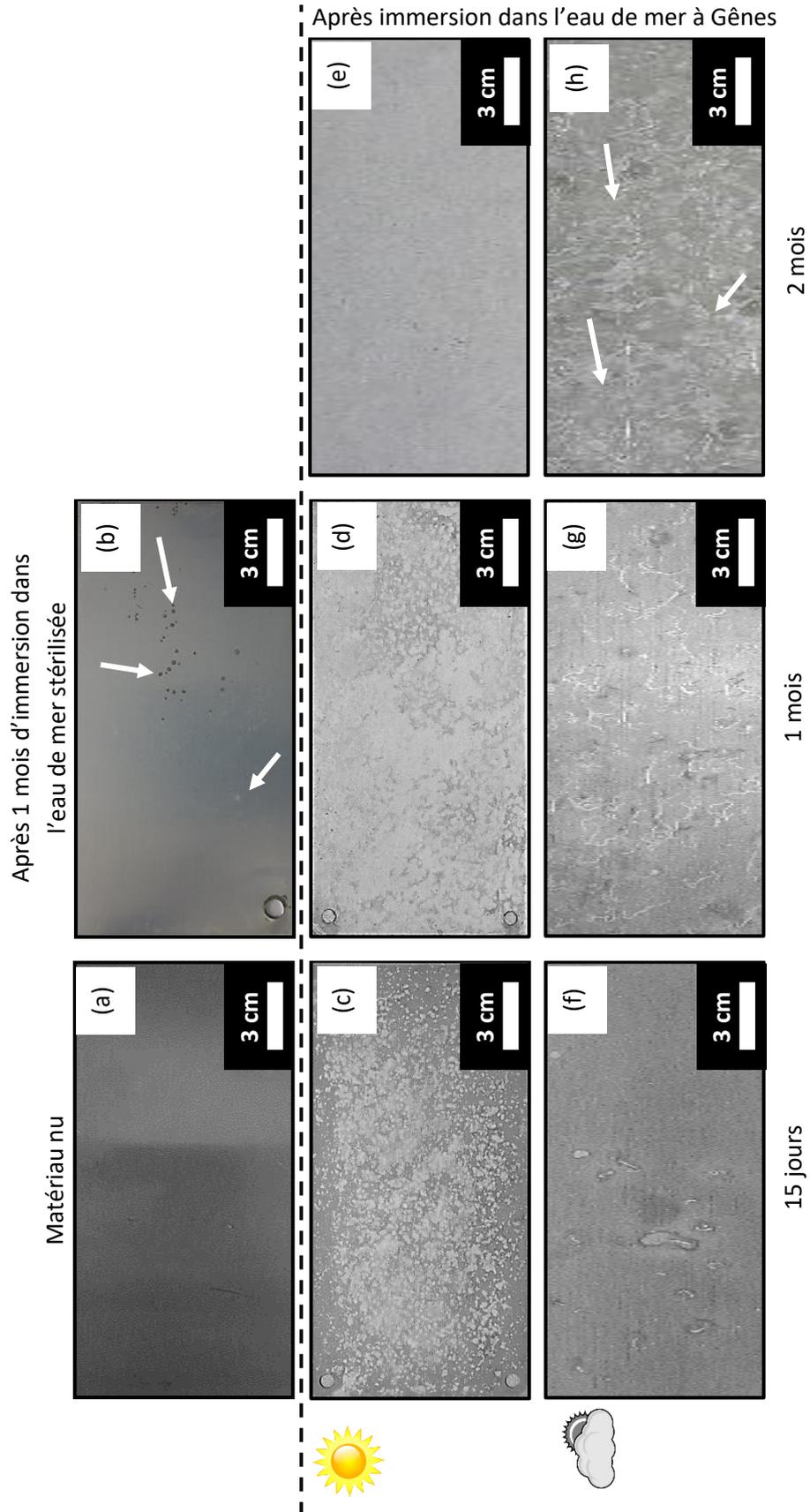


Figure 4-1 : Images MO montrant la surface des échantillons L-LT 1 mm (a) avant, et après une immersion dans (b) de l'eau de mer stérilisée pendant un mois, et (c-h) de l'eau de mer de Gênes. Les figures (c), (d) et (e) montrent le côté lumière et les figures (f) à (h) montrent le côté ombre après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes, respectivement. Les flèches indiquent les piqûres.

Les modifications survenues à la surface de l'échantillon pendant l'immersion dans l'eau de mer de Gênes ont été associées à la croissance d'une couche qui a pu être observée à partir de 15 jours d'immersion [153]. Pour tous les échantillons, la couche s'est avérée hétérogène, c'est-à-dire qu'elle ne recouvre pas la totalité de la surface des plaques aussi bien pour le côté lumière que pour le côté ombre, mais cela est d'autant plus vrai pour le côté ombre. Néanmoins, lorsque la durée de l'immersion dans l'eau de mer de Gênes augmente, la couche devient plus homogène pour les deux côtés, lumière et ombre. Cependant, quelques piqûres ont été observées après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes pour le côté ombre (flèches dans les Figure 4-1 (h) et Figure 4-2 (g)). L'observation par MO de la surface d'un témoin abiotique montre des modifications différentes (Figure 4-1 (b)). Un dépôt a également été observé sur la surface de l'échantillon immergé pendant un mois en eau de mer stérilisée, mais une première inspection visuelle a suggéré un dépôt plus hétérogène et plus fin. De plus, la surface de l'échantillon est couverte de nombreuses piqûres (indiquées par les flèches), ce qui suggère que la couche formée dans l'eau de mer stérilisée est moins protectrice que celle formée dans l'eau de mer de Gênes pour le même temps d'immersion.

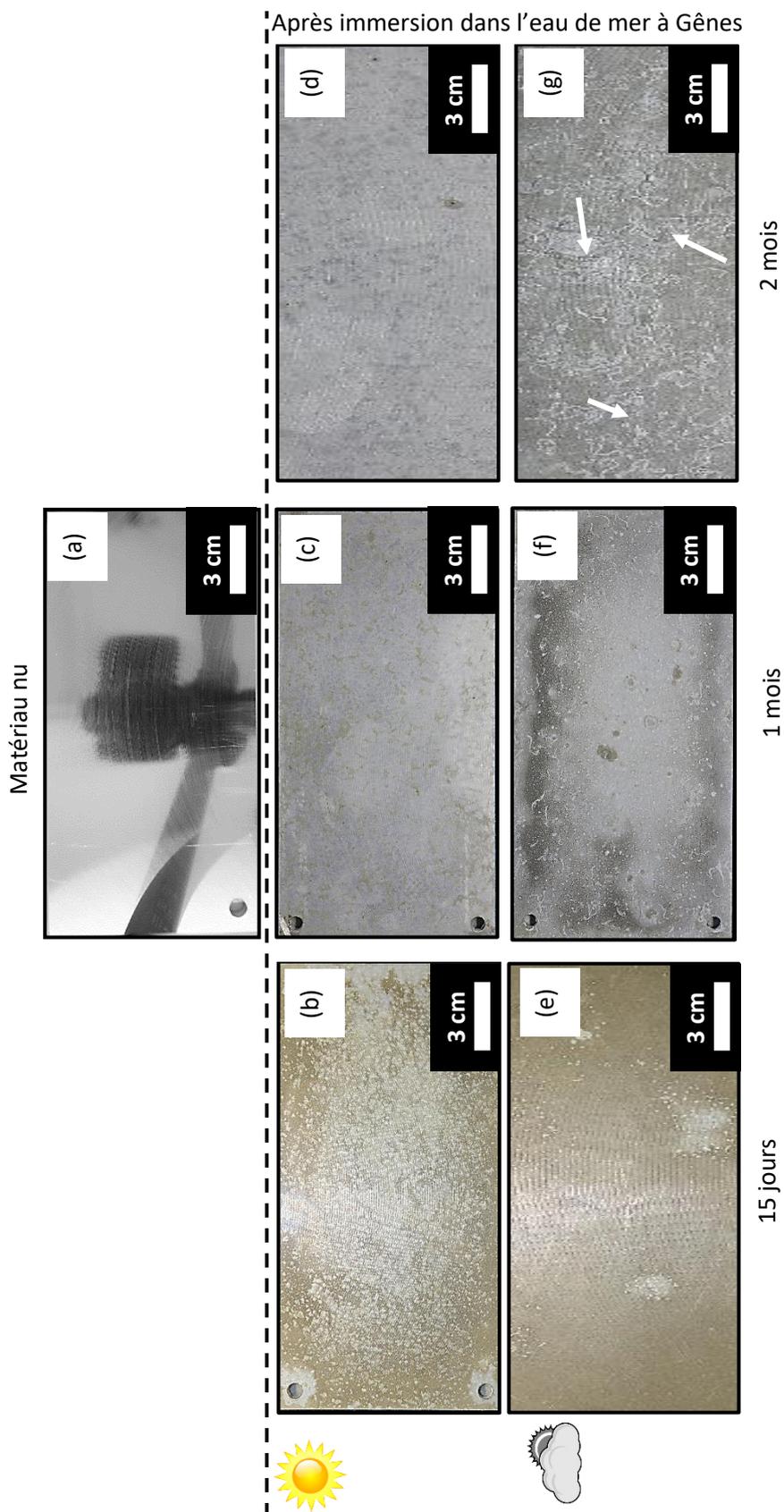


Figure 4-2 : Images MO montrant la surface des échantillons L-LT 7 mm (a) avant, et après une immersion dans de l'eau de mer de Gênes (b-g). Les figures (b), (c) et (d) montrent le côté lumière et les figures (e) à (g) montrent le côté ombre après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes, respectivement. Les flèches indiquent les piqûres.

4.1.2. Observations en coupe au MEB

Des observations en coupe ont été réalisées au MEB. La Figure 4-3 montre les résultats obtenus pour la couche formée sur l'échantillon L-LT 1 mm après 1 mois d'immersion en eau de mer stérilisée (Figure 4-3 (a)), et après immersion en eau de mer à Gênes, pour le côté lumière, sur les échantillons L-LT 1 mm (Figure 4-3 (b) à (d)), L-LT 7 mm (Figure 4-3 (e) à (g)) et LT-ST 7 mm (Figure 4-3 (h) à (j)).

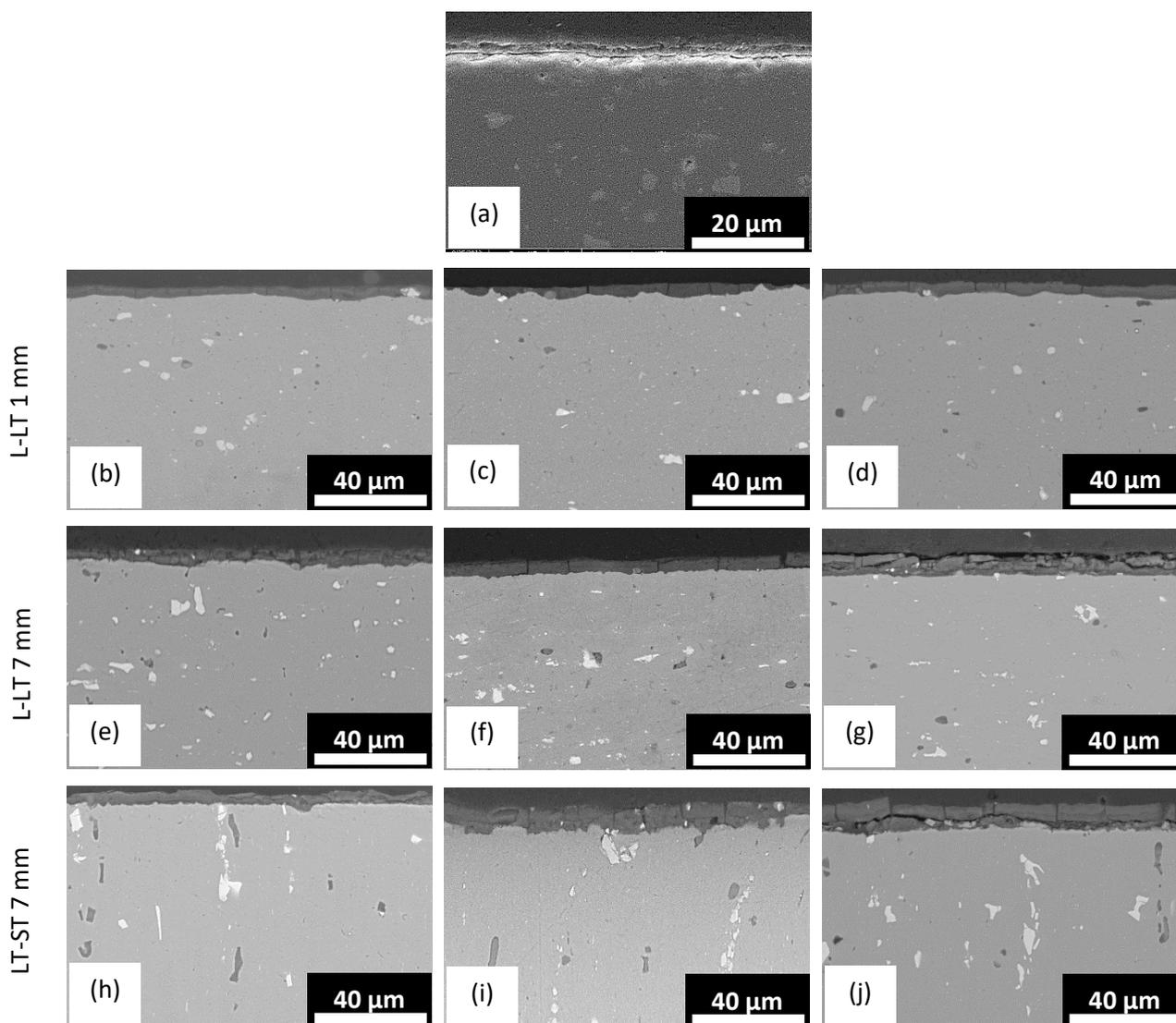


Figure 4-3 : Images MEB montrant la couche formée pendant l'immersion (a) dans l'eau de mer stérilisée (1 mois) pour l'échantillon L-LT 1 mm, et dans l'eau de mer à Gênes (côté lumière) pour les échantillons L-LT 1 mm (b) 15 jours, (c) 1 mois et (d) 2 mois, pour les échantillons L-LT 7 mm (e) 15 jours, (f) 1 mois et (g) 2 mois, et pour les échantillons LT-ST 7 mm (h) 15 jours, (i) 1 mois et (j) 2 mois.

La couche est fissurée, ce qui pourrait être dû au vide dans le MEB-EDS, mais semble adhérer au substrat. Elle est hétérogène, et ne recouvre pas toute la surface de la plaque. De plus, les observations

suggèrent une épaisseur de couche croissante avec le temps d'immersion dans l'eau de mer. Enfin, la couche semble plus épaisse pour la plaque de 7 mm, en particulier pour l'échantillon LT-ST 7 mm, par rapport à l'échantillon de 1 mm. Des conclusions similaires sont obtenues pour le côté ombre de tous les échantillons. On note aussi que la couche développée en eau de mer stérilisée semble plus fine.

4.1.3. Evaluation de l'épaisseur de la couche

Afin d'obtenir des données consolidées concernant l'épaisseur de la couche formée pendant l'immersion, ce paramètre structurel a été déterminé par des observations MEB effectuées sur des coupes transversales préparées pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes et dans l'eau de mer stérilisée. Les résultats sont présentés dans la Figure 4-4 pour les côtés lumière et ombre des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes. À titre de comparaison, les résultats ont également été présentés pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée. Pour chaque condition, par exemple l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans l'eau de mer de Gênes pendant 1 mois, les mesures ont été effectuées sur deux échantillons préparés en même temps avec exactement la même procédure. Ainsi, pour chaque échantillon, l'épaisseur de la couche a été mesurée sur une longueur d'environ 1,4 cm, ce qui correspond à environ 20 mesures par échantillon. Cela signifie que, pour chaque condition, 40 mesures ont été effectuées. Cette analyse statistique est illustrée par une représentation en moustache. Considérant que l'épaisseur de la couche n'est pas homogène (Figure 4-1, Figure 4-2 et Figure 4-3), cela a conduit à une grande dispersion sur les valeurs données dans la Figure 4-4. Cependant, étant donné cette analyse statistique de l'épaisseur, nous avons supposé que les valeurs moyennes obtenues pour l'épaisseur sont pertinentes.

Tout d'abord, en ce qui concerne le côté lumière, la Figure 4-4 (a) montre qu'une couche plus épaisse s'est formée sur la plaque de 7 mm par rapport à la plaque de 1 mm, indépendamment du temps d'immersion, ce qui a confirmé les résultats précédents (Figure 4-3). De plus, pour les plaques de 7 mm, des différences dans l'épaisseur de la couche ont été observées entre les deux plans L-LT et LT-ST. En effet, pour des temps d'immersion longs, c'est-à-dire après 1 et 2 mois d'immersion, la couche est plus épaisse sur le plan LT-ST 7 mm que sur le plan L-LT 7 mm. Une influence de l'exposition au soleil (lumière ou ombre) sur la croissance de la couche a aussi été observée, avec en particulier une dispersion plus forte des valeurs d'épaisseur pour le côté ombre par rapport au côté lumière, en accord avec les observations précédentes faites en MO (Figure 4-1 et Figure 4-2). Cependant, globalement, même pour le côté ombre, la couche est plus épaisse pour les échantillons LT-ST 7 mm par rapport aux échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm, pour les temps d'immersion les plus longs. Enfin,

l'analyse statistique de l'épaisseur de la couche a confirmé que la couche formée dans l'eau de mer stérilisée est significativement plus fine que celle formée dans l'eau de mer de Gênes.

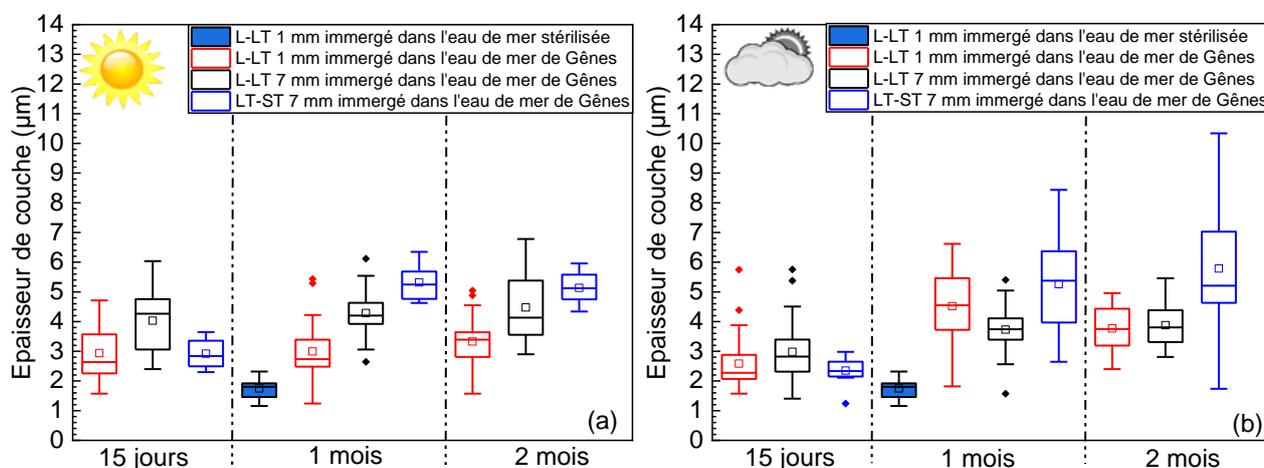


Figure 4-4 : Epaisseur de la couche formée lors de l'immersion sur le côté lumière (a) et le côté ombre (b) dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois. Les résultats sont donnés pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm de l'alliage AA5083 Al-Mg. Les résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans de l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison.

4.1.4. Composition de la couche

Pour aller plus loin dans la caractérisation des couches formées dans l'eau de mer à Gênes, la composition de ces couches a été déterminée. La distribution des principaux éléments chimiques détectés dans les couches a été analysée en traçant des cartes SEM-EDS en utilisant des échantillons en coupe transversale (Figure 4-5), et des profils GD-OES de la couche au substrat (Figure 4-6, Figure 4-7, Figure 4-8 et Figure 4-9). La Figure 4-5 montre les résultats obtenus pour la couche formée pendant 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes sur le côté lumière des échantillons L-LT 1 mm (Figure 4-5 (a) à (d)), L-LT 7 mm (Figure 4-5 (e) à (h)) et LT-ST 7 mm (Figure 4-5 (i) à (l)). La couche contient principalement de l'oxygène, de l'aluminium et du magnésium, avec une distribution homogène de l'O et de l'Al à l'intérieur de la couche (Figure 4-5 (b) et (c) pour l'échantillon L-LT 1 mm, Figure 4-5 (f) et (g) pour l'échantillon L-LT 7 mm, et Figure 4-5 (j) et (k) pour l'échantillon LT-ST 7 mm), tandis que le Mg est principalement présent dans un film mince sur la partie externe de la couche (Figure 4-5 (d), (h) et (l) pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm, respectivement). Des conclusions similaires sont obtenues pour le côté lumière et le côté ombre pour tous les temps d'immersion (1 mois et 2 mois) et pour tous les échantillons.

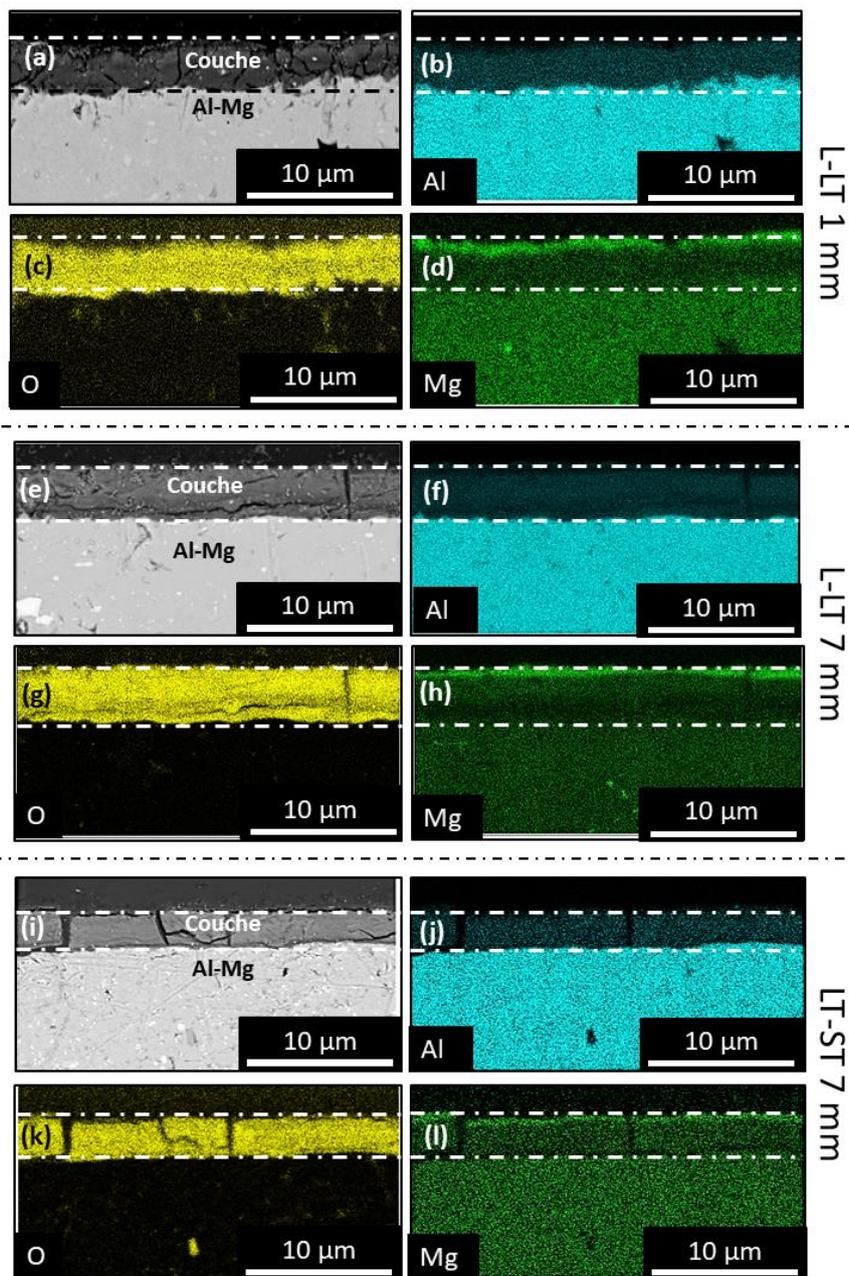


Figure 4-5 : (a), (e) et (i) Images MEB montrant la couche formée pendant l'immersion sur les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm, respectivement, après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes (côté lumière). Les cartes MEB-EDS correspondantes pour Al, O et Mg sont données en (b), (c) et (d), respectivement, pour l'échantillon L-LT 1 mm, en (f), (g) et (h), respectivement, pour l'échantillon L-LT 7 mm, et en (j), (k) et (l), respectivement, pour l'échantillon LT-ST 7 mm.

Les profils GD-OES tracés pour des échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes (Figure 4-6, Figure 4-7, Figure 4-8 et Figure 4-9) ont confirmé ces résultats. Intéressons-nous d'abord aux résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 7 mm_15 jours_L (Figure 4-6 et Figure 4-7). Pour le signal de

l'aluminium, de la surface de l'échantillon au substrat, un plateau correspondant à une faible quantité d'Al a d'abord été observé, suivi d'une augmentation du signal de Al avant une stabilisation à une quantité plus élevée d'Al. En parallèle, pour le signal de l'oxygène, un plateau montrant une quantité élevée de O a été observé pour les mêmes profondeurs de décapage que pour le plateau observé pour le signal de Al (jusqu'à 2 μm de profondeur de décapage), suivi d'une diminution du signal de O et d'une stabilisation à une intensité plus faible. L'analyse des signaux correspondant à ces 2 éléments permet d'identifier 3 zones différentes : une première zone identifiée comme la couche formée, une seconde zone nommée zone interfaciale, et une troisième zone qui correspond au substrat (lignes en pointillés sur les figures). Il n'a pas été possible de distinguer la couche formée lors de l'immersion et la zone interfaciale sur les images MEB. Les profils GDOES ont également montré la présence d'hydrogène à l'intérieur de la couche avec un enrichissement en H à l'extrême surface ainsi que dans la zone interfaciale. Les résultats montrent ainsi que la couche est un oxy-hydroxyde d'aluminium avec un enrichissement en magnésium à l'extrême surface probablement lié à la formation d'un oxyde ou d'un hydroxyde de magnésium, en accord avec les cartes MEB-EDS décrites ci-dessus (Figure 4-5). D'autres éléments ont également été détectés lors des analyses GDOES, à savoir le calcium et le soufre, avec un enrichissement en Ca dans la zone interfaciale et un enrichissement en S à la fois dans l'extrême surface et dans la zone interfaciale.

La Figure 4-6 montre également les profils GDOES tracés pour le côté lumière pour l'échantillon L-LT 7 mm après 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes, ce qui permet de déterminer l'influence du temps d'immersion sur la composition et l'épaisseur de la couche formée. Les mêmes éléments ont été détectés, et la forme globale des profils pour tous les éléments est similaire quel que soit le temps d'immersion : ainsi les 3 zones (couche, une zone interfaciale et le substrat) ont pu être identifiées pour tous les échantillons. Cependant, l'augmentation abrupte du signal de Al a été déplacée vers les profondeurs de décapage plus importantes quand le temps d'immersion augmente, et le plateau correspondant à une quantité élevée d'Al a été atteint après 3,5, 4,5 et 5 μm pour les couches formées après 15 jours, 1 mois et 2 mois, respectivement. Le signal de l'oxygène permet de confirmer l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps d'immersion. La diminution abrupte du signal de O se déplace vers les profondeurs de décapage plus longues (2,4 et 2,7 μm). De plus, il est intéressant de noter l'enrichissement significatif en O à l'extrême surface après 1 et 2 mois qui pourrait être lié à l'enrichissement en Mg à l'extrême surface de la couche formée pendant l'immersion en particulier après 2 mois. Cet enrichissement est d'ailleurs d'autant plus fort que la couche est épaisse. Le décalage des profils GDOES a également été observé pour les autres éléments ; de plus, l'intensité des pics de S, H et Ca dans la zone interfaciale augmente avec la durée de

l'immersion. Toutes ces observations renforcent donc la conclusion que l'épaisseur de la couche augmente lorsque la durée de l'immersion dans l'eau de mer de Gênes augmente.

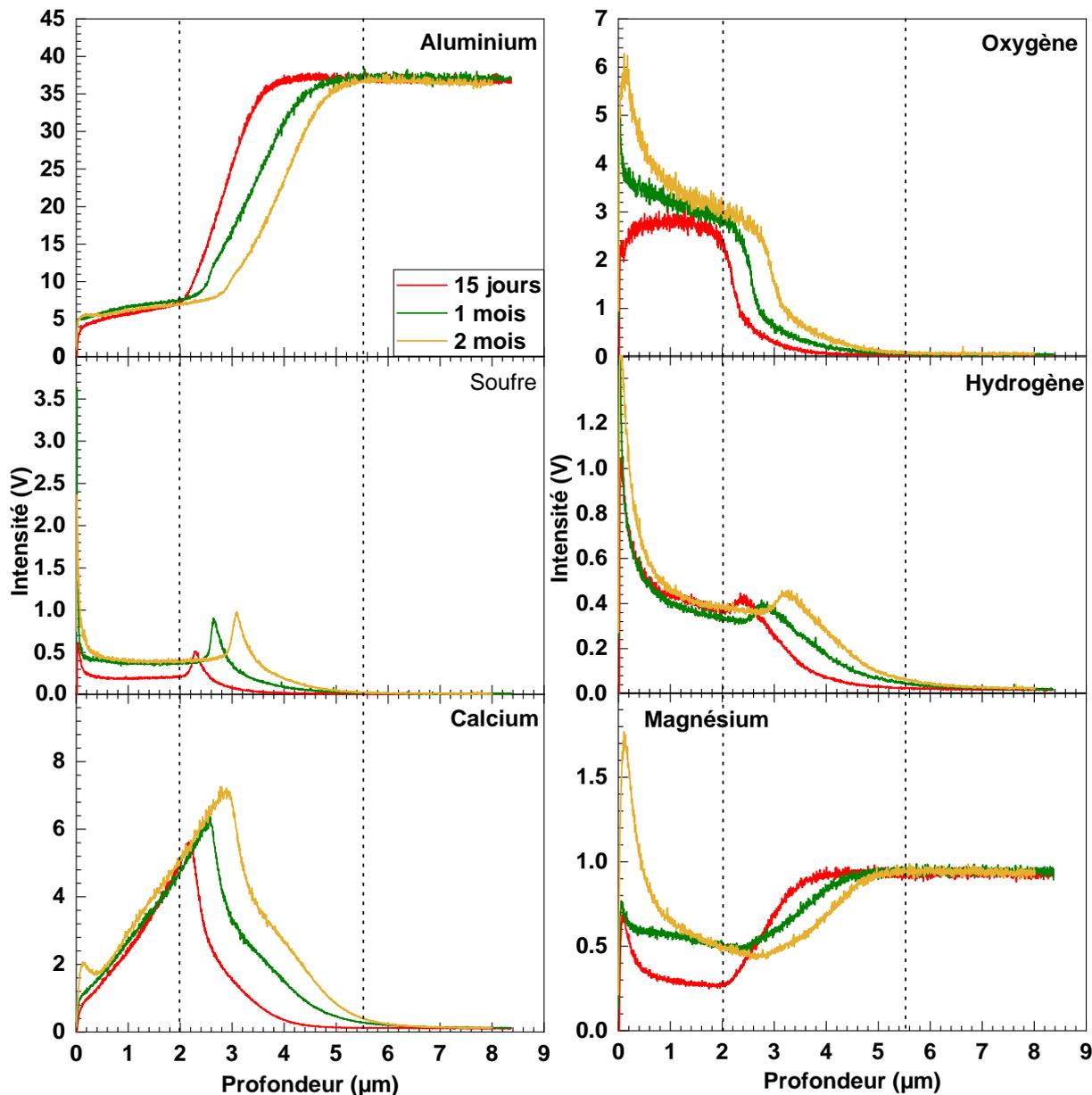


Figure 4-6 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour l'échantillon L-LT 7 mm (côté lumière) après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes.

Sur la Figure 4-7 sont reportés les profils GDOES tracés pour l'échantillon L-LT 7 mm après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes pour les côtés lumière et ombre, ce qui permet de déterminer l'influence de l'exposition à la lumière sur la composition et l'épaisseur de la couche. Les résultats

obtenus pour le côté ombre mettent en évidence que la couche formée pendant l'immersion contient les mêmes éléments que la couche formée du côté lumière, à savoir Al, O, S, H, Ca et Mg. De plus, des évolutions similaires (même forme) des profils des éléments Al et O sont observées pour les côtés lumière et ombre permettant de distinguer la couche formée, la zone interfaciale et le substrat. La présence de H et de Mg en extrême surface indique que la couche formée du côté ombre est également un oxy-hydroxyde d'aluminium avec un enrichissement en magnésium à l'extrême surface. Un enrichissement en Ca dans la zone interfaciale et un enrichissement en S à la fois dans l'extrême surface et dans la zone interfaciale ont également été détectés. Cependant, à l'exception du signal de l'O, tous les profils sont décalés vers les profondeurs plus importantes pour le côté lumière par rapport au côté ombre. Ce résultat suggère une épaisseur de couche formée plus importante pour le côté lumière par rapport au côté ombre.

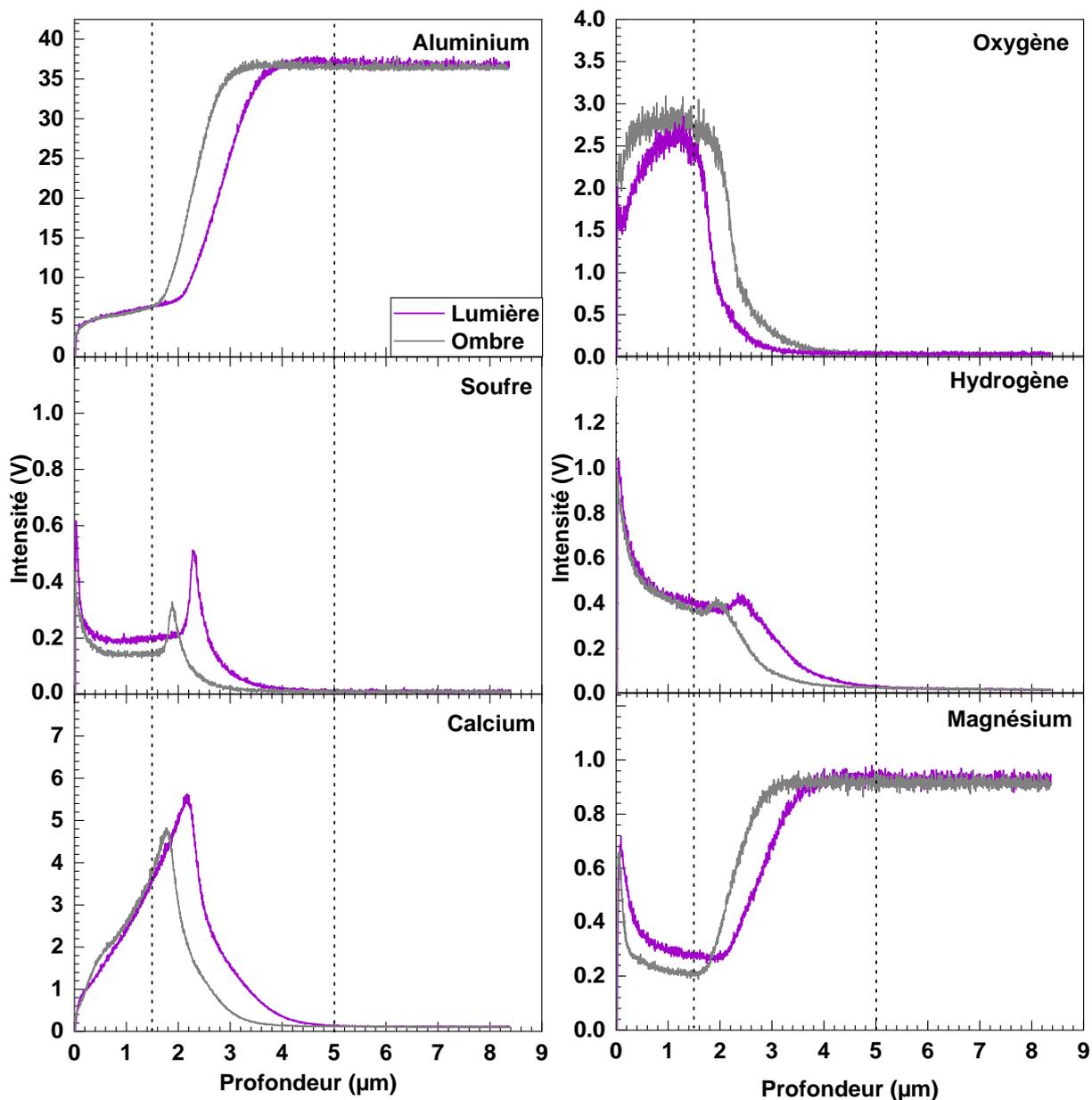


Figure 4-7 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour les échantillons L-LT 7 mm après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes pour les côtés lumière et ombre.

De façon à analyser l'influence de la microstructure de l'alliage sur les couches développées pendant l'immersion dans l'eau de mer, les résultats obtenus sur le signal de Mg pour l'échantillon L-LT 7 mm ont été comparés à ceux obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm (Figure 4-8). Cette comparaison montre non seulement que la quantité de Mg en extrême surface est plus faible, mais aussi que l'enrichissement en Mg ne s'est produit que pour une plus longue période d'immersion (1 mois) pour l'échantillon L-LT 1 mm par rapport à l'échantillon L-LT 7 mm. Ce résultat est cohérent avec la composition des 2 plaques (teneur en Mg plus faible dans l'échantillon de 1 mm) et montre une

influence de la microstructure de l'alliage sur la croissance de la couche pendant l'immersion dans l'eau de mer de Gênes.

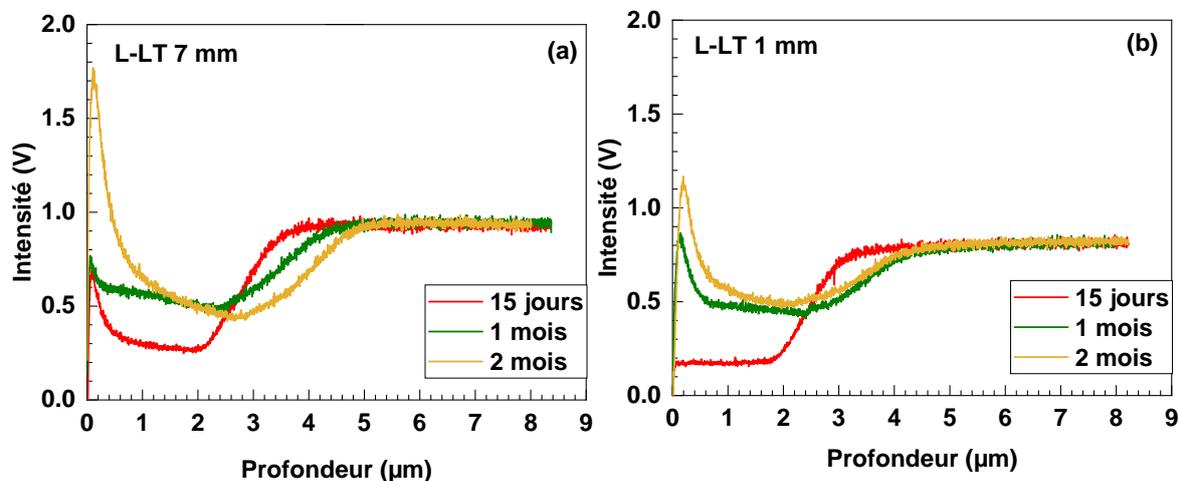


Figure 4-8 : Profils GDOES du magnésium tracés pour les échantillons (a) L-LT 7 mm et (b) L-LT 1 mm après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion.

Pour aller plus loin dans l'analyse de l'influence de la microstructure de l'alliage sur l'épaisseur et la composition de la couche formée pendant l'immersion, des profils GDOES des autres éléments ont également été tracés pour l'échantillon L-LT 1 mm. Les résultats sont présentés pour les échantillons ayant subi 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes dans la Figure 4-9. Ils permettent de distinguer la couche, la zone interfaciale et le substrat comme pour l'échantillon L-LT 7 mm. Cependant, comme précédemment noté pour le signal de Mg, les quantités de S et H sont globalement plus importantes dans la couche formée sur l'échantillon L-LT 7 mm que sur l'échantillon L-LT 1 mm. En outre, l'analyse de tous les signaux, à l'exception de celui de l'O, a suggéré que la couche est plus épaisse sur l'échantillon de 7 mm que sur celui de 1 mm. Lorsque l'immersion dans l'eau de mer de Gênes est plus longue, c'est-à-dire 1 mois (Figure 4-10), on observe un épaissement de la couche formée par rapport à l'échantillon immergé pendant 15 jours (Figure 4-9), comme pour l'échantillon L-LT 7 mm. Il est également intéressant de noter que, après 1 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes, les variations abruptes des signaux Al et O ont été observées pour des profondeurs de décapage similaires pour les échantillons de 1 mm et de 7 mm, ce qui suggère que, pour cette durée d'immersion, les couches formées sur les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm ont une épaisseur similaire. Cependant, comme observé dans la Figure 4-5, l'hétérogénéité de l'épaisseur de la couche ne peut pas être négligée. Par conséquent, il est préférable de garder en mémoire les résultats issus de l'analyse statistique de l'épaisseur de la couche.

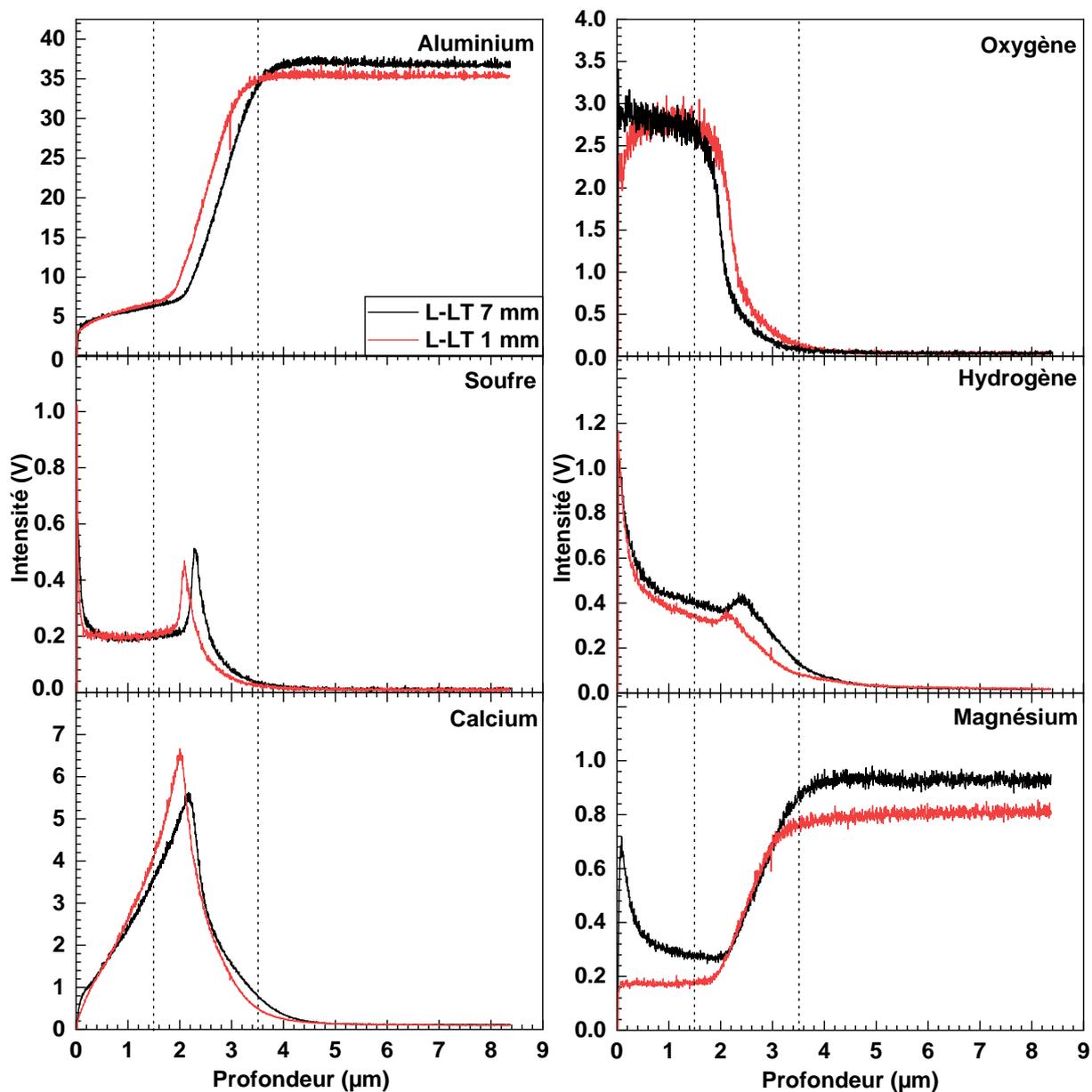


Figure 4-9 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour les échantillons de L-LT 1 mm et L-LT 7 mm après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes (les résultats sont donnés pour le côté lumière).

Discussion

Les résultats décrits ci-dessus pour les échantillons après immersion dans l'eau de mer de Gênes sont en accord avec d'autres études [118], [154]. Jaume et *al.* [118] ont observé une couche présentant une double structure pour le même alliage AA 5083 Al-Mg immergé dans de l'eau de mer avec un marais salant utilisé comme source de micro-organismes : une couche interne dense et amorphe riche en O, Si et Ca et une couche externe poreuse riche en Mg. Shen et *al.* [114] ont montré la formation d'une

couche protectrice de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sur l'alliage d'aluminium 2A14 dans l'eau de mer inoculée par la bactérie *B. subtilis* : la formation de ce composé chimique peut être due aux interactions entre les activités microbiennes et l'eau de mer contenant des ions Ca^+ et Mg^{2+} . D'autres auteurs ont également observé la formation d'un film hybride organique-inorganique composé de matière organique (caractérisée par des pics de liaison C-H et O-H) et de calcite ($(\text{Mg}_{0,064}\text{Ca}_{0,936})\text{CO}_3$) sur un acier après 14 jours d'immersion dans un milieu de bouillon marin contenant différentes souches de bactéries *Pseudoalteromonas lipolytica* [109]. De plus, Dupraz et al. [155] ont également montré la précipitation de CaCO_3 due à l'activité de micro-organismes, produisant du CO_2 à des concentrations permettant la formation de CaCO_3 . Par ailleurs, la présence de S dans nos échantillons après immersion dans l'eau de mer de Gênes pourrait également être due à l'activité métabolique d'une espèce spécifique, les SRB (Bactéries Sulfato-Réductrices), classiquement attribué à la corrosivité du H_2S [156]. Cependant, nos analyses n'ont pas fait la distinction entre les espèces de sulfate et de sulfure ; par conséquent, la détection de S pourrait également résulter uniquement de l'incorporation de sulfate provenant de l'eau de mer de Gênes.

Pour appuyer les explications ci-dessus, et bien que les mécanismes de croissance de la couche pendant l'immersion dans l'eau de mer de Gênes et l'influence des micro-organismes sur ce processus n'aient pas fait l'objet de cette thèse, il est intéressant de comparer les résultats obtenus sur les échantillons immergés en eau de mer avec les échantillons immergés en eau de mer stérilisée (témoin abiotique) sur les profils GDOES tracés pour l'échantillon L-LT 1 mm après 1 mois d'immersion (Figure 4-10).

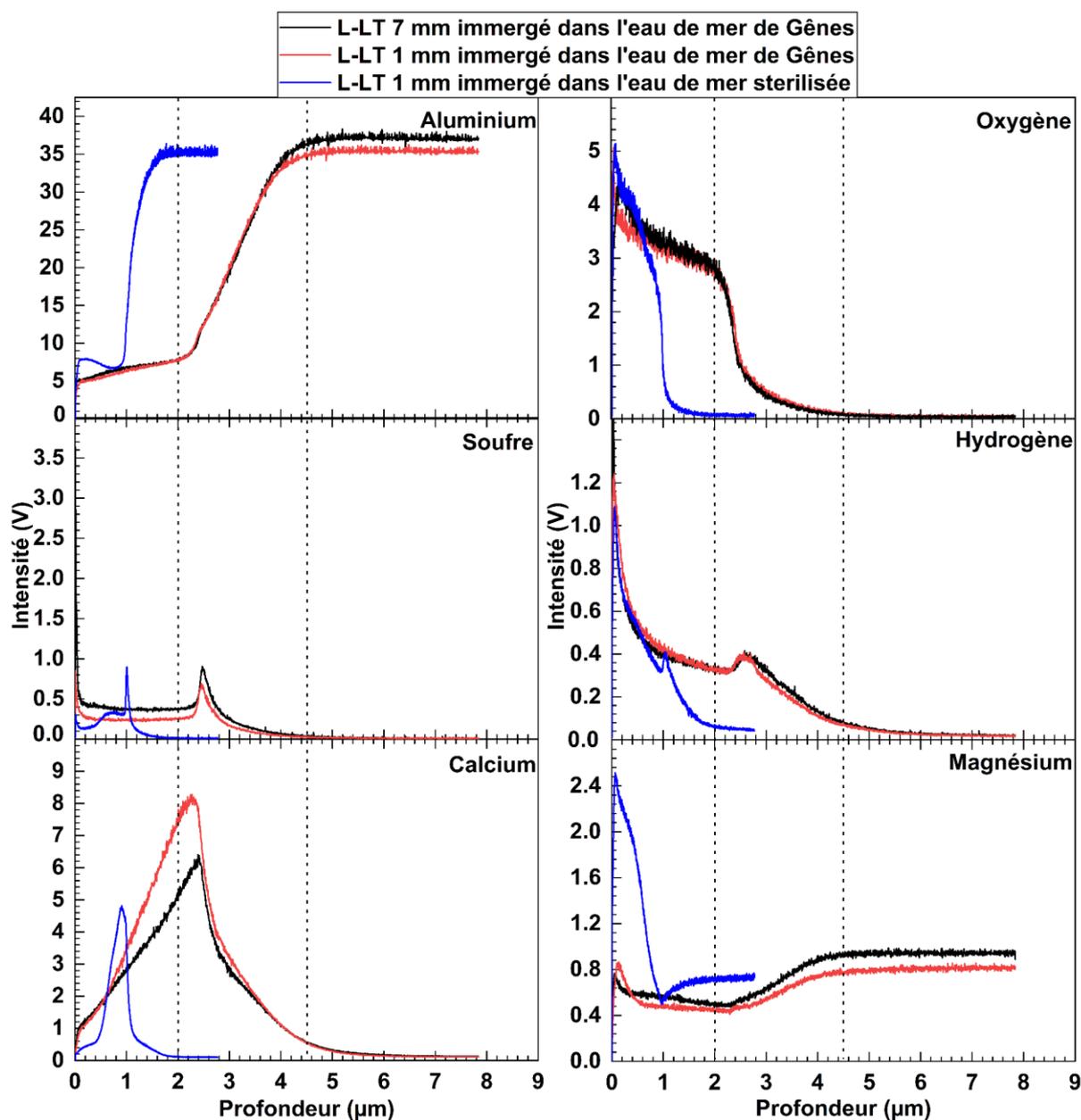


Figure 4-10 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour des échantillons L-LT 1 mm_1 mois_L et L-LT 7 mm_1 mois_L et pour le témoin abiotique L-LT 1 mm_1 mois_S.

Les mêmes éléments (Al, O, S, H, Ca et Mg) ont été détectés sur l'échantillon immergé en eau de mer stérilisée. Les signaux Al et O ont montré une forme globale similaire à celle observée pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes, ce qui permet de distinguer 3 zones sur le profil de l'échantillon immergé en eau de mer stérilisée : une couche, une zone interfaciale et le substrat. L'enrichissement en H à la surface de l'échantillon a montré que la couche formée dans l'eau de mer stérilisée est également une couche d'oxy-hydroxyde. Cependant, l'augmentation abrupte du signal Al et la diminution abrupte du signal O se sont produites pour des profondeurs de décapage plus courtes

(1 μm) pour l'échantillon immergé pendant 1 mois dans l'eau de mer stérilisée par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm immergé pendant 1 mois dans l'eau de mer de Gênes : ceci montre que la couche formée dans l'eau de mer stérilisée est significativement plus fine que celle formée pendant l'immersion dans l'eau de mer de Gênes en accord avec les résultats de la figure 4-4.

En outre, la couche formée dans l'eau de mer stérilisée contient également du S, mais, dans ce cas, cela ne peut pas être attribué à l'activité des micro-organismes. Ce résultat a donc montré que le S, provenant probablement des ions sulfates contenus dans l'eau de mer stérilisée, peut être incorporé dans la couche pendant sa croissance. Ceci suggère, comme mentionné précédemment, que la quantité de S détectée pour l'échantillon immergé dans l'eau de mer de Gênes est probablement liée, au moins en partie, au S incorporé sous forme d'ions sulfates provenant de l'eau de mer de Gênes. Cependant, la présence de S sous forme d'ions sulfures dans la couche formée dans l'eau de mer de Gênes, due à l'activité de micro-organismes, ne peut pas être exclue ; cette hypothèse a été renforcée par la quantité plus élevée de S dans la couche formée dans l'eau de mer de Gênes par rapport à celle formée dans l'eau de mer stérilisée (Figure 4-10). De même, la quantité de Ca est significativement inférieure dans la couche formée dans l'eau de mer stérilisée par rapport à celle formée dans l'eau de mer de Gênes. Encore une fois, cela pourrait s'expliquer en considérant que, pour l'échantillon immergé dans l'eau de mer stérilisée, la quantité de Ca est seulement liée à la présence d'espèces de Ca dans l'eau de mer, le Ca étant simplement incorporé dans la couche pendant sa croissance. Au contraire, la quantité élevée de Ca dans la couche formée sur l'échantillon immergé dans l'eau de mer de Gênes suggère que le Ca est incorporé dans la couche à partir des espèces de Ca présentes dans l'eau de mer, mais que sa présence à l'intérieur de la couche est également le résultat de l'activité des micro-organismes. Enfin, il est également important de noter la très grande quantité de Mg à l'intérieur de la couche formée dans l'eau de mer stérilisée, alors que le Mg n'est observé qu'à l'extrême surface pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes. Ce résultat confirme que l'échantillon est beaucoup plus réactif en l'absence de micro-organismes, et que la couche formée est significativement moins protectrice que celle formée dans l'eau de mer de Gênes.

4.2. Influence d'une sollicitation mécanique sur la croissance de la couche

Des éprouvettes de traction polies au papier SiC 240 ont été immergées dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois, en étant sollicitées en flexion (utilisation d'un bâti de flexion 4 points) afin d'étudier l'influence de l'application d'une sollicitation mécanique sur la formation de la couche sur l'alliage 5083. A titre d'exemple, la Figure 4-11 montre des images de la surface d'une éprouvette L-LT 7 mm avant (éprouvette nue, Figure 4-11 (a)) et après une immersion dans l'eau de

mer de Gênes pendant 15 jours (Figure 4-11 (b)), 1 mois (Figure 4-11 (c)) et 2 mois (Figure 4-11 (d)) sous sollicitation mécanique. Les essais ont été réalisés dans des bains à l'abri du soleil ; ainsi, aucun effet de la luminosité ne peut être recherché.

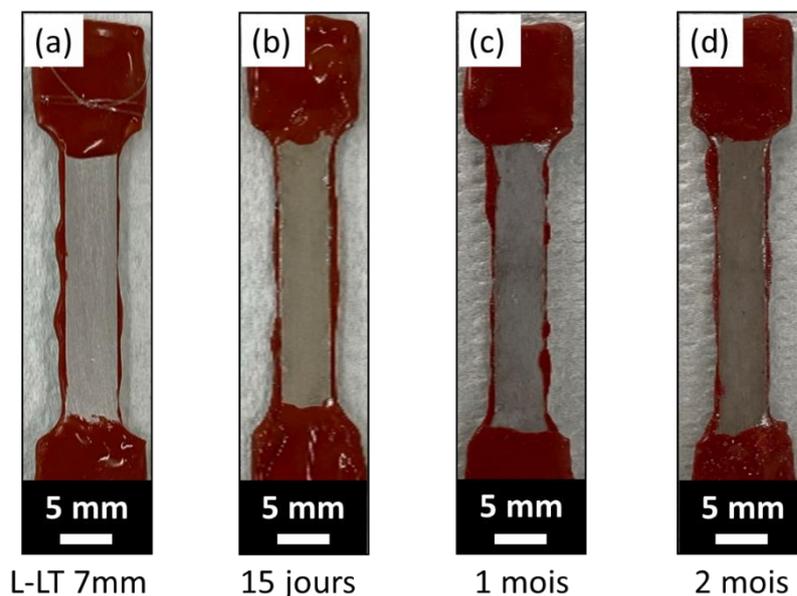


Figure 4-11 : Images montrant la surface des éprouvettes L-LT 7 mm (a) avant, et après une immersion dans des bains contenant de l'eau de mer de Gênes pendant (b) 15 jours, (c) 1 mois et (d) 2 mois sous sollicitation mécanique.

Comme pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes sans sollicitation mécanique, des modifications de surface, associées à la croissance d'une couche (Figure 4-12), sont observées pour les éprouvettes de traction immergées sous sollicitation mécanique dans de l'eau de mer de Gênes (Figure 4-11). La couche semble plus homogène pour les éprouvettes de traction que pour les échantillons immergés sans sollicitation mécanique (Figure 4-2). Cette homogénéité est observée quelle que soit la durée d'immersion. Aucune piqûre n'a été observée sur les éprouvettes de traction après 2 mois d'immersion sous sollicitation mécanique dans l'eau de mer de Gênes. En revanche, une poudre blanche est observée sur les côtés des éprouvettes, au niveau de la protection en silicone, pour toutes les durées d'immersion. Cela suggère que la surface contenue sous le silicone a été corrodée. Ces observations mettent en évidence le caractère protecteur de la couche formée dans l'eau de mer de Gênes.

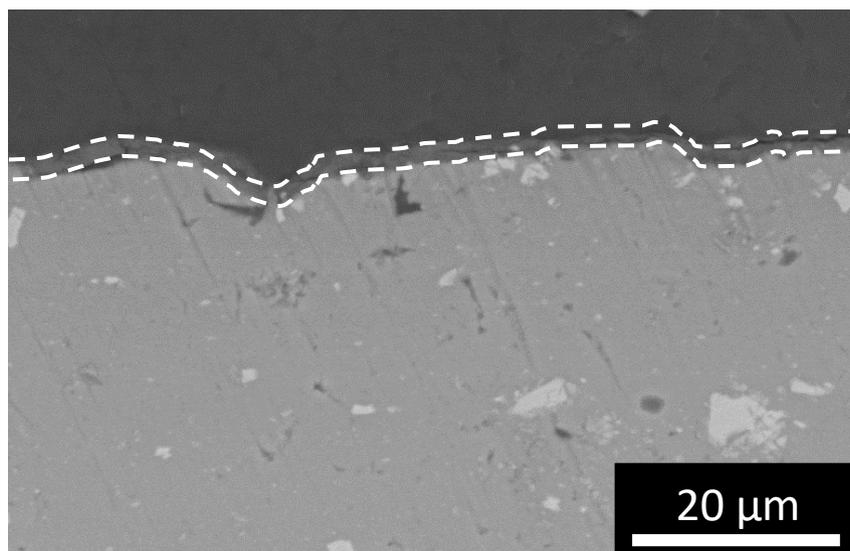


Figure 4-12 : Image MEB montrant la couche formée sous sollicitation mécanique sur les éprouvettes L-LT 7 mm après une immersion dans des bains contenant de l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours.

Afin de caractériser l'épaisseur de la couche formée sur les éprouvettes immergées sous sollicitation mécanique dans de l'eau de mer, des observations MEB sur des coupes transversales ont été réalisées de manière identique à ce qui avait été fait pour les échantillons immergés sans sollicitation mécanique. Les résultats sont présentés dans la Figure 4-13 pour les éprouvettes L-LT 1 mm et L-LT 7 mm après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion sous sollicitation mécanique. Tout d'abord, les résultats montrent une couche plus épaisse sur la plaque de 7 mm par rapport à la plaque de 1 mm, pour toutes les durées d'immersion. De plus, pour les plaques de 1 mm comme pour celles de 7 mm, l'épaisseur de la couche augmente légèrement avec le temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents (Figure 4-4, Figure 4-6 et Figure 4-9) qui mettent en évidence l'influence de la microstructure et du temps d'immersion sur la formation de la couche. Ainsi, la sollicitation mécanique ne semble pas avoir d'influence sur les mécanismes de formation de la couche. Cependant, pour les deux plaques et quel que soit le temps d'immersion, l'épaisseur de la couche développée sur les éprouvettes de traction immergées sous sollicitation mécanique dans de l'eau de mer de Gênes est plus faible que celle obtenue pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes sans sollicitation mécanique. Par exemple, l'échantillon L-LT 1 mm a une épaisseur de couche d'environ 3 μm et 1,1 μm après immersion dans l'eau de mer de Gênes sans et sous sollicitation mécanique, respectivement. Ces résultats mettent ainsi clairement en évidence une influence de la sollicitation mécanique sur la croissance de la couche. Néanmoins, il aurait été nécessaire de réaliser d'autres essais pour pouvoir discuter de ces effets plus longuement. En effet, on ne peut pas omettre, par exemple, de s'interroger sur l'influence des conditions physico-chimiques locales sur la croissance de la couche : dans le bâti de flexion, les éprouvettes ne sont pas

exposées à l'eau de mer de Gênes dans des conditions équivalentes à celles des autres échantillons, le milieu étant plus confiné au niveau du bâti de flexion. Il s'agira donc, dans l'avenir, de faire des essais complémentaires pour obtenir des résultats plus robustes quant à l'influence d'une sollicitation mécanique sur la croissance de la couche en milieu marin.

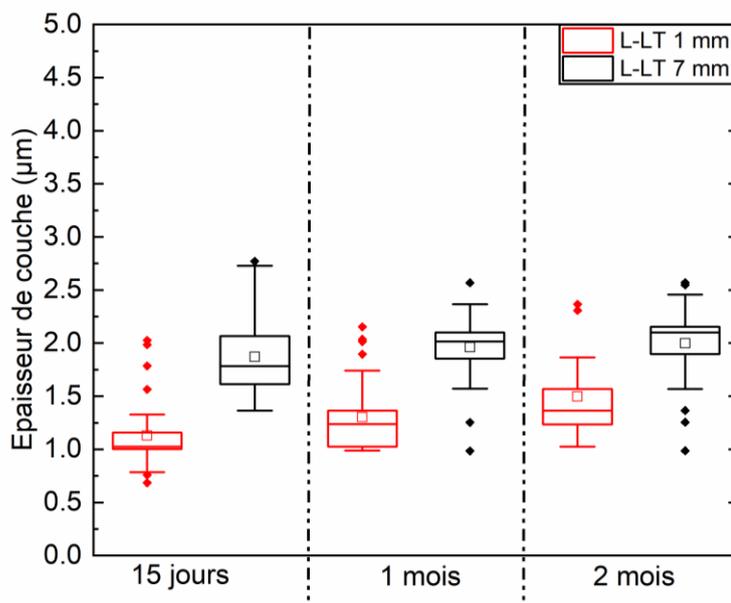


Figure 4-13 : Epaisseur de la couche formée lors de l'immersion dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois. Les résultats sont donnés pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm de l'alliage AA5083 Al-Mg. Les échantillons étaient sollicités en flexion lors de l'immersion.

4.3. Conclusions

La couche formée à la surface d'un alliage 5083 H111 en présence de micro-organismes, pendant différents temps d'immersion dans l'eau de mer naturelle, a été caractérisée à l'aide du MEB-EDS et de la GDOES, et l'influence de la sollicitation mécanique sur la croissance de la couche a été étudiée. La couche a une structure et une composition similaires pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm.

- Elle correspond à une couche d'oxy-hydroxyde séparée du substrat par une zone interfaciale. La couche est principalement composée de O et d'Al, qui sont distribués de manière homogène à l'intérieur de celle-ci, et contient également du Mg, qui est essentiellement présent dans sa partie externe. Le S a également été détecté à la fois dans la partie externe de la couche et dans la zone interfaciale, et le Ca est principalement présent dans la zone interfaciale. La couche est plus épaisse pour les échantillons LT-ST de 7 mm par rapport aux échantillons L-LT

de 1 mm et L-LT de 7 mm, ce qui montre une influence de la microstructure du substrat sur la formation et la croissance de la couche.

- Lorsque l'échantillon L-LT 1 mm a été immergé dans de l'eau de mer stérilisée, c'est-à-dire en l'absence de micro-organismes, une couche plus fine s'est formée à la surface de l'échantillon. Cette couche est également une couche d'oxy-hydroxyde, mais avec une quantité plus faible de S et de Ca, et une quantité significativement plus élevée de Mg. Ce résultat a démontré l'influence des micro-organismes sur la croissance de la couche. Cependant, les mécanismes de croissance de la couche dans des conditions biotiques ne sont pas au centre de l'étude ; ils seront analysés dans des travaux futurs.

La couche formée sous sollicitation mécanique dans l'eau de mer de Gênes est plus épaisse pour la plaque de 7 mm par rapport à la plaque de 1 mm, ce qui confirme l'influence de la microstructure du substrat sur la formation et la croissance de la couche. La couche est également plus fine pour les éprouvettes de traction immergées sous sollicitation mécanique que pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes, ce qui démontre une influence de l'état de contraintes sur la croissance de la couche.

**Chapitre 5 : Influence des modifications de
surface sur les propriétés en service de
l'alliage d'aluminium 5083**

Chapitre 5 : Influence des modifications de surface sur les propriétés en service de l'alliage d'aluminium 5083

Ce chapitre vise à caractériser les propriétés en service, et en particulier le comportement en corrosion, du matériau revêtu. Dans un premier temps, l'impact de la formation de la couche lors de l'exposition au milieu marin sur les propriétés mécaniques de l'alliage 5083 sera étudié. Le comportement en corrosion du matériau revêtu sera ensuite étudié en le comparant avec celui du matériau de référence (matériau nu), mais aussi avec un témoin abiotique (échantillons immergés dans l'eau de mer stérilisée).

5.1. Impact de la modification de surface sur les propriétés mécaniques de l'alliage

Rappelons que l'idée principale du projet MICOATEC est de reproduire en milieu abiotique la couche observée après exposition au milieu marin naturel, cette couche semblant présenter des propriétés anticorrosion. Il est donc important de vérifier ces propriétés ; toutefois, il est aussi nécessaire de vérifier tout d'abord que la croissance de cette couche n'induit pas d'abaissement des propriétés mécaniques de l'alliage, ce qui serait préjudiciable pour une utilisation ultérieure. Pour cela, des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes de 1 mm et de 7 mm ayant été immergées, sans et avec sollicitation mécanique, à Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois : ces expositions sont appelées immersion simple (IS) et immersion sous contrainte (ISM), respectivement. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, les essais de traction ont été réalisés sur 2 échantillons/tôles pour les éprouvettes immergées IS. En revanche, pour des raisons liées à un nombre restreint d'échantillons, seule une éprouvette/tôle a été testée dans le cas de l'immersion ISM.

5.1.1. Influence de la formation de la couche en eau de mer à Gênes sur les propriétés mécaniques de l'alliage

Dans une première étape, les éprouvettes immergées en milieu marin sans sollicitation mécanique ont été étudiées. L'attention est tout d'abord portée aux éprouvettes immergées IS de la tôle de 1 mm (Figure 5-1 (a)). Le phénomène de Lüders et l'effet Portevin-Le Chatelier (PLC) sont évidents pour les éprouvettes nues comme revêtues quelle que soit la durée d'immersion. De plus, comme pour le matériau nu, l'effet Portevin-Le Chatelier (PLC) se traduit pour les éprouvettes revêtues par des bandes de type A suivies de bandes de type B. Une légère diminution de la contrainte d'écoulement est notée

pour les éprouvettes immergées par rapport aux éprouvettes nues. Les principales grandeurs caractéristiques des propriétés mécaniques en traction de l'alliage, issues des essais de traction, sont reportées dans l'insert de la Figure 5-1 (a). Les valeurs de la limite d'élasticité $R_{e0,2}$ et de la résistance maximale à la traction R_m des éprouvettes immergées pendant 15 jours et 1 mois ($R_{e0,2}$: 150 et 149 MPa, et R_m : 300 et 302 MPa, pour 15 jours et 1 mois d'immersion, respectivement) sont similaires à celles des éprouvettes nues ($R_{e0,2} = 148$ MPa et $R_m = 300$ MPa) ; l'éprouvette immergée pendant 2 mois présente quant à elle une limite d'élasticité et une résistance maximale ($R_{e0,2}$: 142 MPa et R_m : 287 MPa et) un peu plus faibles que l'éprouvette nue, traduisant un très léger abattement des propriétés mécaniques après 2 mois d'immersion en milieu marin (chute de 4 % sur le R_m). Pour ce qui concerne l'allongement à rupture A, il est difficile de relever une vraie tendance, et les différences observées ne semblent pas significatives.

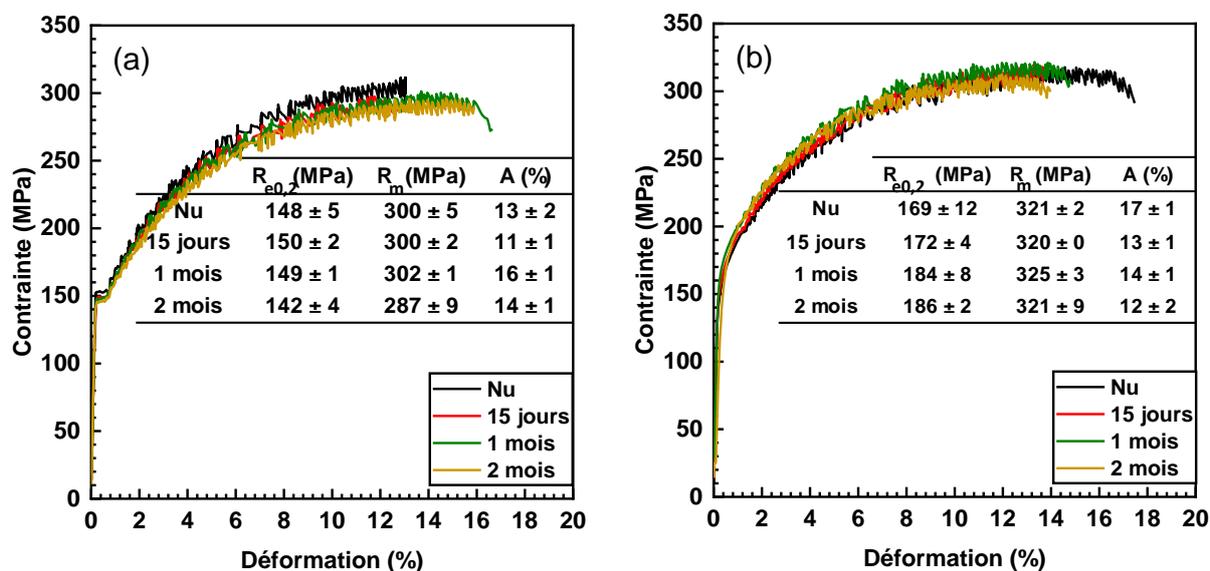


Figure 5-1 : Courbes contrainte/déformation et valeurs des paramètres caractéristiques extraites des courbes de traction des échantillons (a) L-LT 1 mm et (b) L-LT 7 mm.

Les courbes contrainte-déformation ont également été tracées pour la tôle de 7 mm ayant été immergée en milieu marin sans sollicitation mécanique. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-1 (b). Les courbes obtenues pour les éprouvettes revêtues sont de la même forme que celles des éprouvettes nues, et ne présentent que des instabilités de type PLC qui se manifestent par des bandes de type A suivies de bandes de type B. Aucune diminution de la contrainte d'écoulement après immersion n'est observable. Comme pour les éprouvettes L-LT 1 mm (Figure 5-1 (a)), les valeurs des grandeurs caractéristiques des propriétés mécaniques en traction ont été extraites des courbes contrainte-déformation (insert dans la Figure 5-1 (b)). On relève que les valeurs de $R_{e0,2}$ et de R_m sont

similaires pour les éprouvettes revêtues par rapport aux éprouvettes nues. En revanche, un abattement non négligeable de l'allongement à rupture A est observé pour toutes les éprouvettes revêtues par rapport aux éprouvettes nues. Cela mériterait d'être vérifié et expliqué. On pourrait notamment s'interroger sur une éventuelle fragilisation par l'hydrogène de l'alliage en lien avec de l'hydrogène produit suite aux processus électrochimiques, mais, en l'état, il est impossible de statuer.

Les résultats obtenus montrent donc que, pour la tôle de 1 mm, un léger abattement de la contrainte d'écoulement et de R_m est observé, en particulier pour des temps longs d'immersion. Pour la tôle de 7 mm, un effet de l'immersion en milieu marin est observable sur les valeurs de l'allongement à rupture, même pour les temps courts d'immersion. Ces résultats suggèrent qu'une étude approfondie de l'effet de la croissance de la couche sur les propriétés mécaniques de l'alliage 5083 devra être menée lors de développements ultérieurs, de façon à vérifier qu'il n'y ait pas d'abattement rédhibitoire des propriétés mécaniques de l'alliage revêtu. Notons par ailleurs que les éprouvettes revêtues L-LT 7 mm présentent des propriétés mécaniques (R_m et $R_{e0,2}$) un peu plus importantes que les éprouvettes revêtues L-LT 1 mm, ce qui avait déjà été observé sur les éprouvettes nues de ces 2 tôles (voir paragraphe 3.1.3 du chapitre 3), et se retrouve logiquement vu les faibles effets de l'immersion en milieu marin.

La Figure 5-2 présente les faciès de rupture obtenus à l'issue des essais de traction pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm immergés dans l'eau de mer à Gênes. Ces faciès sont similaires à ceux obtenus sur échantillons nus (Figure 3-6), c'est-à-dire qu'ils présentent des cupules synonymes de fracture ductile. Aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les éprouvettes revêtues quelle que soit la tôle (1 ou 7 mm).

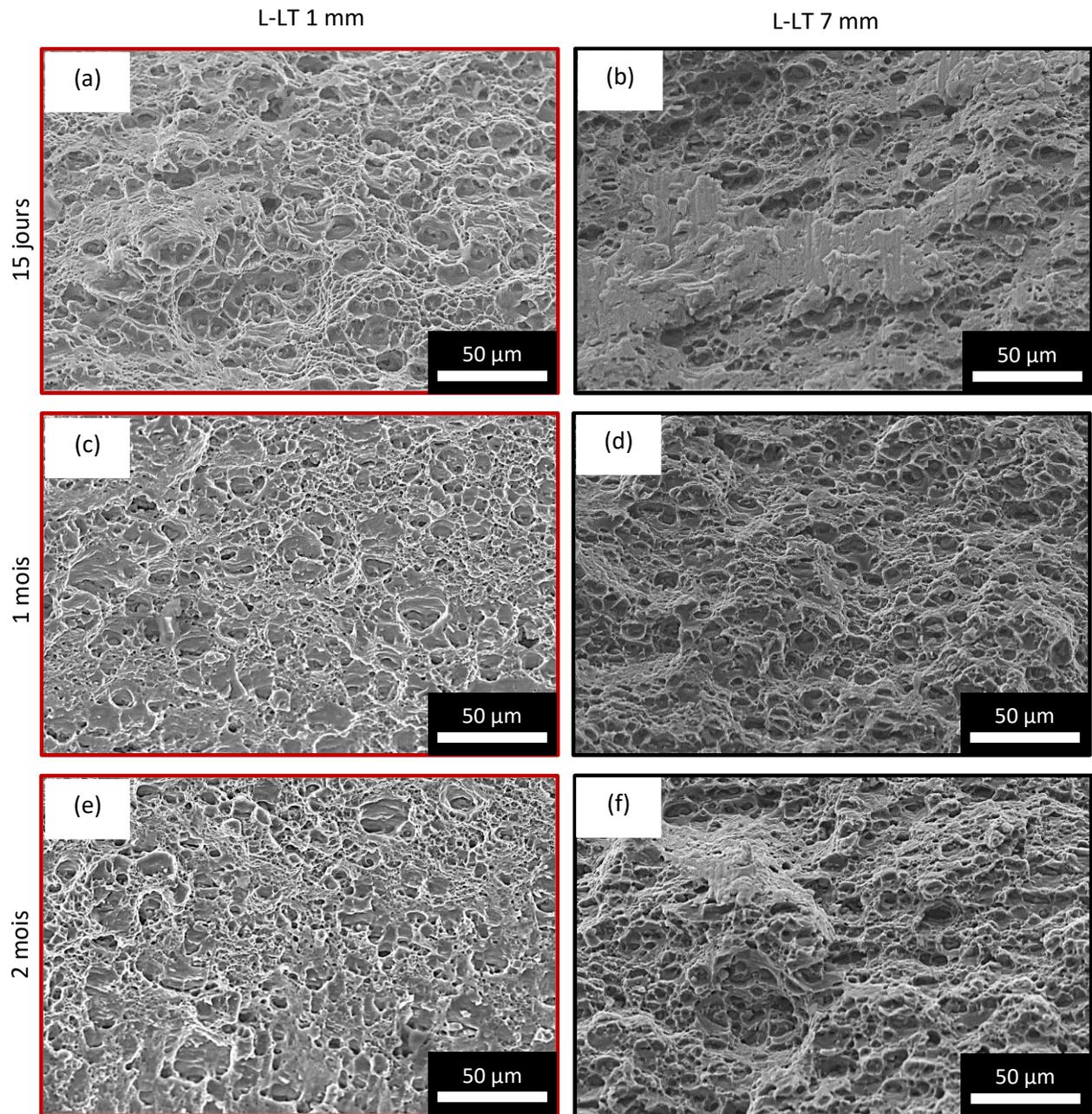


Figure 5-2 : Faciès de rupture des échantillons L-LT 1 mm (a) 15 jours, (c) 1 mois et (e) 2 mois, et des échantillons L-LT 7 mm (b) 15 jours, (d) 1 mois et (f) 2 mois.

Dans une deuxième étape, des essais de traction ont été réalisés sur les éprouvettes immergées en eau de mer à Gênes sous sollicitation en flexion. En effet, il a été montré, dans le chapitre 4, que la couche formée sur des éprouvettes sollicitées en flexion était plus fine. Il s'agit donc d'évaluer si ces modifications de cinétique de croissance de la couche sous l'effet d'une sollicitation mécanique impactent les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage.

La Figure 5-3 montre les courbes contrainte-déformation des échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm immergés sous sollicitation mécanique (ISM) pendant 15 jours. Les courbes obtenues pour les matériaux nus et pour les échantillons immergés en simple immersion (IS) pendant la même durée sont reportées pour comparaison. Pour les 2 tôles, les courbes des éprouvettes ISM sont de même forme que celles des éprouvettes nues et des éprouvettes IS. Aucune variation significative de la contrainte d'écoulement n'est observée. De plus, les valeurs de $R_{e0,2}$, R_m , et A ne varient pas de manière significative entre ces différents échantillons. Cela suggère que, pour les temps courts d'immersion, l'application d'une sollicitation mécanique pendant l'immersion ne modifie pas suffisamment la croissance de la couche par rapport à ce qui est observé pour des échantillons recouverts d'une couche formée en l'absence de sollicitation mécanique, pour observer des évolutions différentes sur les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage.

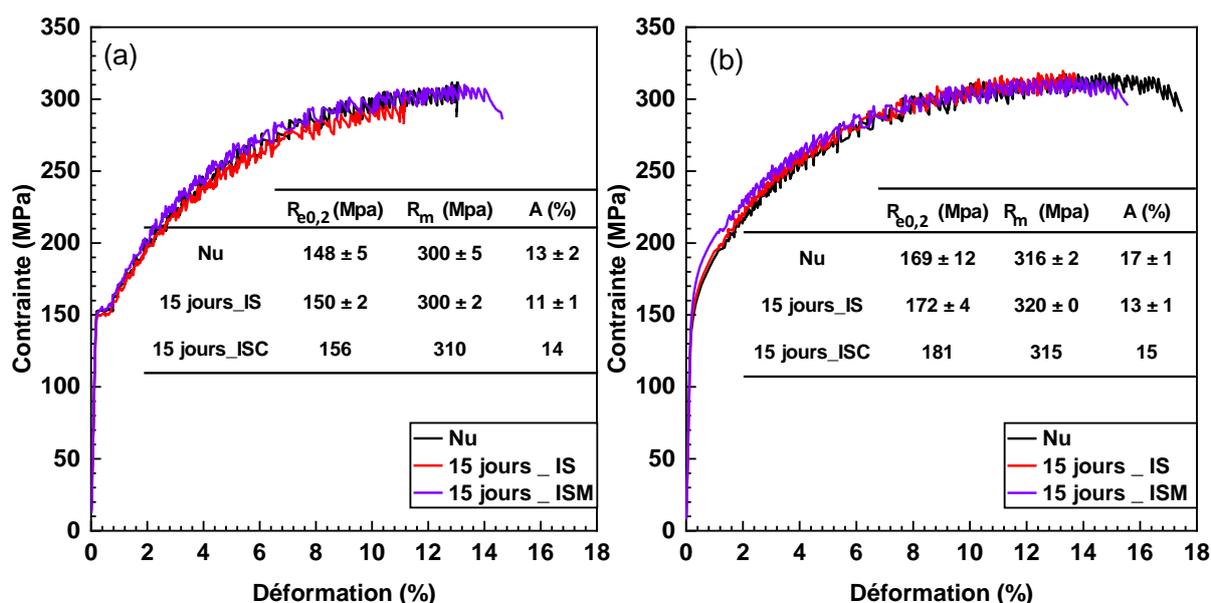


Figure 5-3 : Courbes contrainte/déformation et valeurs des paramètres caractéristiques du comportement mécanique extraites des courbes de traction des échantillons (a) L-LT 1 mm et (b) L-LT 7 mm.

Lorsque l'attention est portée sur les temps longs d'immersion, c'est-à-dire pour 1 mois et 2 mois d'immersion à Gênes (Figure 5-4), aucune différence entre éprouvettes revêtues, qu'elles aient été exposées sans ou avec sollicitation mécanique (IS et ISM), et éprouvettes nues n'est observée pour la tôle de 1 mm, si ce n'est une augmentation de l'allongement à rupture des éprouvettes IS et ISM par rapport au matériau nu qui est assez difficile à expliquer en l'état. Pour la tôle de 7 mm, le résultat notable est la diminution de l'allongement à rupture après immersion, cette diminution étant toutefois

similaire que la couche se soit formée en l'absence ou sous sollicitation mécanique. Les faciès de rupture observés pour les échantillons ISM (Figure 5-5) sont similaires aux faciès observés pour les échantillons nus et aux échantillons IS, ce qui était attendu vu les courbes de traction obtenues. Ces résultats complémentaires obtenus avec des échantillons immergés en eau de mer sous sollicitation mécanique nous ramènent donc aux conclusions précédentes données pour les échantillons immergés sans sollicitation mécanique ; il semble nécessaire d'être vigilant, dans les développements ultérieurs, aux éventuels effets néfastes de la croissance de la couche sur les propriétés mécaniques de l'alliage, en particulier pour les tôles plus épaisses (7 mm).

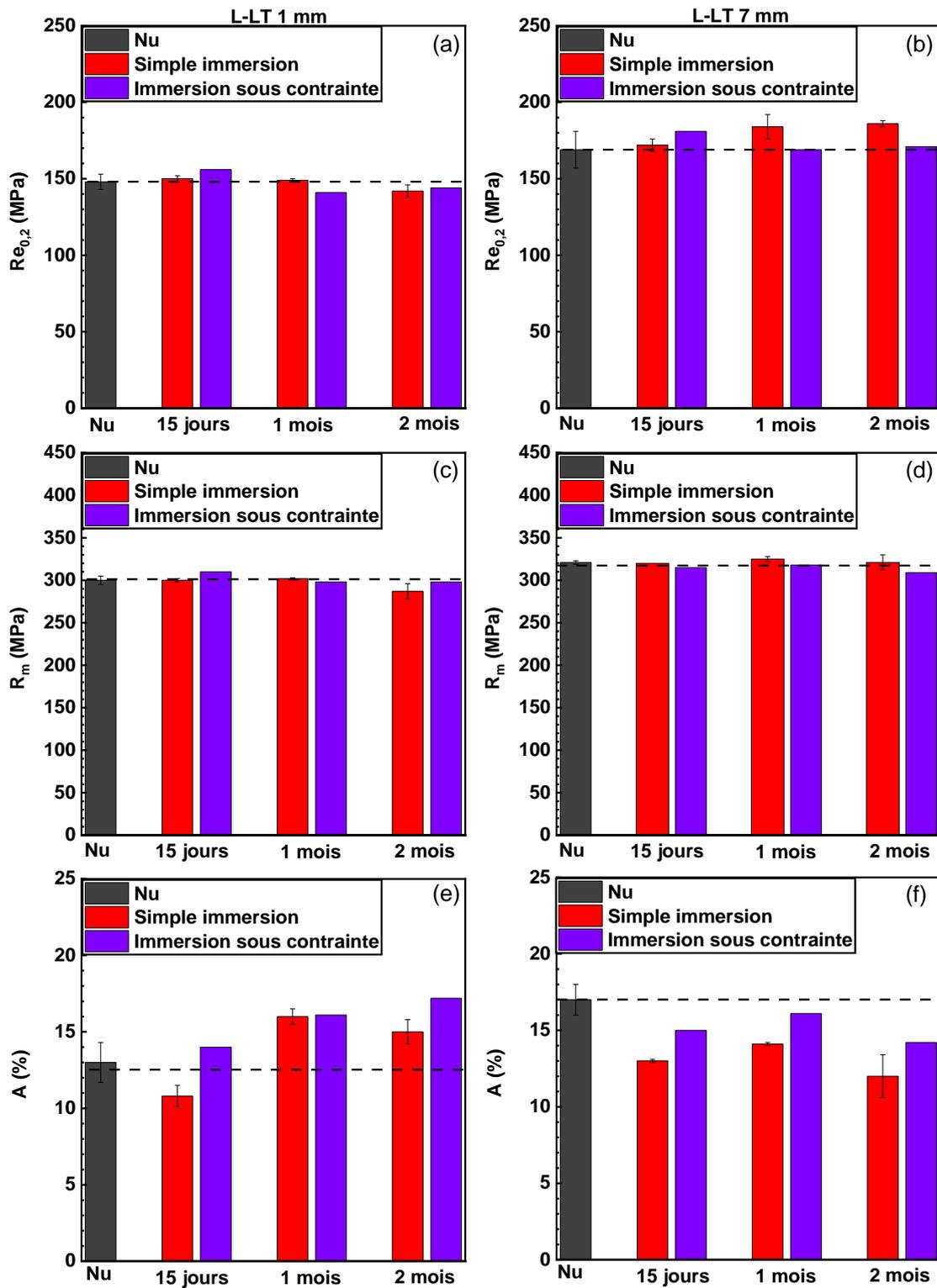


Figure 5-4 : Paramètres caractéristiques des propriétés mécaniques extraits des courbes contrainte-déformation tracées à l'air pour les échantillons L-LT 1 mm (a) $Re_{0,2}$, (c) R_m et (e) A ainsi que pour les échantillons L-LT 7 mm (b) $Re_{0,2}$, (d) R_m et (f) A.

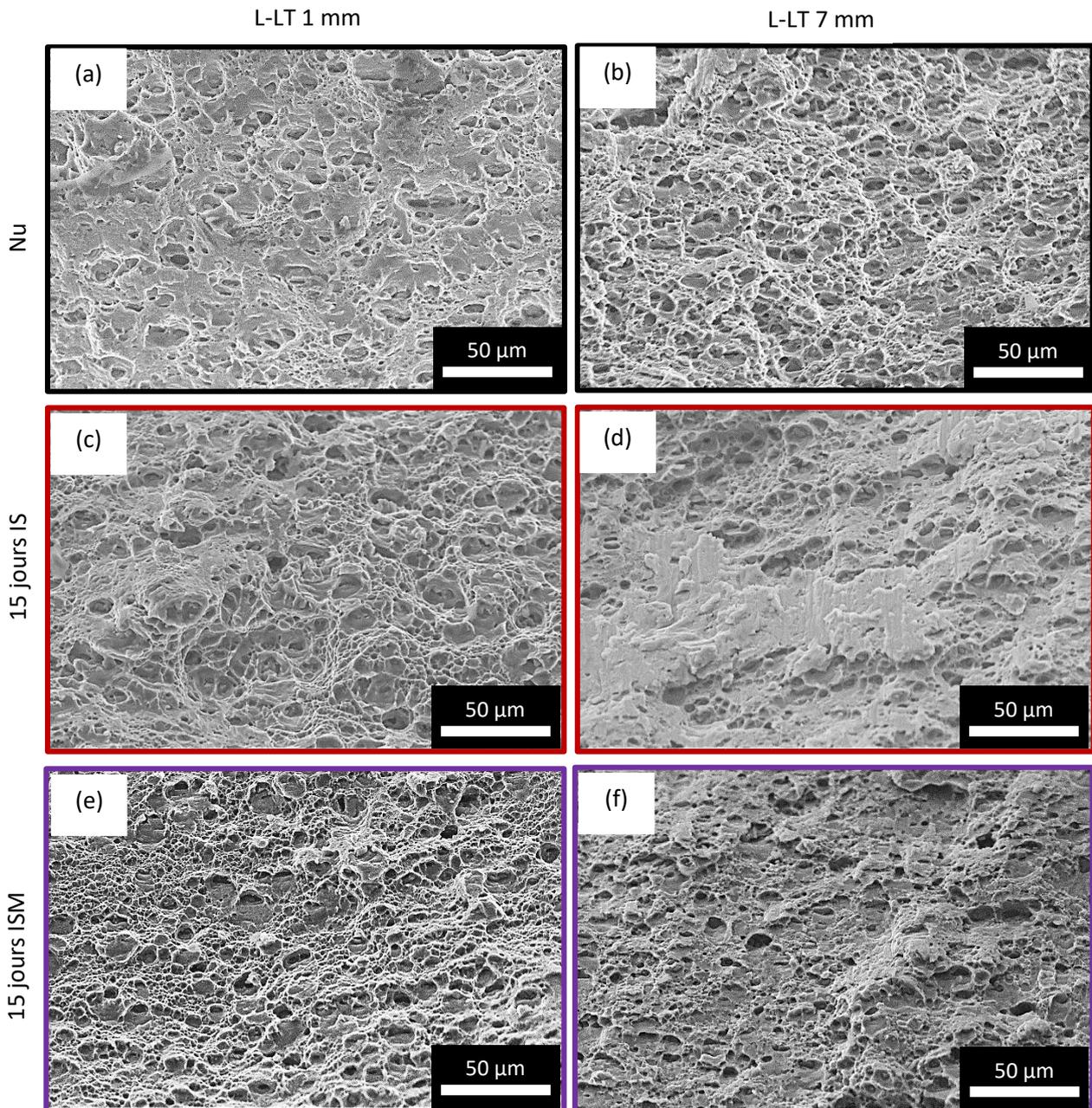


Figure 5-5 : Faciès de rupture des échantillons immergés pendant 15 jours en eau de mer à Gênes L-LT 1 mm (a) nu, (c) immergé simplement et (e) immergé avec sollicitation mécanique et L-LT 7 mm (b) nu, (d) immergé simplement et (f) immergé avec sollicitation mécanique.

5.1.2. Influence du milieu d'immersion sur les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage

Même si nous avons montré précédemment qu'il pouvait y avoir quelques évolutions des propriétés mécaniques de l'alliage après une immersion en eau de mer à Gênes, les effets observés de la formation de la couche sur les propriétés mécaniques de l'alliage restent faibles, et nous avons essentiellement attiré l'attention sur la nécessité de vérifier ce point lors des développements

ultérieurs. Pour compléter ces résultats, des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes immergées dans une solution de NaCl 3,5% pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois de façon à considérer l'effet des micro-organismes sur la croissance de la couche, sur ses propriétés anticorrosion et sur les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage.

Les Figure 5-6 et Figure 5-7 montrent les courbes contrainte-déformation tracées pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm nus et immergés pendant 15 jours dans NaCl 3,5%, respectivement. La forme des courbes est identique à celle des courbes tracées pour les échantillons immergés en eau de mer à Gênes, avec des phénomènes de Lüders et des effets PLC pour la tôle de 1 mm (Figure 5-6) et uniquement des effets PLC pour la tôle de 7 mm (Figure 5-7). Toutefois, il est intéressant de noter la diminution significative de la contrainte d'écoulement après immersion en milieu NaCl 3,5%, pour les deux tôles. Cela laisse supposer un endommagement en corrosion notable des éprouvettes à l'issue de l'immersion en milieu NaCl. De plus, par rapport aux éprouvettes nues et aux éprouvettes immergées dans l'eau de mer, les effets PLC des éprouvettes L-LT 1 mm et L-LT 7 mm immergées dans NaCl 3,5% se traduisent par des bandes différentes, ici des bandes de type B suivies par des bandes de type C (dans Figure 5-6 (b) et (c), et Figure 5-7 (b) et (c)). La différence entre type de bandes caractéristiques des effets PLC peut s'expliquer par la présence d'hydrogène à l'intérieur des éprouvettes, cet élément pouvant avoir été produit par les phénomènes de corrosion lors de l'immersion en milieu NaCl 3,5%. En effet, plusieurs auteurs ont montré un effet de l'hydrogène sur les effets PLC [157,158].

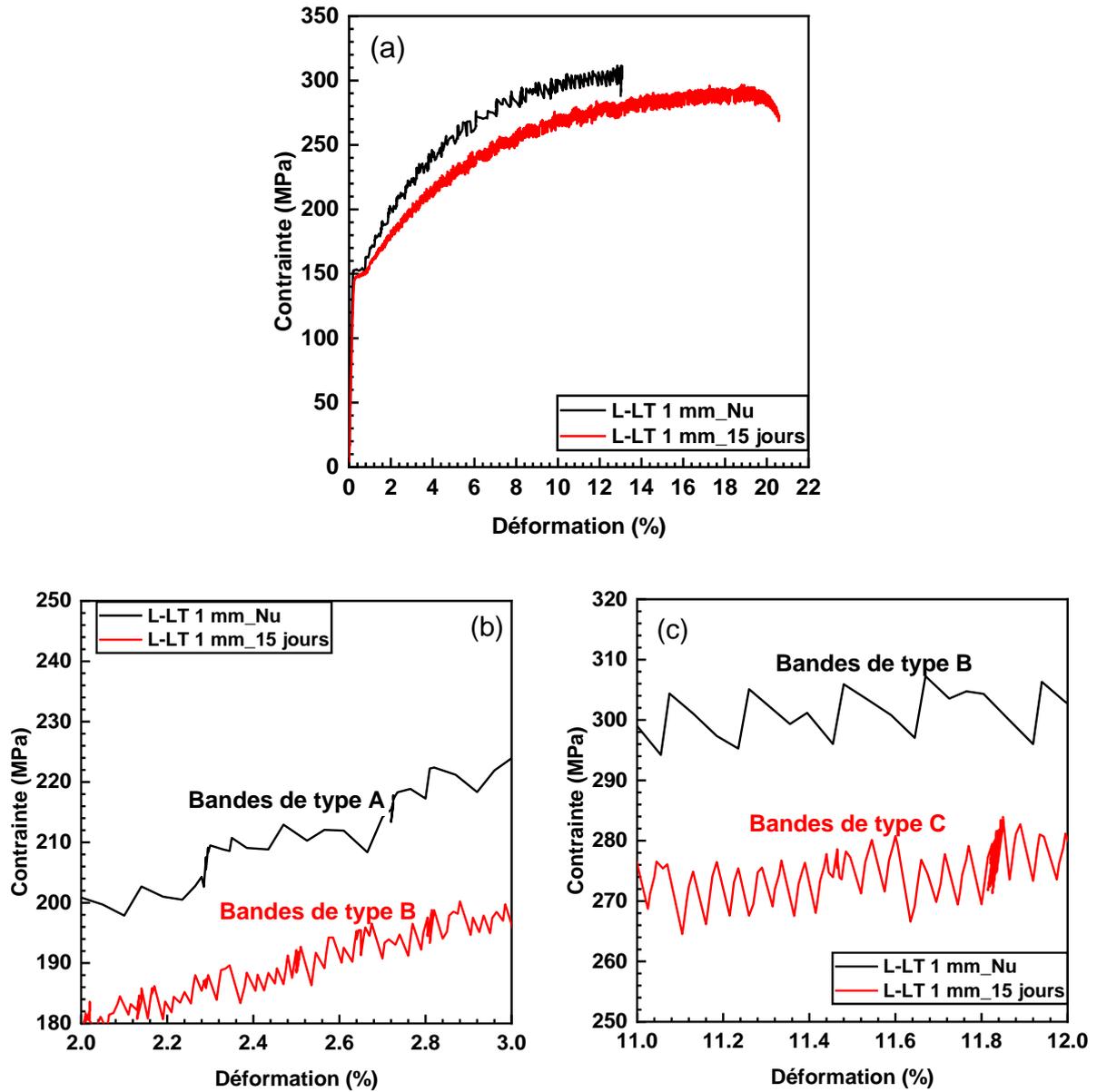


Figure 5-6 : (a) Courbes contrainte/déformation des échantillons L-LT 1 mm nus et immergés 15 jours dans NaCl 3.5%, (b) et (c) zoom sur les courbes contrainte/déformation.

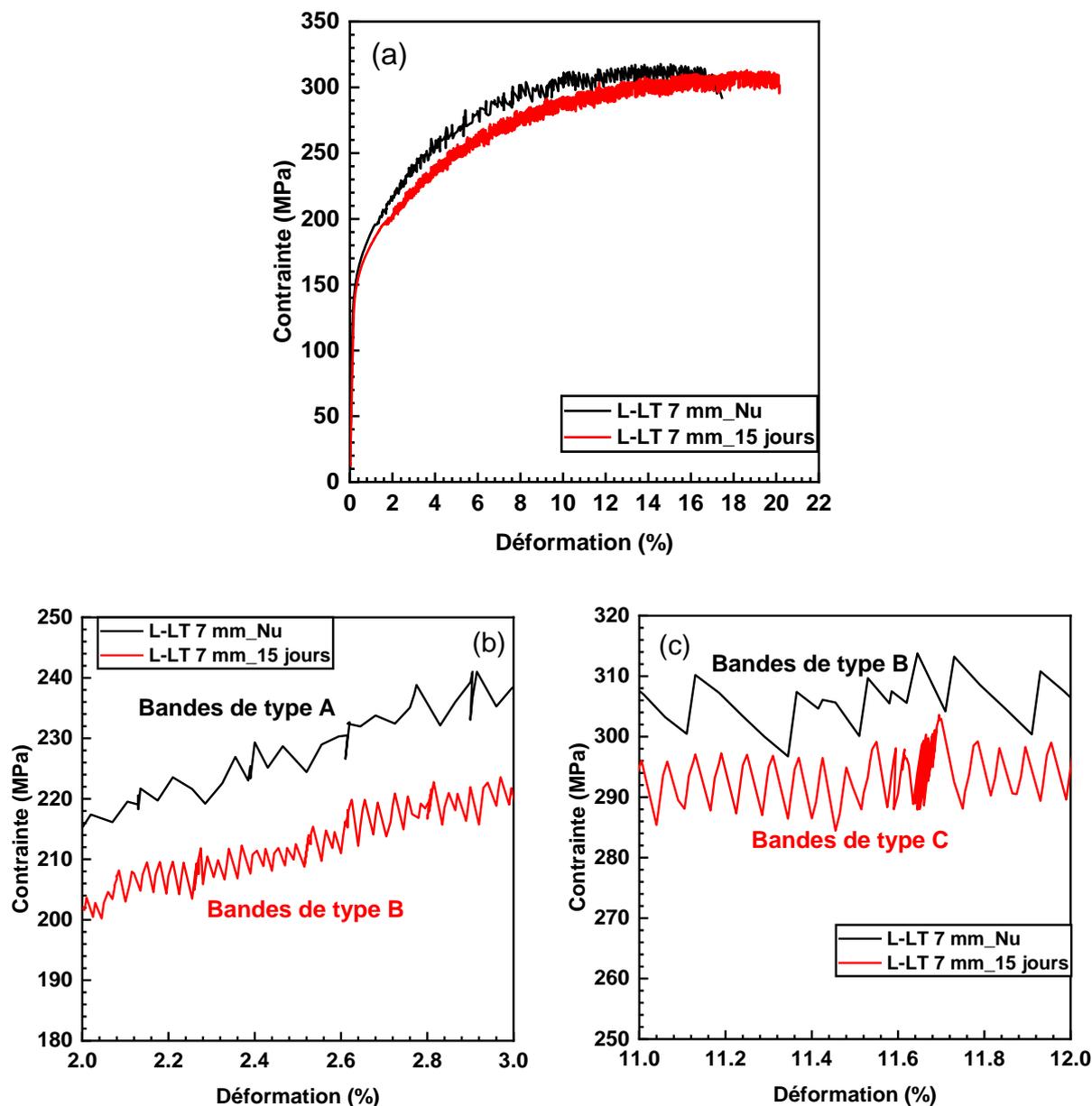


Figure 5-7 : (a) Courbes contrainte/déformation des échantillons L-LT 7 mm nus et immergés 15 jours dans NaCl 3.5%, (b) et (c) zoom sur les courbes contrainte/déformation.

Les courbes de traction obtenues pour le matériau nu, et les éprouvettes immergées pendant 15 jours en eau de mer et dans une solution NaCl 3,5 % ont été reportées sur la Figure 5-8 pour une meilleure comparaison des résultats. Les résultats montrent clairement que l'exposition à la solution NaCl 3,5% se traduit pas une forte diminution de la contrainte d'écoulement du matériau, ce qui n'est pas le cas de l'immersion en milieu marin naturel. Ces résultats suggèrent donc fortement que la couche formée en milieu eau de mer à Gênes possède des propriétés anticorrosion particulièrement

intéressantes, même si, comme dit précédemment, quelques évolutions des propriétés mécaniques de l'alliage ont pu être observées après immersion dans ce milieu.

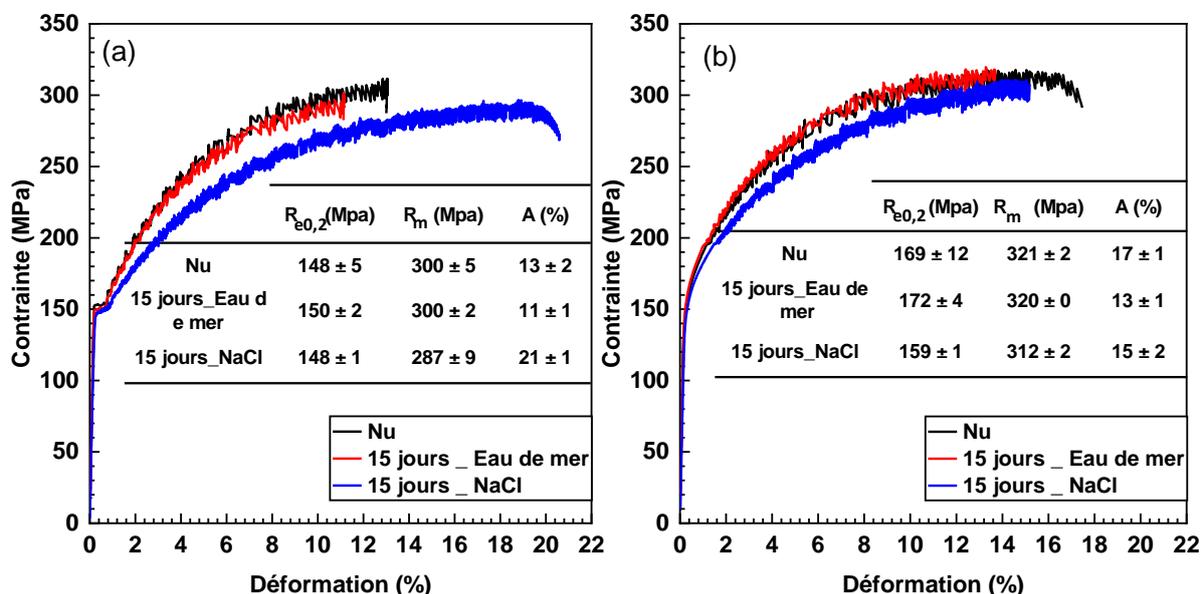


Figure 5-8 : Courbes contrainte/déformation et valeurs des paramètres caractéristiques du comportement mécanique extraites des courbes de traction des échantillons (a) L-LT 1 mm et (b) L-LT 7 mm.

Les résultats obtenus pour des durées d'immersion plus longues en milieu NaCl (1 et 2 mois) confirment les résultats obtenus après seulement 15 jours d'immersion. Ils ne sont pas présentés par souci de concision.

5.2. Comportement en corrosion des surfaces modifiées

Les résultats précédents ont suggéré que la couche formée en eau de mer à Gênes présentait des propriétés anticorrosion très prometteuses, en accord avec ce qui avait été observé par Marques et al. [117]. Afin d'évaluer l'impact de la formation de la couche sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage 5083, plusieurs méthodes expérimentales ont été employées. Il s'agit des mêmes méthodes que celles utilisées pour le matériau nu, à savoir des tracés des courbes de polarisation, des mesures d'impédance électrochimique et des observations de l'endommagement en corrosion. Les résultats obtenus pour les échantillons nus et le témoin abiotique sont donnés pour comparaison.

5.2.1. Première approche sur la base d'essais de polarisation

Les courbes intensité-potential tracées dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M sur les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes sont présentées dans la Figure 5-9 et Figure 5-10 pour les côtés lumière et ombre, respectivement. Les courbes tracées pour les échantillons nus extraites du chapitre 3 et pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée sont également présentées pour comparaison.

Pour tous les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes, les courbes intensité-potential tracées (Figure 5-9 et Figure 5-10) sont similaires à celles des échantillons nus, c'est-à-dire que la principale réaction cathodique correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous et que le plateau de passivité suivi de la forte augmentation des densités de courant anodique reflète une cinétique de corrosion contrôlée par les propriétés du film passif. Ces similitudes entre les échantillons nus et immergés indiquent que la présence de la couche formée pendant l'immersion dans l'eau de mer à Gênes n'a pas changé de manière significative les processus cathodiques et anodiques qui se produisent pendant la polarisation dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Par conséquent, les mêmes paramètres électrochimiques, potentiel de corrosion (E_{corr}), densité de courant de corrosion (J_{corr}), densité de courant cathodique (J_{cath}) et domaine de passivité ($\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$), ont été extraits des courbes intensité-potential (Figure 5-11).

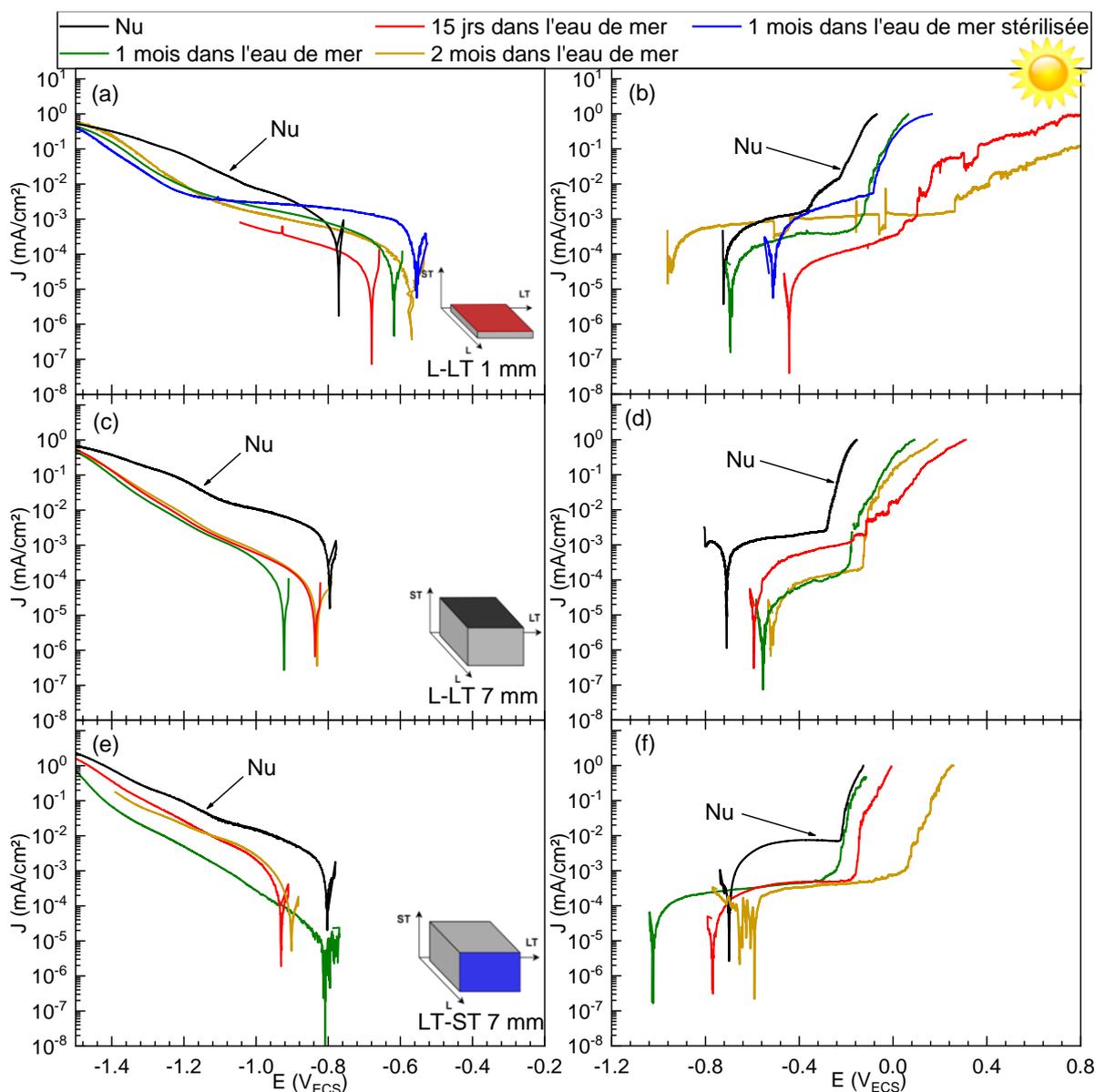


Figure 5-9 : Courbes intensité-potential tracées dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm immergés dans l'eau de mer à Gênes (15 jours, 1 mois et 2 mois) ; les résultats sont donnés pour le côté lumière. Les résultats obtenus pour les échantillons nus et pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison.

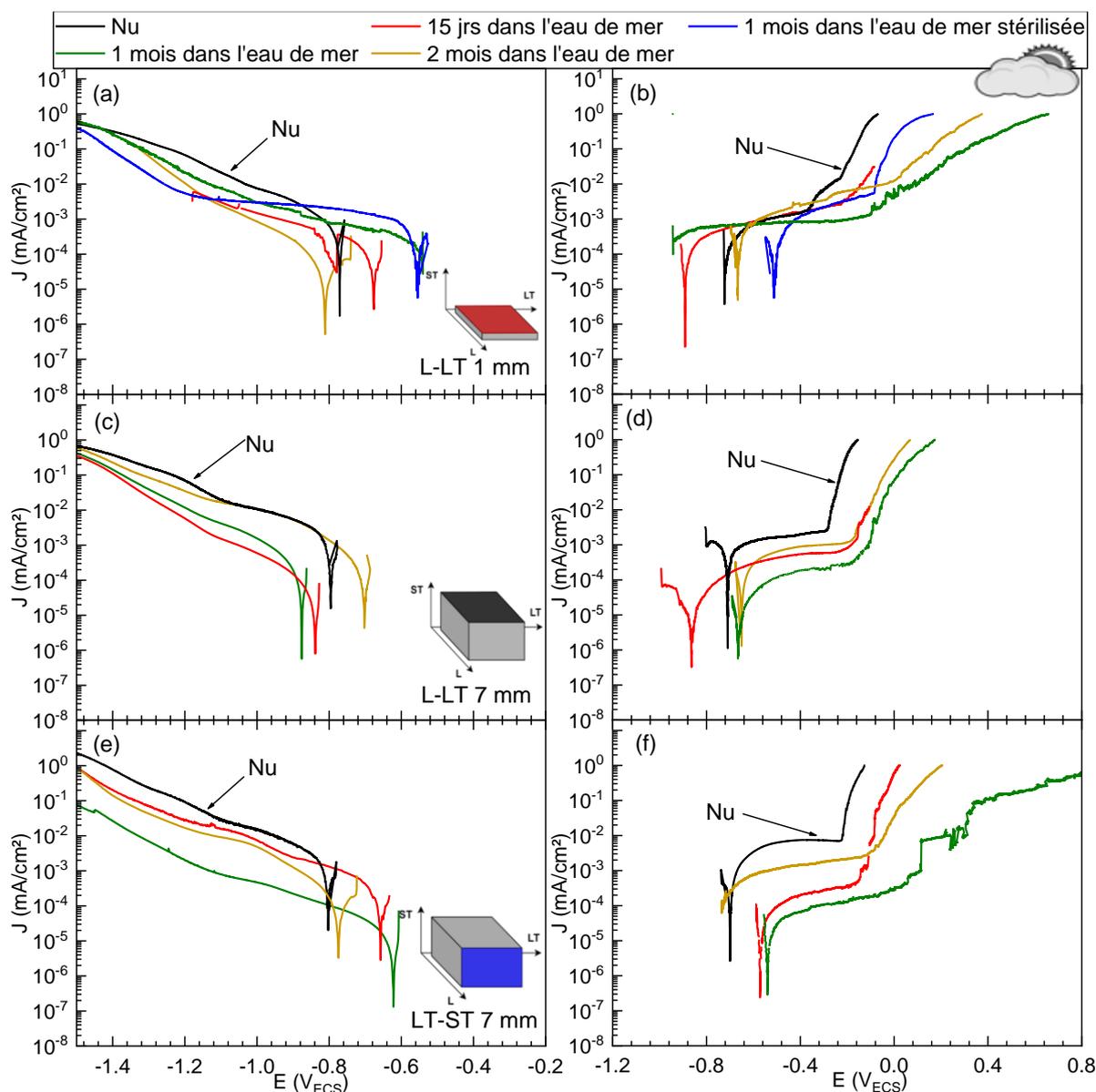


Figure 5-10 : Courbes intensité-potential tracées dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm immergés dans l'eau de mer à Gênes (15 jours, 1 mois et 2 mois) ; les résultats sont donnés pour le côté ombre. Les résultats obtenus pour les échantillons nus et pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison.

Tout d'abord, l'attention a été portée sur le côté lumière pour lequel la couche formée pendant l'immersion a été précédemment observée comme étant plus homogène que celle formée sur le côté ombre (chapitre 4). Il faut tout d'abord noter qu'aucune tendance claire ne se dessine concernant les valeurs de E_{corr} pour tous les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes par rapport à celles des échantillons nus correspondants. En revanche, toutes les courbes obtenues pour les échantillons revêtus présentent des densités de courant plus faibles par rapport à celles des échantillons nus, aussi

bien dans le domaine cathodique qu'anodique. En effet, les valeurs de J_{cath} sont significativement plus faibles par rapport aux échantillons nus correspondants, pour les échantillons de 1 mm et de 7 mm, et quelle que soit la durée d'immersion dans l'eau de mer (Figure 5-11). Globalement, les échantillons L-LT 1 mm immergés présentent les valeurs de J_{cath} les plus faibles, tandis que les échantillons LT-ST 7 mm revêtus présentent les valeurs les plus élevées. De plus, des valeurs de J_{corr} plus faibles ont été mesurées pour tous les échantillons revêtus par rapport aux échantillons nus correspondants. Globalement, parmi tous les échantillons revêtus, l'échantillon L-LT 1 mm semble présenter les valeurs de J_{corr} les plus faibles, et l'échantillon LT-ST 7 mm les valeurs les plus élevées. Enfin, tous les échantillons revêtus (à l'exception de l'échantillon L-LT 7 mm immergé pendant 2 mois), présentent des valeurs de ΔE plus élevées associées à un domaine de passivité plus étendu par rapport aux échantillons nus correspondants, et cela quelle que soit la durée d'immersion. Par conséquent, les résultats montrent clairement que la couche formée pendant l'immersion dans l'eau de mer à Gênes peut être considérée comme une protection efficace contre la corrosion pour les échantillons AA5083, pour les tôles de 1 mm et de 7 mm. Cela confirme les résultats obtenus suite aux essais mécaniques. Aucune tendance claire n'a été observée concernant l'influence du temps d'immersion sur les valeurs des paramètres électrochimiques, mais cela est supposé être lié au manque d'homogénéité de la couche formée pendant l'immersion.

De plus, lorsque l'attention est portée sur les côtés ombres, des conclusions globalement similaires à celles du côté lumière sont observées. D'un point de vue global, l'écart-type calculé pour chaque paramètre, est assez élevé pour les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes. Ceci peut être un marqueur de la forte hétérogénéité de la couche qui peut être expliquée en se référant à l'hétérogénéité de la microstructure du substrat, c'est-à-dire l'alliage AA5083, avec probablement une influence significative des caractéristiques microstructurales du substrat sur les propriétés locales de la couche formée pendant l'immersion. Par conséquent, il est assez difficile de déduire, à partir des courbes intensité-potential, une influence significative de la luminosité ou de la microstructure sur l'efficacité de la protection de la couche formée pendant l'immersion. Cependant, comme indiqué précédemment, la comparaison entre les échantillons nus et les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes a clairement indiqué le rôle positif de la couche formée pendant l'immersion sur le comportement en corrosion de l'alliage AA5083, pour les échantillons de 1 mm et de 7 mm.

Notons par ailleurs que les résultats ont montré des valeurs de J_{corr} et J_{cath} plus élevées pour le témoin abiotique que pour l'échantillon L-LT 1 mm revêtu. En outre, le plateau de passivité est moins étendu (valeur ΔE plus faible) pour le témoin abiotique par rapport à l'échantillon revêtu. Cela montre clairement que la couche formée dans l'eau de mer stérilisée est moins protectrice que celle formée dans l'eau de mer de Gênes. Cette conclusion est en accord avec diverses études et confirme que les

propriétés anticorrosion résultent de la couche formée pendant l'immersion sous l'action des micro-organismes [116,118,159]. Ceci est également cohérent avec les différences précédemment observées dans la composition chimique et l'épaisseur entre la couche formée dans l'eau de mer stérilisée et celle formée dans l'eau de mer de Gênes (chapitre 4).

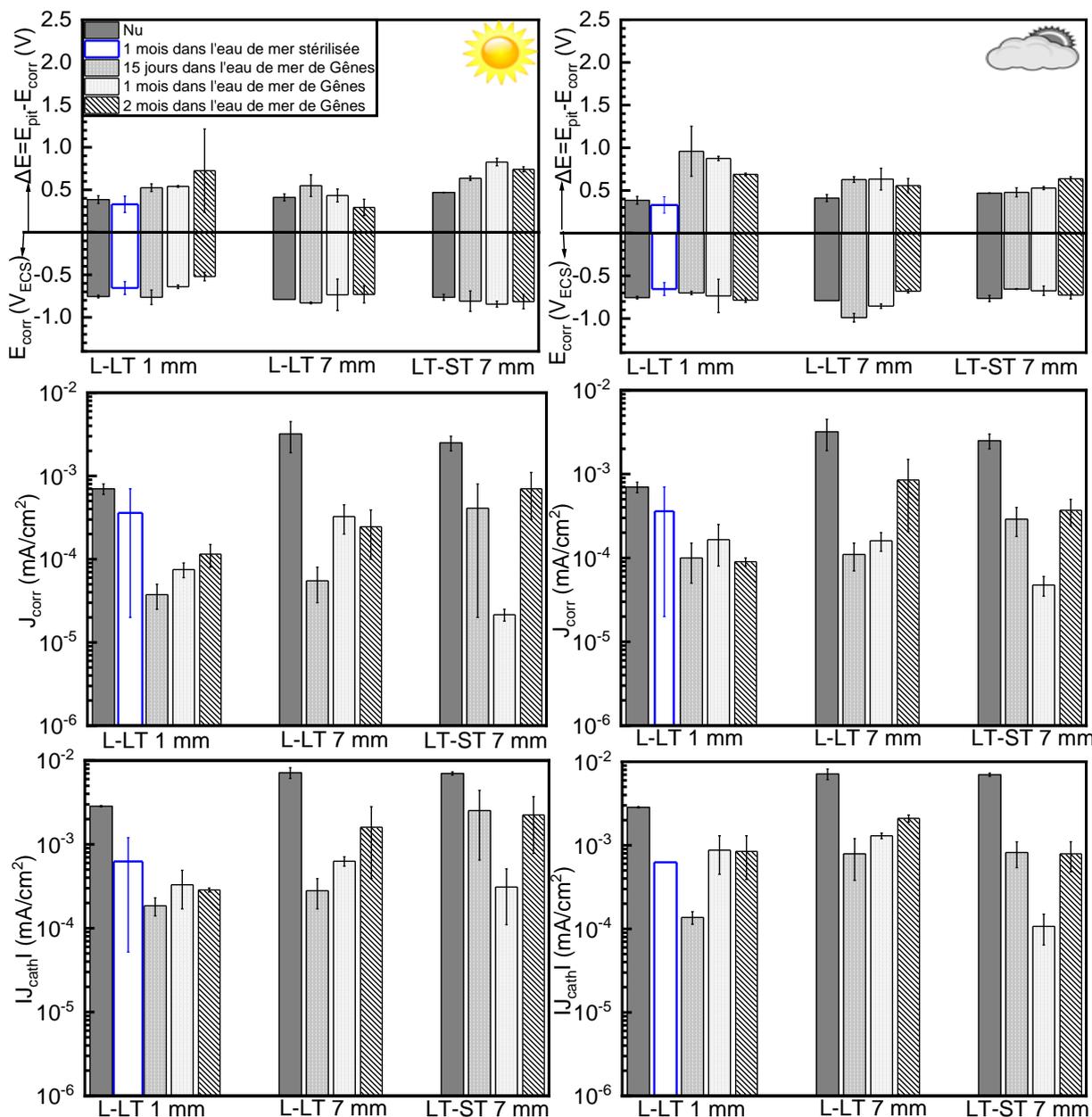


Figure 5-11 : Paramètres électrochimiques caractéristiques extraits des courbes intensité-potential tracées dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons nus L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm et des échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes. Pour les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes, les résultats sont donnés pour les côtés lumière et ombre. Les résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans de l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison.

5.2.2. Etude de la sensibilité à la corrosion par piqûres

Pour aller plus loin dans l'analyse des propriétés anticorrosion de la couche formée lors de l'immersion dans l'eau de mer à Gênes, des tests galvanostatiques ont également été réalisés en appliquant une densité de courant fixe de 0,1 mA/cm² pendant 10 minutes après avoir maintenu les échantillons à l'OCP pendant 5 minutes.

Seules quelques piqûres larges et profondes ont été observées sur la quasi-totalité des échantillons L-LT 1 mm revêtus, alors que de nombreuses piqûres avaient été observées sur les échantillons nus pour un test similaire (Tableau 5-1, Figure 5-12). Il faut noter qu'avec ces conditions expérimentales, dans les limites des expériences réalisées, aucune piqûre n'a été observée pour l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois_L et L-LT 1 mm_15 jours_O. Enfin, pour les échantillons revêtus de la tôle de 7 mm, dans la plupart des cas, aucune ou seulement quelques piqûres ont été observées suite aux tests galvanostatiques. Ces résultats ont clairement confirmé les bonnes propriétés anticorrosion de la couche formée lors de l'immersion dans l'eau de mer à Gênes, comme cela a été démontré précédemment avec les courbes de polarisation (Figure 5-9, Figure 5-10). En outre, les tests galvanostatiques effectués sur le témoin abiotique ont montré des piqûres plus nombreuses que pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois (Tableau 5-1), avec une taille similaire (Figure 5-12 (b)). Ceci a montré une fois de plus le rôle des micro-organismes dans les mécanismes de croissance de la couche et les propriétés anticorrosion de celle-ci.

Tableau 5-1 : Paramètres décrivant la morphologie des piqûres pour l'échantillon L-LT 1 mm. Les résultats sont donnés pour les échantillons nus et immergés, pour les trois temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes et pour un mois dans l'eau de mer stérilisée.

			Densité de piqûres (piqûres/cm ²)	Profondeur de piqûres (µm)	Diamètre de piqûres (µm)
		Nu	22,6	27 ± 24	32 ± 24
5 min OCP + 10 min à 0,1 mA/cm²	Côté lumière dans l'eau de mer à Gênes	15 jours	0,3	NQ*	31**
		1 mois	0,3	41,5**	257**
		2 mois	NQ*	NQ*	NQ*
	Côté ombre dans l'eau de mer à Gênes	15 jours	NQ*	NQ*	NQ*
		1 mois	1,5	33 ± 15	74 ± 41
		2 mois	1,3	259 ± 305	112 ± 106
Eau de mer stérilisée		1 mois	1,8	46 ± 16	125 ± 81

* Non mesurable

** Une seule piqûre observée

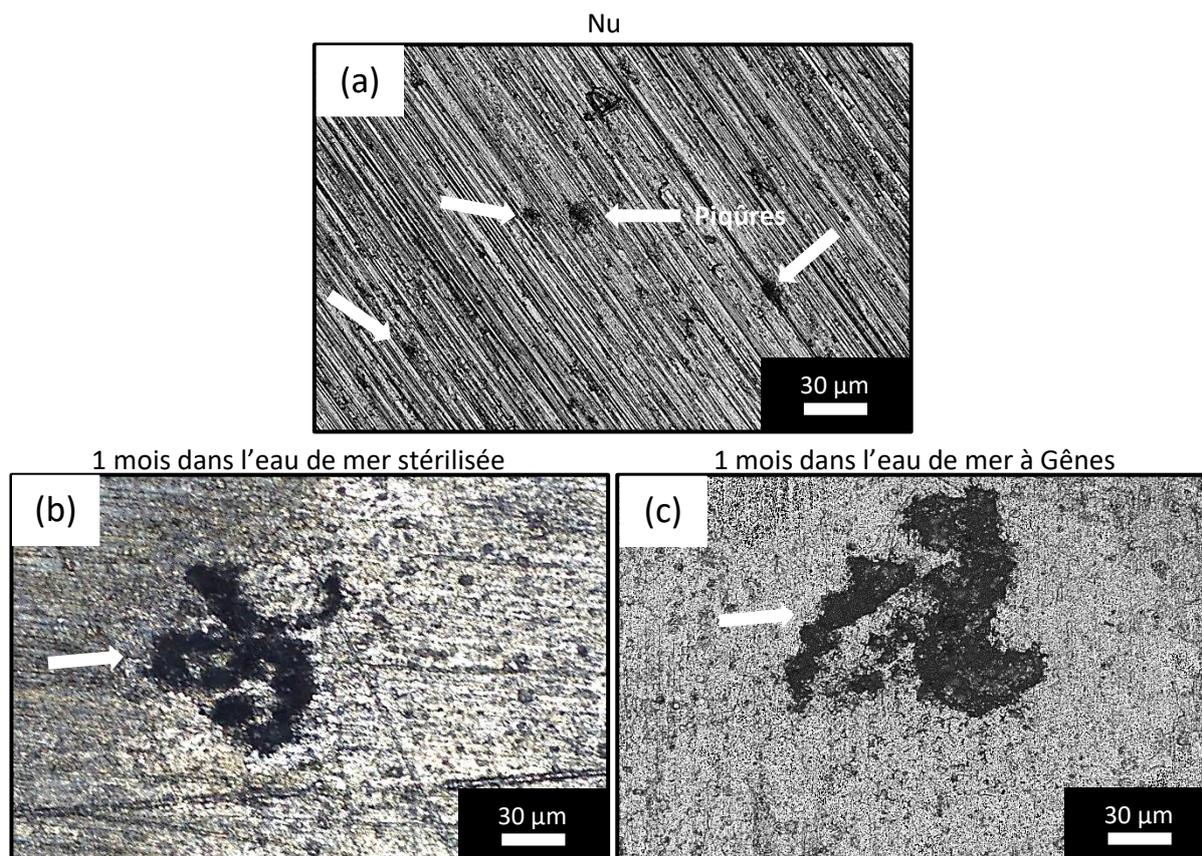


Figure 5-12 : Images obtenues à l'aide d'un microscope confocal pour (a) l'échantillon nu, (b) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée, (c) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer à Gênes.

Néanmoins, malgré la satisfaction générée par l'absence de piqûres à la suite des tests galvanostatiques pour de nombreux échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes, ces résultats ont soulevé quelques questions. Pour les expliquer, nous nous sommes intéressées au potentiel enregistré en fonction du temps pendant les tests. La Figure 5-13 montre les courbes enregistrées pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois_L. Les courbes obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm nu et l'échantillon immergé dans de l'eau de mer stérilisée sont également données à titre de comparaison. Pour l'échantillon immergé dans l'eau de mer à Gênes, le potentiel a fortement augmenté jusqu'à un potentiel supérieur à $4 V_{ECS}$, puis s'est stabilisé à environ $4,5 V_{ECS}$.

Ainsi, la couche formée dans l'eau de mer de Gênes est isolante après 5 min d'immersion à l'OCP dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$, et a conservé ces propriétés pendant le test galvanostatique. Ceci peut expliquer l'absence de piqûres observées après certains tests galvanostatiques, considérant que, selon les échantillons, les propriétés électriques de la couche pourraient varier en lien avec l'hétérogénéité mentionnée précédemment. En outre, les résultats ont

montré que la couche formée dans l'eau de mer stérilisée n'a pas les mêmes propriétés électriques, ce qui est pertinent avec les différences de composition chimique, d'épaisseur et de réponse électrochimique décrites dans les précédents chapitres. En effet, l'échantillon immergé dans l'eau de mer stérilisée a rapidement montré un comportement similaire à celui de l'échantillon nu, même si, pendant les 2 premières minutes du test galvanostatique, un comportement isolant a été observé. Ainsi, un pic de potentiel a d'abord été observé, avec une valeur de potentiel maximale d'environ $2,4 V_{ECS}$ et $0 V_{ECS}$ pour l'échantillon immergé dans l'eau de mer stérilisée et l'échantillon nu, respectivement, puis le potentiel s'est stabilisé à une valeur d'environ $-0,5 V_{ECS}$ pour les deux échantillons. Une telle variation du potentiel pour l'échantillon immergé dans de l'eau de mer stérilisée doit être due à l'hydratation de la couche pendant les premières minutes du test galvanostatique.

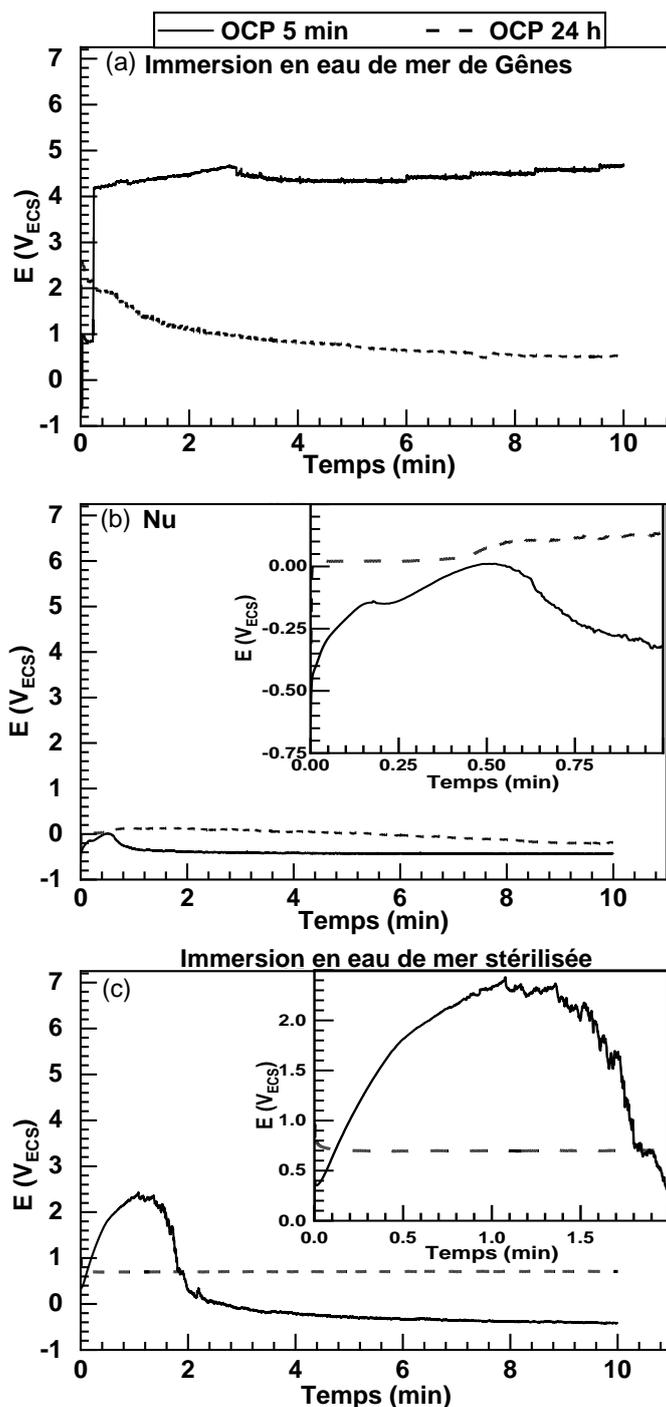


Figure 5-13 : Evolution du potentiel en fonction du temps pendant les 10 minutes de polarisation à $0,1 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ pour des échantillons L-LT 1 mm immergés dans l'eau de mer de Gênes, côté lumière (a). Les échantillons ont été maintenus à l'OCP pendant 5 min ou 24 h avant la polarisation. Les courbes tracées pour les échantillons nus (b) et les échantillons immergés pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée (c) sont données à titre de comparaison.

Pour renforcer l'analyse, une autre série d'expériences galvanostatiques a été réalisée après avoir maintenu les échantillons à l'OCP pendant 24 heures. Les résultats ont montré que le pic n'est plus observé pour l'échantillon immergé dans l'eau de mer stérilisée, car le temps de maintien plus long à l'OCP a permis l'hydratation de la couche avant le test galvanostatique. L'hydratation de la couche formée sur l'échantillon immergé dans l'eau de mer à Gênes a également été mise en évidence pour un temps de maintien à l'OCP de 24 heures, avec une valeur de potentiel plus faible à la fin du test galvanostatique que dans le premier test galvanostatique (temps de maintien à l'OCP de 5 min) ; cependant, le potentiel au début du test galvanostatique, d'environ $2,5 V_{ECS}$, est plus élevé que celui de la couche formée dans l'eau de mer stérilisée, confirmant les différences de propriétés entre les deux couches. En outre, l'analyse des piqûres après ces tests galvanostatiques a montré à nouveau des piqûres plus nombreuses sur l'échantillon nu et l'échantillon immergé dans l'eau de mer stérilisée que sur les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes (Tableau 5-2), confirmant les meilleures propriétés anticorrosion de la couche formée dans des conditions biotiques (eau de mer à Gênes). L'augmentation de la densité des piqûres pour l'échantillon immergé dans l'eau de mer à Gênes lorsque le temps de maintien à l'OCP a augmenté de 5 min à 24 heures avant le test galvanostatique est liée aux changements des propriétés électriques de la couche dus à l'hydratation dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$.

Tableau 5-2 : Paramètres décrivant la morphologie des piqûres pour l'échantillon L-LT 1 mm après le test galvanostatique précédé d'un maintien à l'OCP de 24 h. Les résultats sont donnés pour les échantillons nus et immergés, pour les trois temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes et pour un mois dans l'eau de mer stérilisée.

			Densité de piqûres (piqûres/cm ²)	Profondeur de piqûres (µm)	Diamètre de piqûres (µm)
		Nu	3,2	15 ± 6	49 ± 32
24 heures OCP + 10 min à 0,1 mA/cm²	Côté lumière dans l'eau de mer à Gênes	1 mois	0,9	24 ± 17	174 ± 144
	Eau de mer stérilisée	1 mois	1,4	15 ± 17	61 ± 33

* Non mesurable

** Une seule piqûre observée

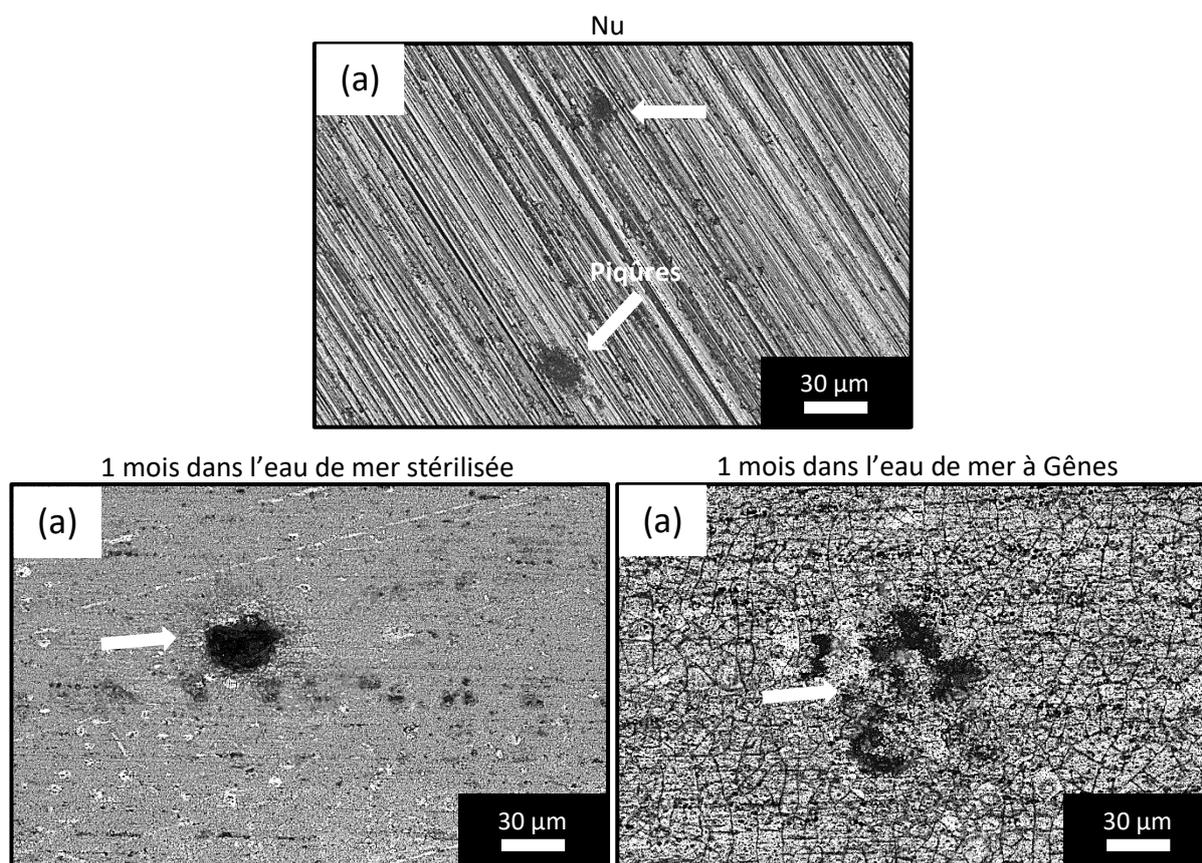


Figure 5-14 : Images obtenues à l'aide d'un microscope confocal après le test galvanostatique précédé d'un maintien à l'OCP de 24 h pour (a) l'échantillon nu, (b) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée, (c) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer à Gênes.

5.2.3. Apport de l'impédance et développement d'un modèle

Les propriétés électrochimiques de la couche formée dans l'eau de mer de Gênes ont ensuite été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'analyse a été faite sur les 3 types d'échantillons revêtus (L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm) pour les 3 temps d'immersion en eau de mer à Gênes (15 jours, 1 mois et 2 mois). Le côté ombre étant très hétérogène, seul le côté lumière a été étudié. Un témoin abiotique, l'échantillon L-LT 1 mm immergé pendant 1 mois en eau de mer stérilisée, a également été testé. Les spectres d'impédance ont été tracés pour différents temps d'immersion en solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M afin de suivre l'évolution de l'interface au cours du temps.

5.2.3.1. Analyse des mesures SIE

Les diagrammes d'impédance, tracés au potentiel de corrosion (E_{corr}), sont présentés dans le plan de Nyquist sur la Figure 5-15 pour les échantillons L-LT 1 mm revêtus (15 jours, 1 mois et 2 mois) pour différents temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M (24 h, 72 h, 168 h et 336 h).

La majorité des diagrammes présentent deux boucles capacitives dont la taille varie au cours du temps. Entre autres, pour les échantillons L-LT 1 mm_15 jours (Figure 5-15 (a)), la taille de la boucle à haute fréquence est constante jusqu'au temps 168 h et décroît fortement pour un temps d'immersion de 336 h. Pour les échantillons L-LT 1 mm_1 mois (Figure 5-15 (b)), les diagrammes présentent deux boucles capacitives jusqu'à 72 h, puis une seule boucle à partir de 168 h. La taille des boucles augmente jusqu'à 72 h puis diminue pour les temps longs d'immersion. Enfin, pour les échantillons L-LT 1 mm_2 mois, la taille des boucles augmente avec le temps d'immersion dans la solution d'étude. Les diagrammes présentent deux boucles capacitives jusqu'à 168 h puis une seule boucle à 336 h, dans le domaine de fréquences exploré. Par ailleurs, la taille des boucles, en particulier celle à hautes fréquences, est plus grande pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois que pour les échantillons L-LT 1 mm_15 jours et L-LT 1 mm_2 mois quels que soient les temps d'immersion, comme le montrent les encarts dans la Figure 5-15. Ces observations tendent à montrer que l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois présente une résistance à la corrosion plus élevée que les 2 autres.

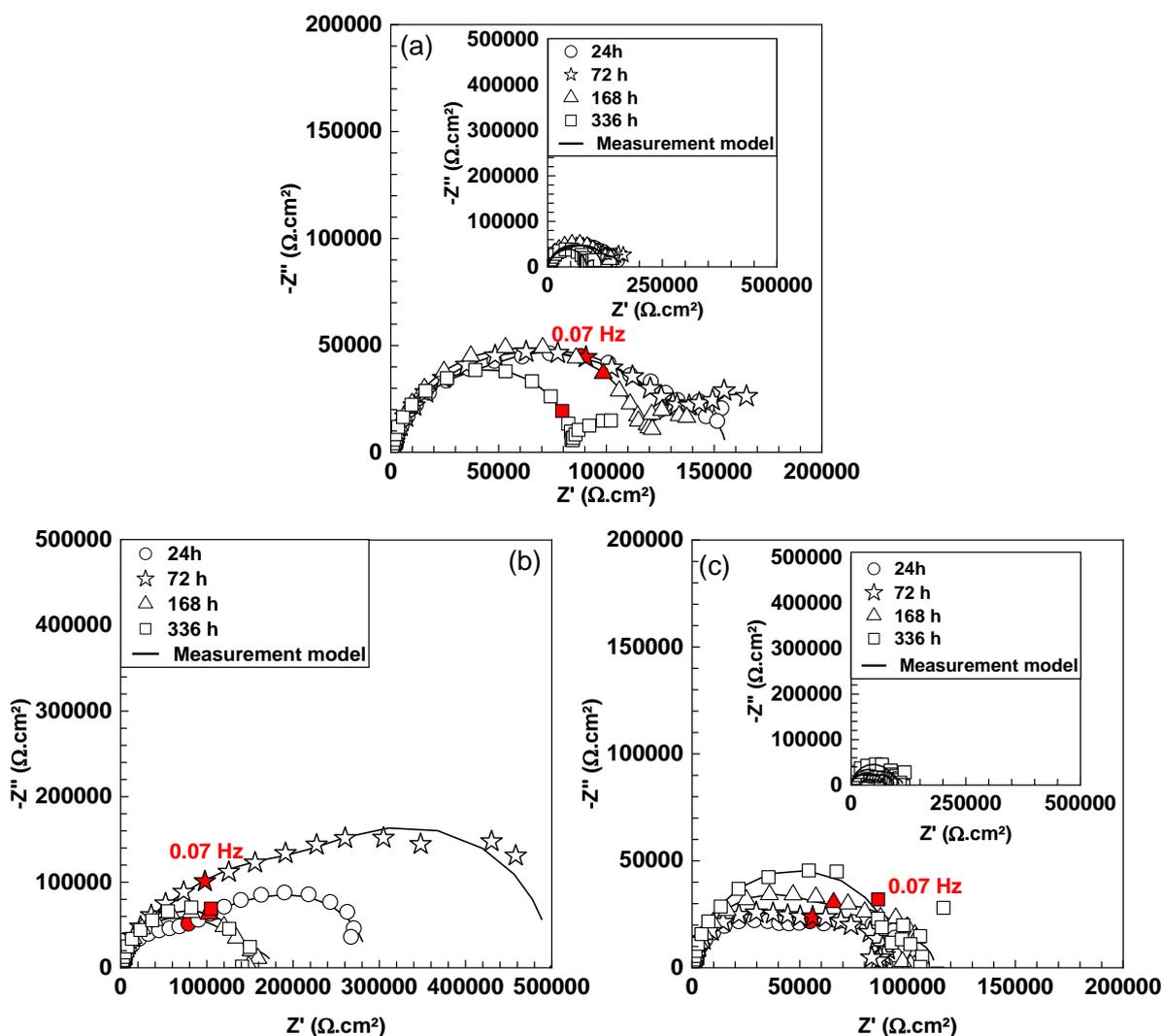


Figure 5-15 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour les échantillons L-LT 1 mm immergés à Gênes (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois.

La Figure 5-16 regroupe les diagrammes d'impédance pour les échantillons L-LT 7 mm. Pour les échantillons L-LT 7 mm_15 jours et L-LT 7 mm_2 mois, les diagrammes sont caractérisés par deux boucles capacitives quel que soit le temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, à l'exception des échantillons L-LT 7 mm_15 jours après 72 h et 168 h d'immersion pour lesquels trois boucles sont observables. Pour les échantillons L-LT 7 mm_1 mois, les diagrammes sont quant à eux caractérisés par deux boucles capacitives jusqu'à 72 h, et une seule boucle pour les temps longs d'immersion (168 h et 336 h) dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. Quelle que soit la durée d'immersion à Gênes, la taille des boucles diminue quand le temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ augmente, à l'exception de l'échantillon L-LT 7 mm_1 mois pour lequel une inversion est observée entre 24 et 72 h d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. De

plus, la taille des boucles est significativement plus grande pour l'échantillon L-LT 7 mm_1 mois que pour les échantillons L-LT 7 mm_2 mois et L-LT 7 mm_15 jours quels que soient les temps d'immersion. Ces observations suggèrent que l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois présente également la résistance à la corrosion la plus élevée par rapport aux échantillons immergés pendant 15 jours et 2 mois en eau de mer à Gênes.

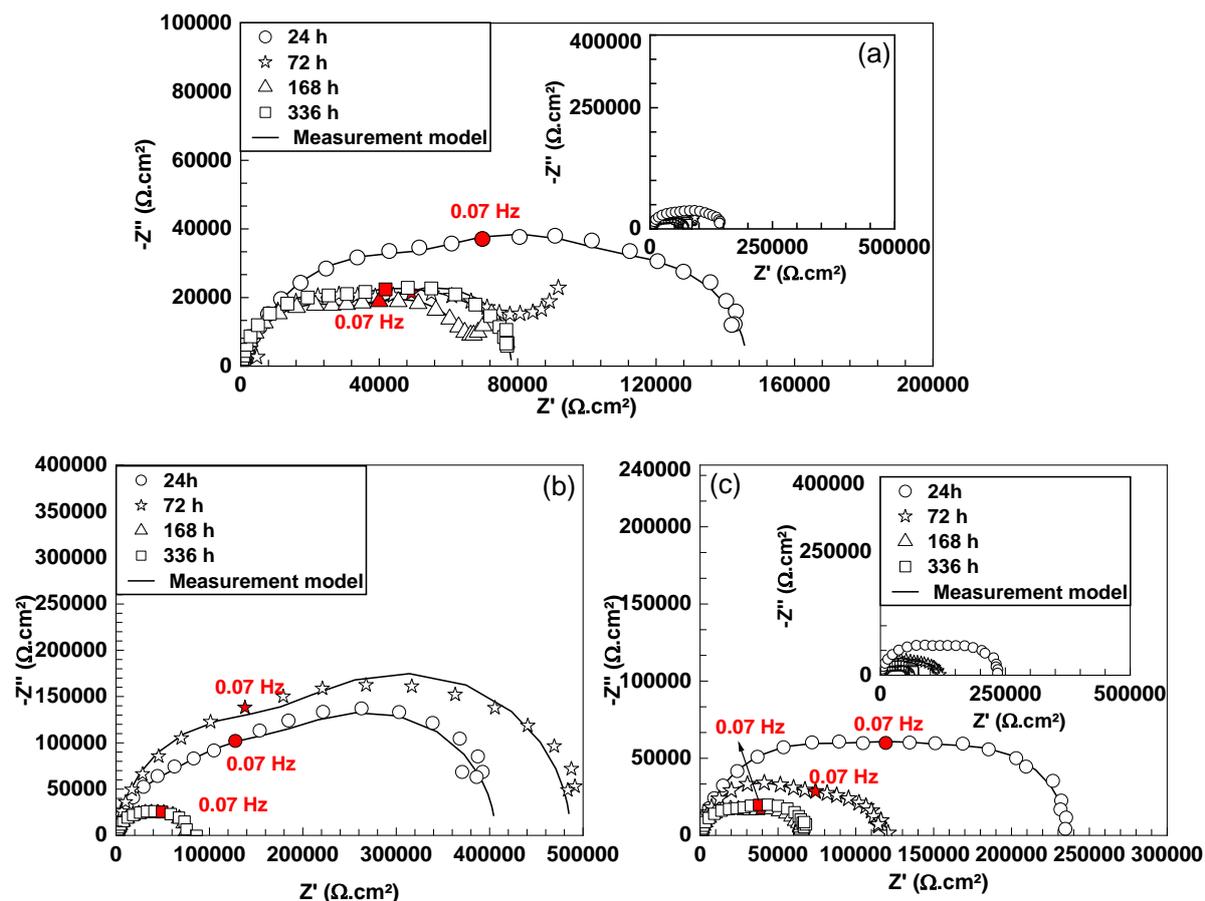


Figure 5-16 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour les échantillons L-LT 7 mm immergés à Gênes (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois.

Pour l'échantillon LT-ST 7 mm (Figure 5-17), les diagrammes d'impédance présentent également 2 boucles capacitives dont les tailles sont globalement plus grandes pour l'échantillon LT-ST 7 mm_2 mois par rapport aux échantillons LT-ST 7 mm_1 mois et LT-ST 7 mm_15 jours. De manière générale, il semblerait que la taille des boucles augmente avec le temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$.

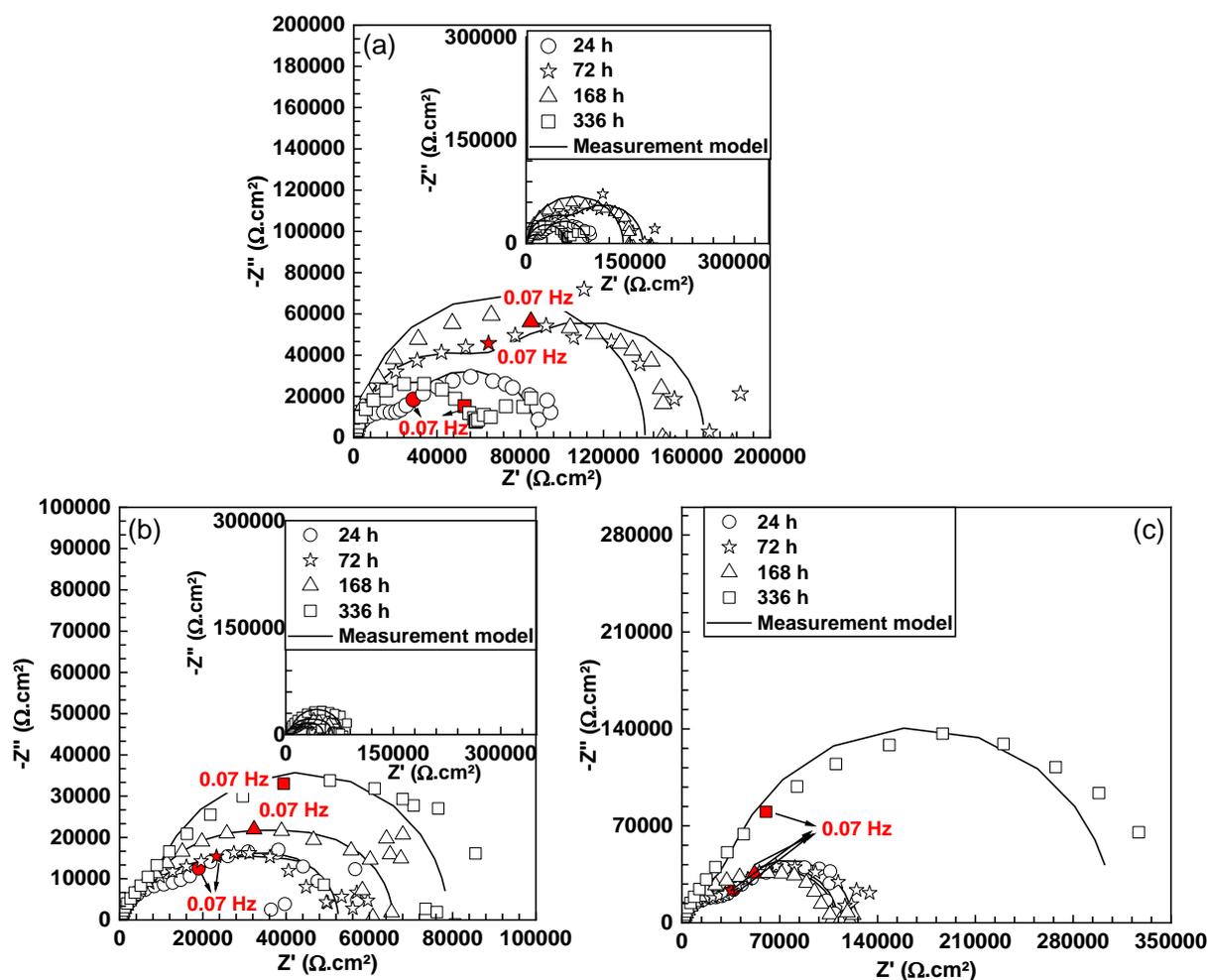


Figure 5-17 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour les échantillons LT-ST 7 mm immergés à Gênes (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois

En résumé, les diagrammes des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm ont globalement la même allure quels que soient les temps d'immersion à Gênes. Pour les échantillons dans le plan de laminage (L-LT 1 mm et L-LT 7 mm), avec une exception pour l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois, la taille des boucles capacitives diminue globalement avec l'augmentation du temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. A contrario, la taille des boucles des échantillons LT-ST 7 mm augmente avec le temps d'immersion dans cette même solution, du moins pour les échantillons LT-ST 7 mm_1 mois et LT-ST 7 mm_2 mois. De plus, ce sont les échantillons LT-ST 7 mm qui présentent les tailles de boucles les plus faibles, en accord avec les résultats des courbes de polarisation discutés dans le paragraphe 5.2.1 qui montraient que ces échantillons avaient la résistance à la corrosion la plus faible. Cette différence de comportement en défaveur du plan travers pourrait s'expliquer par les observations faites au chapitre 3 montrant que ce plan travers présente une fraction surfacique de

particules grossières plus importante que les plans de laminage. Aux vues de ces différences qui compliquent l'analyse, le comportement en corrosion du plan travers, sur la base des mesures d'impédance, ne sera pas approfondi dans le cadre de cette thèse. Seuls les échantillons des plans de laminage seront étudiés.

Pour bien analyser l'effet de la couche formée en eau de mer à Gênes, une comparaison avec les échantillons nus et immergés en eau de mer stérilisée (témoin abiotique) est réalisée. Pour ces derniers, les diagrammes d'impédance sont reportés sur la Figure 5-18. Les diagrammes comportent 2 boucles capacitives pour 24 h et 168 h d'immersion, 3 boucles pour 72 h et une seule boucle capacitive pour 336 h. Par ailleurs, on note que globalement, la taille des boucles augmente avec le temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$.

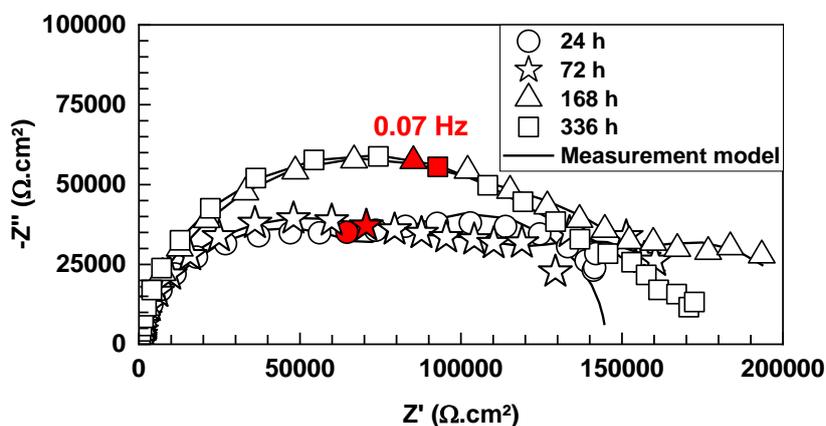


Figure 5-18: Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour le témoin abiotique (immergé 1 mois dans l'eau de mer stérilisée).

Sur les Figure 5-19 et Figure 5-20 sont reportés, pour chaque temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, les diagrammes d'impédance de chacun des échantillons L-LT 1 mm (Figure 5-19) et L-LT 7 mm (Figure 5-20) nus et revêtus (15 jours, 1 mois et 2 mois). Pour les échantillons L-LT 1 mm, les diagrammes tracés pour le témoin abiotique (1 mois en eau de mer stérilisée) sont aussi reportés. Globalement, tous les diagrammes présentent des allures similaires.

Au début de l'essai (24 h), la taille des boucles est plus grande pour les échantillons revêtus, et le témoin abiotique pour la tôle de 1 mm, par rapport aux échantillons nus. Au fur et à mesure que le temps d'immersion dans la solution d'essai augmente, la taille des boucles des échantillons revêtus diminuent, sauf pour l'échantillon L-LT 1 mm 2 mois. Après 336 h d'immersion, la taille des boucles des

échantillons revêtus est du même ordre de grandeur voire parfois plus faible (15 jours) que celles des échantillons nus pour les échantillons L-LT 1 mm. Pour les échantillons L-LT 7 mm, la taille des boucles reste supérieure à celle des échantillons nus après 336 h d'immersion ; néanmoins, les boucles sont de plus petite taille que pour l'échantillon L-LT 1 mm. Ainsi, de manière générale, les résultats semblent signifier que la couche sur les échantillons revêtus, très résistante au départ, voit ses propriétés anticorrosion diminuer au cours du temps. Enfin, en comparant le témoin abiotique avec l'échantillon revêtu L-LT 1 mm_1 mois, on constate que ce dernier présente des boucles significativement plus grandes. Ces observations confirment que l'échantillon revêtu a une résistance à la corrosion plus élevée que son homologue abiotique.

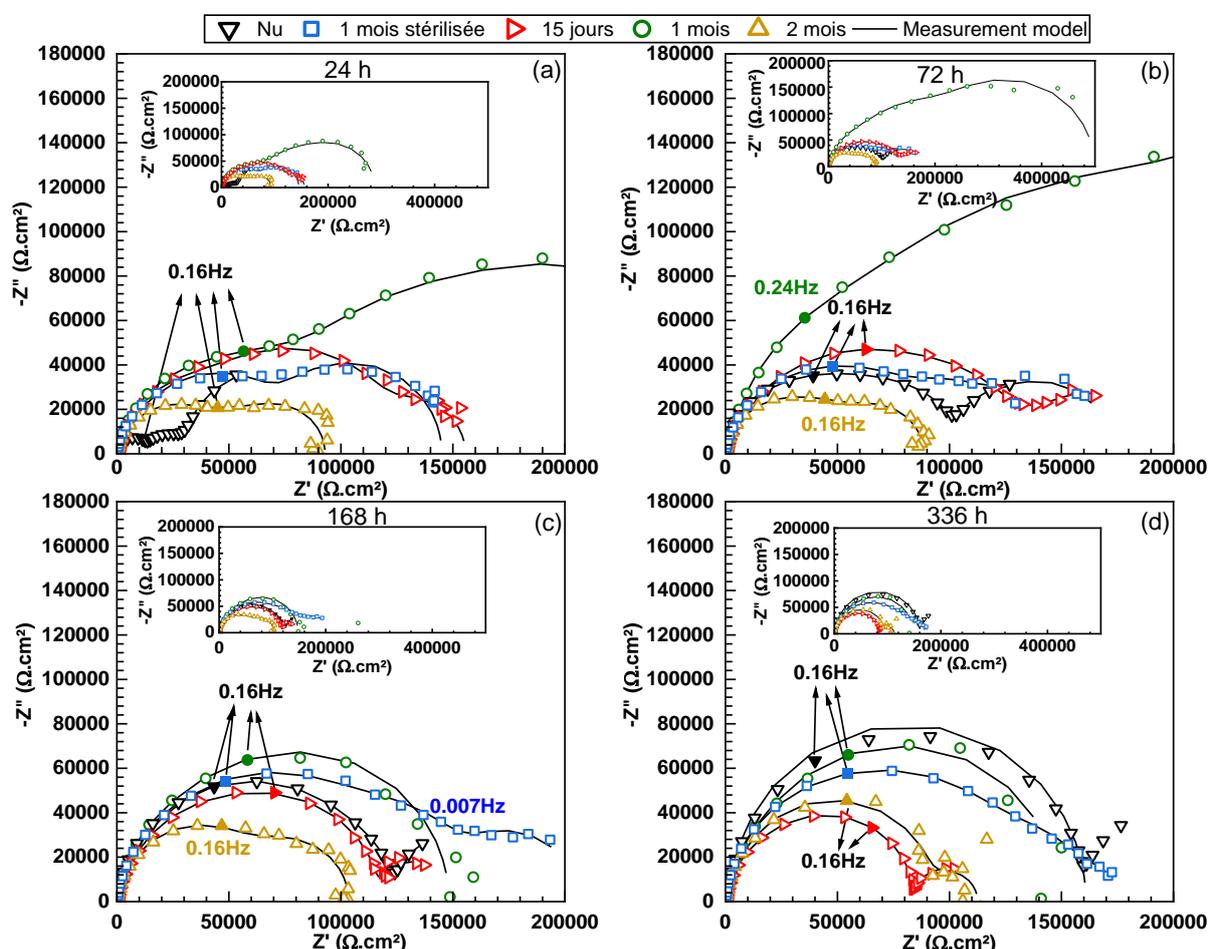


Figure 5-19 : Comparaison pour chaque temps d'immersion des diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour les échantillons L-LT 1 mm nus, revêtus et témoin abiotique. (a) 24 h, (b) 72 h, (c) 168 h et (d) 336 h dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M .

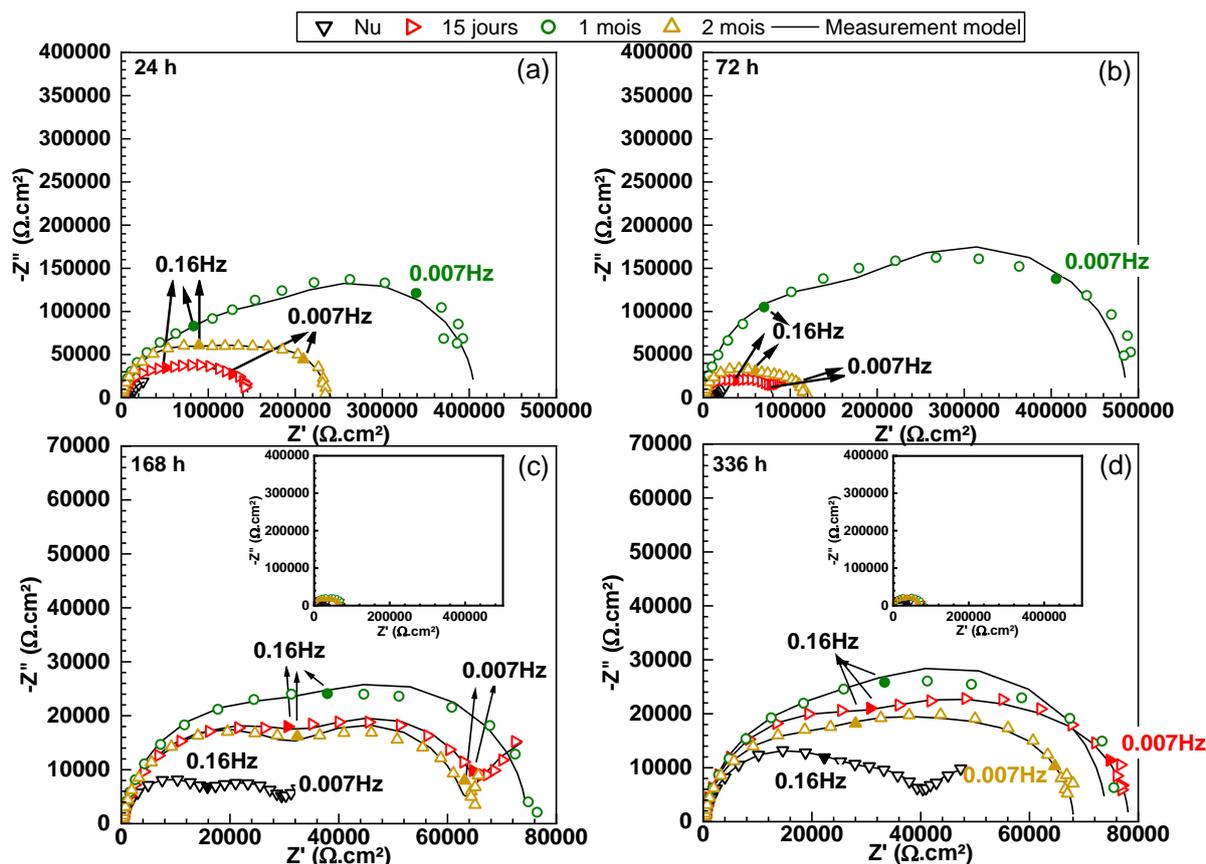


Figure 5-20 : Comparaison pour chaque temps d'immersion des diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour les échantillons L-LT 7 mm nus et revêtus. (a) 24 h, (b) 72 h, (c) 168 h et (d) 336 h dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$.

Ces observations étant faites, il faut cependant noter que, bien que les diagrammes montrés ici soient représentatifs des duplicats réalisés, un manque de reproductibilité a parfois été rencontré avec de très grandes variations de résultats pour certains échantillons rendant l'analyse complexe. La Figure 5-21 illustre bien ce problème sur un échantillon L-LT 1 mm_2 mois. Les diagrammes obtenus pour le duplicat 2 montrent que, dans ce cas, les propriétés anticorrosion sont très largement améliorées pour les temps longs d'immersion dans la solution. Il semblerait donc qu'en fonction de la zone analysée, la couche soit plus ou moins résistante à la corrosion, ce qui démontrerait la forte hétérogénéité de la surface, déjà mise en évidence dans le chapitre 4. On peut cependant dire que, malgré ces problèmes d'hétérogénéité, les diagrammes d'impédance sur échantillons revêtus sont de plus grande taille que ceux sur échantillons nus pour les temps courts d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, confirmant les propriétés anticorrosion de la couche formée en milieu marin. Lorsque le temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ augmente, on observe une dégradation plus ou moins rapide, et plus ou moins forte, de ces propriétés anticorrosion.

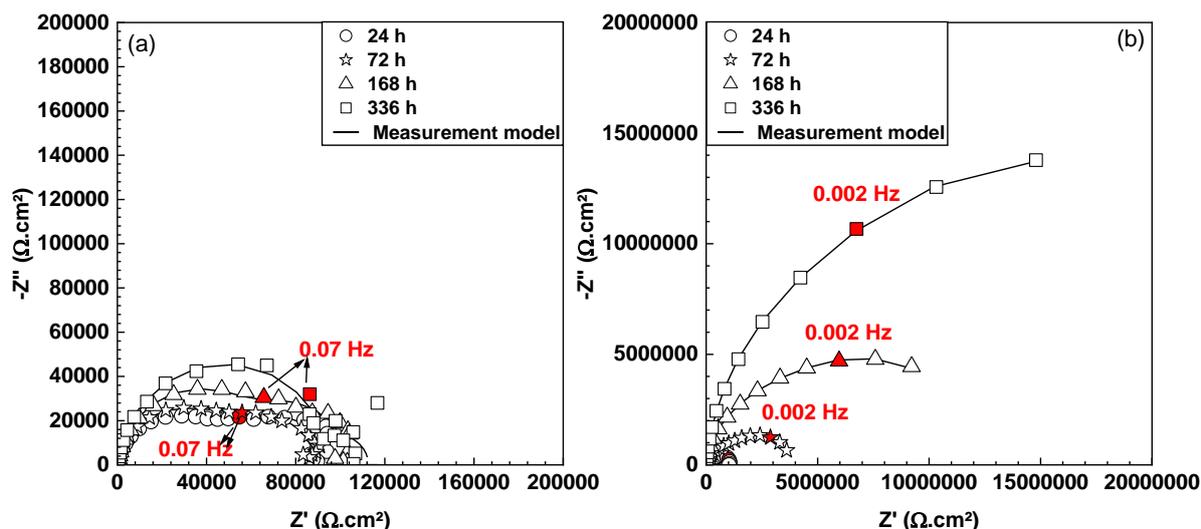


Figure 5-21 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois (a) duplicat 1 (celui présenté dans la Figure 5-15 (c)) et (b) duplicat 2 dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h).

Pour analyser les diagrammes d'impédance de manière plus approfondie, la même méthodologie que celle présentée dans le chapitre 3 pour les échantillons nus a été utilisée, c'est-à-dire l'utilisation du measurement model pour vérifier la qualité des données, la correction de la chute ohmique et la proposition de modèles physiques permettant de décrire le comportement de l'interface métal recouvert de la couche / électrolyte. Cette méthodologie a été utilisée pour tous les échantillons et temps d'immersion (Figure 5-15 et Figure 5-16 pour les échantillons revêtus, et Figure 5-18 pour le témoin abiotique). Pour illustrer les différentes étapes de cette méthodologie, elle est décrite ci-après en prenant comme exemple l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 72 h d'immersion en solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ (Figure 5-22). La Figure 5-22 (a) représente le diagramme de Nyquist avec la régression donnée par le measurement model ; les valeurs de la résistance de l'électrolyte (R_e) et de la capacité à fréquence infinie (C) extraites du measurement model sont également données. Les diagrammes des Figure 5-22 (b) et (c) sont donnés en représentation de Bode sans et avec la correction de la chute ohmique réalisée sur la base de la valeur de R_e estimée à partir du measurement model. Un comportement CPE (partie linéaire sur la représentation de Bode) a été mis en évidence dans la gamme de fréquences de 1 à 100 Hz, et une variation caractéristique de l'impédance ohmique à haute fréquence est observée sur la phase du tracé de Bode (Figure 5-22 (c)) [133].

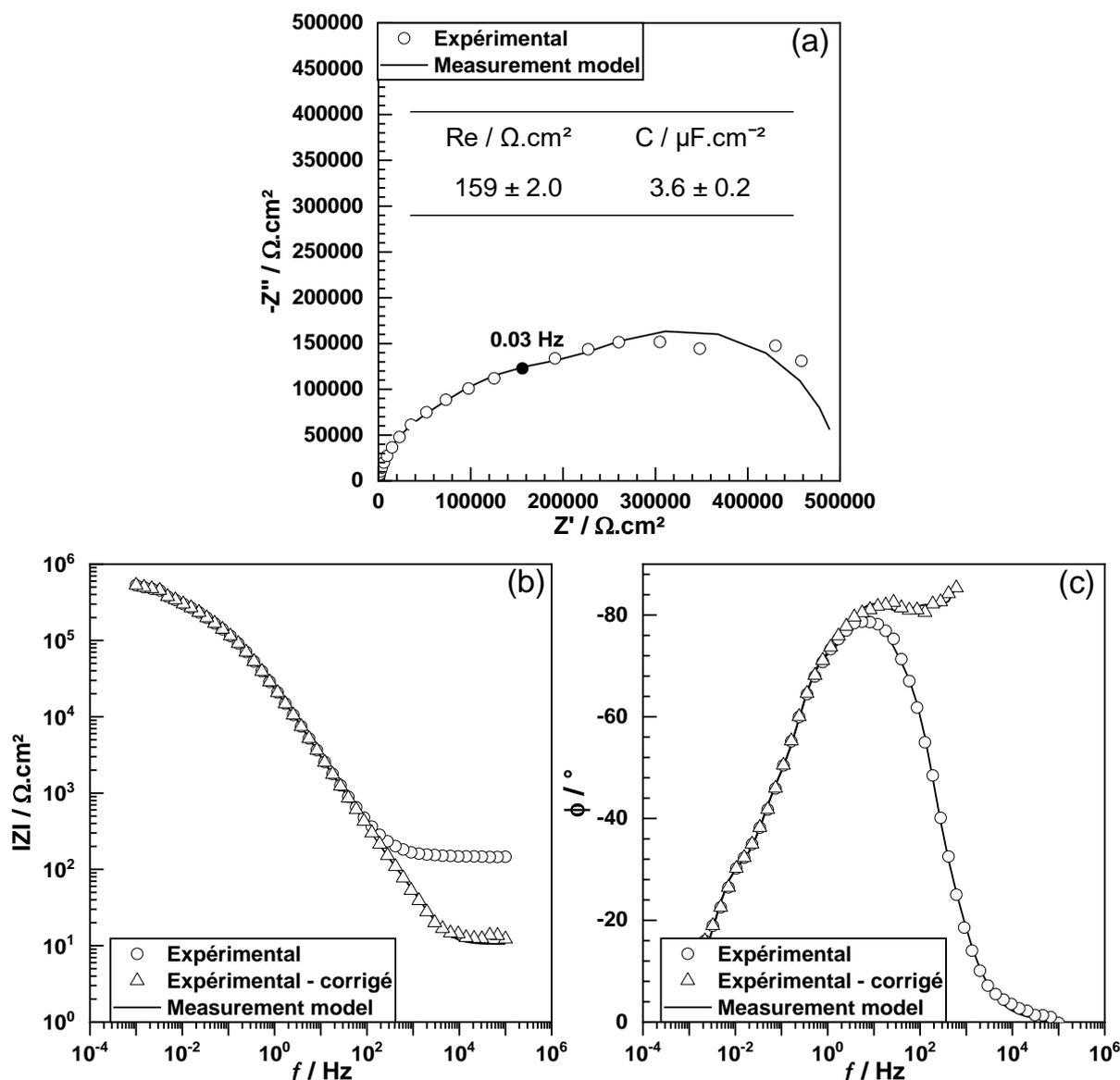


Figure 5-22 : Résultats d'impédance obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 72 h d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} . (a) Diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist. Le tableau indique la résistance de l'électrolyte (R_e) et la capacité à fréquence infinie (C) calculées à partir du « measurement model », (b) module et (c) phase du diagramme d'impédance en coordonnées de Bode.

Les Figure 5-23 et Figure 5-24 montrent les valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model pour les échantillons revêtus L-LT 1 mm et L-LT 7 mm en fonction du temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , respectivement. Les valeurs de capacité des échantillons nus sont reportées pour comparaison. Il faut noter ici que des mesures d'impédance ont également été réalisées pour des temps très courts (1 h et 6 h d'immersion), mais que les données n'ont été utilisées que pour l'analyse de la capacité à fréquence infinie. En effet, ces essais sur temps courts d'immersion, alors que l'état stationnaire n'est pas encore atteint, pourraient être sujet à débat

pour une analyse sur tout le domaine de fréquence. La capacité étant déduite des données à hautes fréquences obtenues en peu de temps (moins d'une minute), on peut considérer que le système n'évolue pas pendant cette minute et est donc en régime pseudo stationnaire. Par conséquent, les valeurs des capacités sont considérées comme étant exploitables.

Les résultats montrent que, quel que soit le temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes (Figure 5-23 (a), (b) et (c) et Figure 5-24 (a), (b) et (c)), les valeurs de C calculées pour les échantillons revêtus sont plus faibles que pour les échantillons nus. De plus, alors que, pour les échantillons nus, les valeurs de C sont constantes au cours du temps, pour la majorité des échantillons revêtus au contraire, on observe une évolution de type logarithmique des capacités en fonction du temps d'immersion en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, c'est-à-dire une augmentation brutale pour les temps courts (< 72 h), puis un fléchissement pour tendre vers des valeurs à 336 h se rapprochant de celles de l'échantillon nu. Pour le témoin abiotique (Figure 5-23 (d)), l'évolution est similaire à celle des échantillons revêtus mais les valeurs de C se rapprochent bien plus des valeurs de l'échantillon nu que ne le font les valeurs de C calculées pour les échantillons revêtus.

Notons par ailleurs que, contrairement aux échantillons nus qui présentent très peu d'écart entre les duplicats, les échantillons revêtus présentent des écarts entre duplicats qui peuvent être très importants et qui peuvent être attribués à l'hétérogénéité de la couche formée en milieu marin, comme dit précédemment.

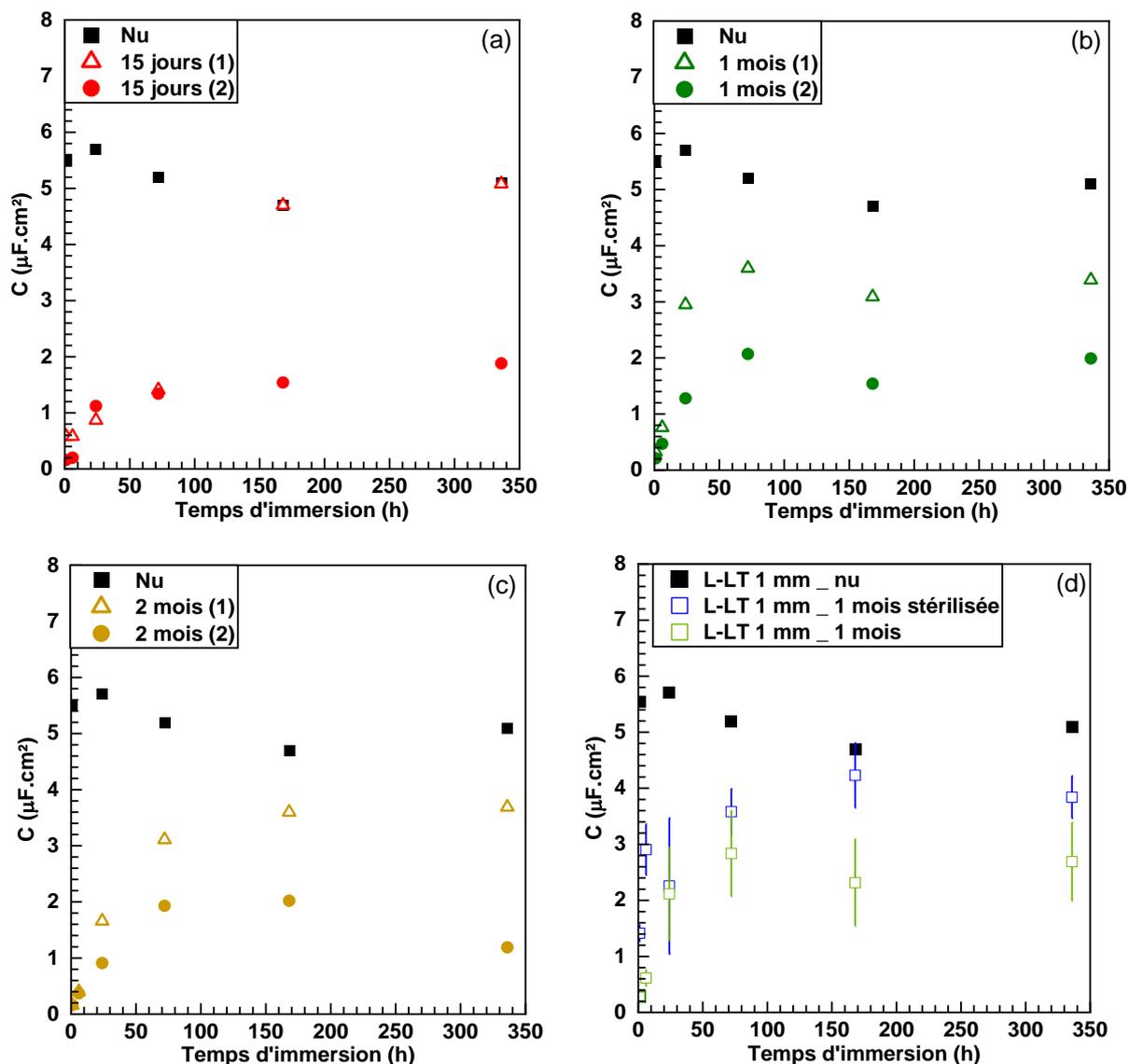


Figure 5-23 : Valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model en fonction du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour des échantillons L-LT 1 mm (a) 15 jours, (b) 1 mois, (c) 2 mois et (d) pour le témoin abiotique. Les valeurs obtenues pour l'échantillon nu sont reportées pour comparaison.

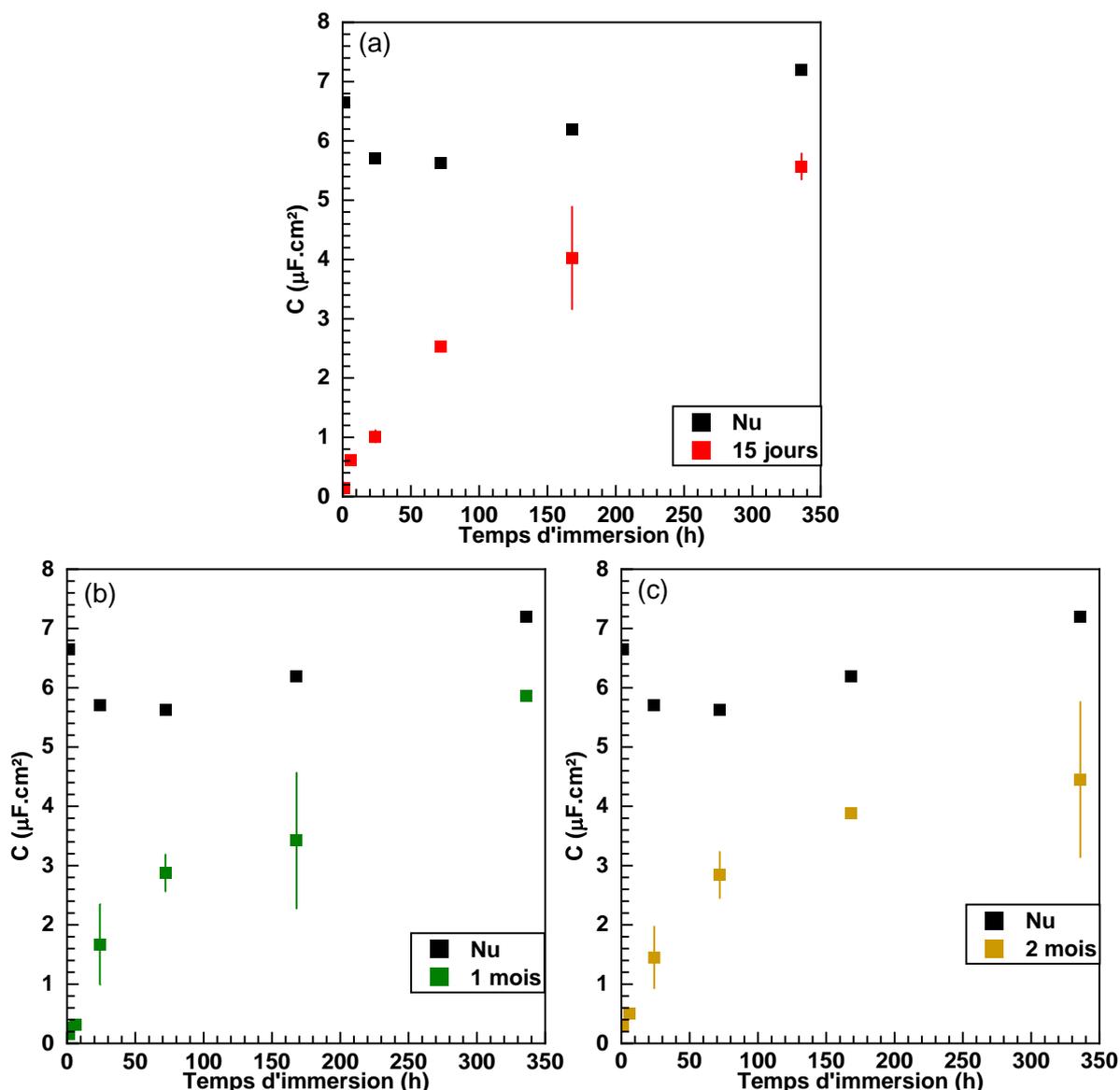


Figure 5-24 : Valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model en fonction du temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour les échantillons L-LT 7 mm immergés (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois. Les valeurs obtenues pour l'échantillon nu sont reportées pour comparaison.

L'épaisseur δ de la couche formée à la surface de l'alliage suite à l'immersion en eau de mer à Gênes ou en eau de mer stérilisée a été calculée en utilisant l'équation 3-5 à partir des valeurs de la capacité C obtenue par le measurement model. Pour rappel, la couche formée pendant l'immersion à Gênes est principalement une couche d'oxyde d'aluminium enrichie en Mg en extrême surface (chapitre 4). Les travaux de M.J. Marques (thèse LGC-IRCP dans le projet MICOATEC), principalement basés sur la caractérisation de la structure et de la composition de la couche, ont également conduit à identifier la couche comme étant une couche d'oxyde d'aluminium dans lequel sont incorporés différents éléments contenus dans l'eau de mer comme le magnésium. En faisant l'hypothèse que cette couche

d'oxyde d'aluminium présente une constante diélectrique égale à celle d'une couche d'alumine, à savoir 11,5, les capacités obtenues par le measurement model permettent d'obtenir des épaisseurs de couche d'environ 10 nm pour les échantillons revêtus L-LT 1 mm_15 jours et L-LT 7 mm_15 jours pour 24 h d'immersion dans la solution (Figure 5-25). Des épaisseurs comparables sont obtenues pour les échantillons immergés en eau de mer à Gênes pendant 1 et 2 mois. De plus, de manière générale, les épaisseurs de couche diminuent lorsque le temps d'immersion dans la solution augmente pour se rapprocher des valeurs d'épaisseur calculées pour le film passif formé à la surface de l'échantillon nu (environ 2 nm pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm). On peut donc observer que les épaisseurs de couche calculées par analyse des diagrammes d'impédance ne correspondent pas du tout aux épaisseurs déterminées par MEB (entre 3 et 4 μm) pour la couche formée lors de l'immersion à Gênes (voir Figure 5-8 du chapitre 4). Par conséquent, il semble évident que ce n'est pas cette couche qui est caractérisée par spectrométrie d'impédance.

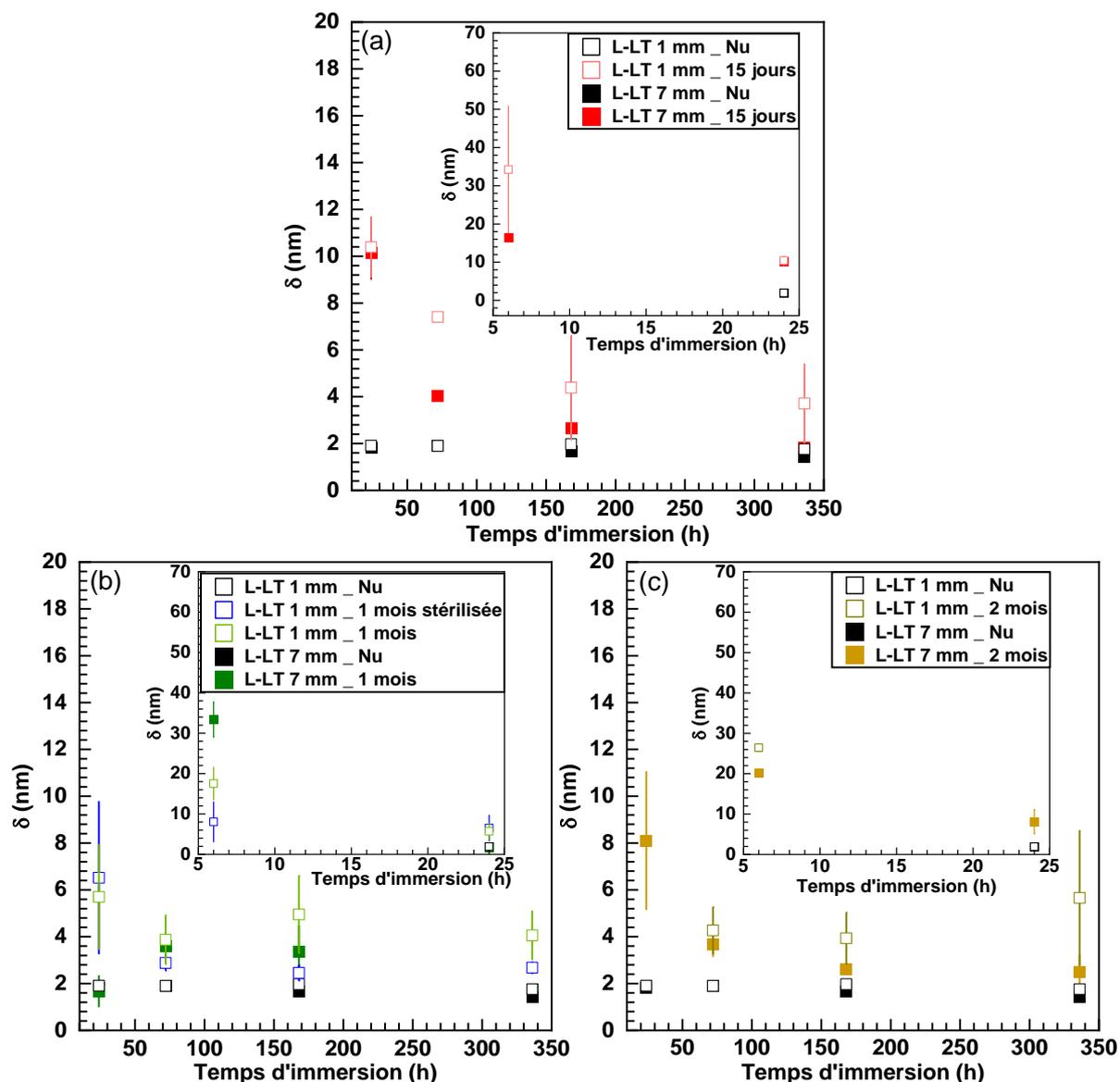


Figure 5-25 : Epaisseur de la couche calculée avec un epsilon de 11,5 pour les différents temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ (a) 15 jours (b) 1 mois (c) 2 mois.

Pour expliquer ces résultats, 2 hypothèses ont été proposées. La première hypothèse est que la couche formée à Gênes serait conductrice. Elle ne participerait donc pas à la réponse en impédance ; la réponse obtenue serait celle d'une couche d'oxyde présente à l'interface métal/couche formée à Gênes dont l'épaisseur varierait entre 34 et 4 nm pour les échantillons L-LT 1 mm revêtus, et de 32 à 2 nm pour les échantillons L-LT 7 mm revêtus pour les temps courts et les temps longs d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, respectivement, et ceci en considérant les cas extrêmes. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des épaisseurs de couches passives même si une valeur de 30 nm est quand même bien plus élevée que les quelques nanomètres attendus pour une couche passive. On

supposerait alors que pendant l'immersion à Gênes, 2 phénomènes se seraient déroulés : un épaissement de la couche passive développée sur l'alliage d'aluminium et la formation de la couche épaisse de 3 μm du fait de l'activité des micro-organismes. Pendant l'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, milieu sans micro-organismes, cette couche passive évoluerait en lien avec des processus de dissolution/reprécipitation tout à fait classiques, et son épaisseur diminuerait du fait de l'absence de micro-organismes. Cette couche passive « modifiée » tendrait vers une couche passive analogue à la couche passive développée sur le matériau nu aussi bien en termes d'épaisseur (qui reste cependant un peu plus élevée pour les échantillons revêtus) qu'en terme de résistance à la corrosion. En effet, il a été montré précédemment que la résistance à la corrosion des échantillons revêtus est similaire à celle de l'échantillon nu pour les longs temps d'immersion en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. Cela signifierait donc que la protection anticorrosion serait apportée par la couche passive modifiée et non pas par la couche épaisse.

La seconde hypothèse est construite sur un phénomène de reprise en eau de la couche de 3 μm formée à Gênes. Cette hypothèse prend sa source de l'observation des courbes de variation du potentiel en fonction du temps présentées sur la Figure 5-13. La variation du potentiel lors des essais galvanostatiques a été supposée être liée à l'hydratation de la couche pendant l'immersion, avant et au début du test galvanostatique. Sur cette base-là, on pourrait supposer que, pendant l'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ lors des essais d'impédance, la couche formée à Gênes s'imprègne progressivement de la solution et devient complètement conductrice laissant « voir » la couche passive au bout d'un certain temps d'immersion. A partir de là, la couche passive se met progressivement en équilibre avec la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ et prend des caractéristiques légèrement différentes de celles sur l'échantillon nu (épaisseur double, ...). Cette hypothèse suggère donc un modèle avec 3 couches en série : une couche imprégnée, une couche non imprégnée et la couche passive (Figure 5-26). Chacune de ces couches pourrait être modélisée par un circuit RC, ce qui donnerait 3 circuits RC en série. Toutefois, la couche imprégnée ayant une impédance nulle vu qu'elle est supposée être conductrice ($R = 0$), la capacité globale de ce système serait donnée par l'équation 5-1.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{non imprégnée}}} + \frac{1}{C_{\text{passive}}} \quad \text{Équation 5-1}$$

où $C_{\text{non imprégnée}}$ est la capacité de la couche non imprégnée et C_{passive} celle de la couche passive.

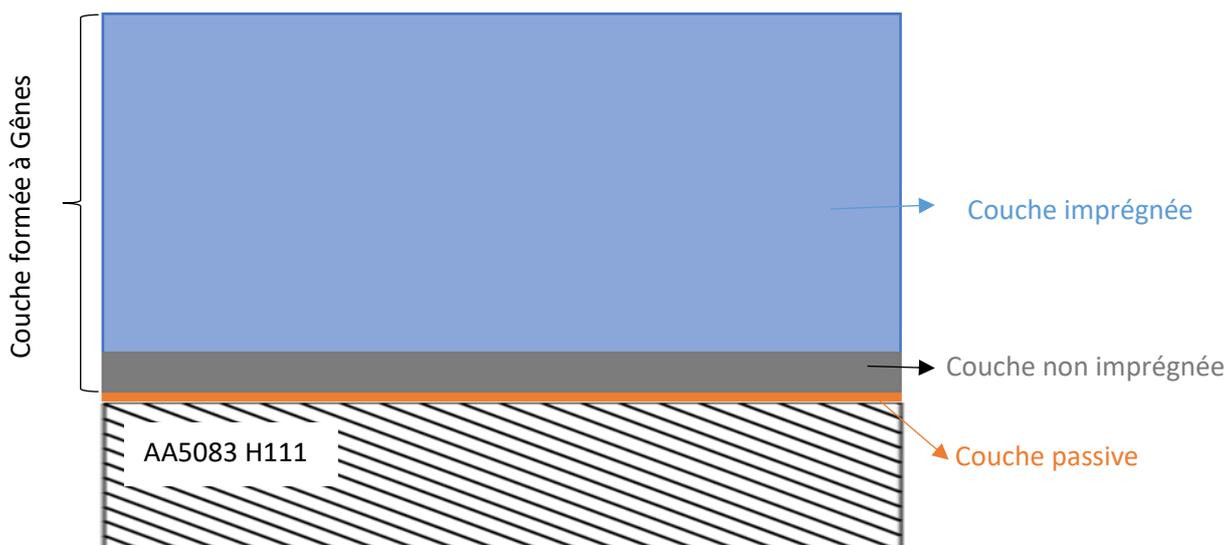


Figure 5-26 : Schéma des différentes couches en série dans le cas de l'hydratation progressive proposée dans l'hypothèse 2.

Dans les tout premiers instants d'immersion, on supposera que la couche imprégnée est très fine, et la couche non imprégnée très épaisse (quasiment l'épaisseur de la couche épaisse mesurée en MEB). Toutefois, au fur et à mesure de l'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$, l'épaisseur de la couche imprégnée augmenterait. A contrario, l'épaisseur de la couche non imprégnée diminuerait, et donc sa capacité augmenterait. Aux temps longs, la couche épaisse serait complètement imprégnée et ce serait la couche passive que l'on observerait en impédance. Si on fait l'hypothèse que les mesures d'impédance réalisées dans les premiers temps d'immersion permettent d'accéder à la capacité de la couche non imprégnée, il n'est cependant pas aisé de calculer l'épaisseur de cette couche qui, rappelons-le, présente un caractère résistif 'à sec' très marqué et une certaine porosité (conclusions des tests galvanostatiques). Il ne serait pas étonnant que les valeurs de ϵ soient très différentes pour cette couche non imprégnée par rapport à la couche passive : il s'agit d'une piste à étudier plus en profondeur. Quoi qu'il en soit, la question qui se pose est de savoir si l'on peut négliger la capacité de la couche passive par rapport à celle de la couche non-imprégnée ; ceci peut se faire sans aucune hypothèse sur les épaisseurs respectives de ces couches. Par exemple, la valeur de capacité de $0,62 \mu\text{F cm}^{-2}$ obtenue pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 6 h d'immersion dans la solution comprendrait la contribution simultanée de la capacité de la couche passive (on prendra ici une valeur de capacité de $2,3 \mu\text{F cm}^{-2}$ telle que estimée pour les temps longs, en supposant qu'à ce moment-là on a la seule réponse de la couche passive) et celle de la couche non-imprégnée, qui peut alors être calculée à partir de l'équation 1 : on trouve alors une valeur égale à $0,85 \mu\text{F cm}^{-2}$. On comprend donc que déterminer précisément à quel temps d'immersion se fait la transition pour

obtenir l'imprégnation totale de la couche, qui correspond en soi quasiment au moment où la réponse mesurée en impédance est celle de la couche passive et non plus celle de la couche non imprégnée, est très difficile. Après la transition, la couche formée à Gênes serait complètement conductrice, et on se retrouverait dans le cas de la première hypothèse. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous allons modéliser uniquement le comportement qui consiste à considérer que la couche formée à Gênes est conductrice et qu'à haute fréquence, c'est la couche passive à l'interface matrice/couche de Gênes qui est caractérisée.

5.2.3.2. Description des propriétés électrochimiques à l'aide du modèle

$$Z_{ox}/Z_f$$

Sur la base des conclusions précédentes, l'idée est donc de travailler avec le modèle qui a été développé dans le chapitre 3 pour le matériau nu recouvert d'un film passif. Toutefois, afin de bien identifier les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal recouvert d'une couche passive dite modifiée (car plus épaisse) / électrolyte (la couche épaisse étant considérée comme conductrice), des diagrammes d'impédance ont été tracés à différentes valeurs de potentiel, c'est-à-dire à $E_{corr} - 100$ mV, E_{corr} , $E_{corr} + 100$ mV et $E_{corr} + 200$ mV. La Figure 5-27 reporte, à titre d'exemple, les diagrammes obtenus pour les échantillons L-LT 1 mm_15 jours et L-LT 1 mm_1 mois après 24 h d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Pour l'échantillon L-LT 1 mm_15 jours (Figure 5-27 (a)), les résultats montrent une diminution de la taille de la boucle capacitive quand le potentiel appliqué est plus élevé, ce qui permet de conclure à un processus d'origine faradique anodique que l'on peut associer à la dissolution au niveau des IMCs riches en Mg, comme cela avait été le cas pour le matériau nu. Pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois (Figure 5-27 (b)), les diagrammes d'impédance présentent une boucle à hautes fréquences dont la taille ne varie pas avec le potentiel. Ces résultats sont caractéristiques du comportement d'un diélectrique. Par ailleurs, la diminution de la taille de la boucle à plus basses fréquences permet d'attribuer cette boucle à un processus d'origine faradique anodique.

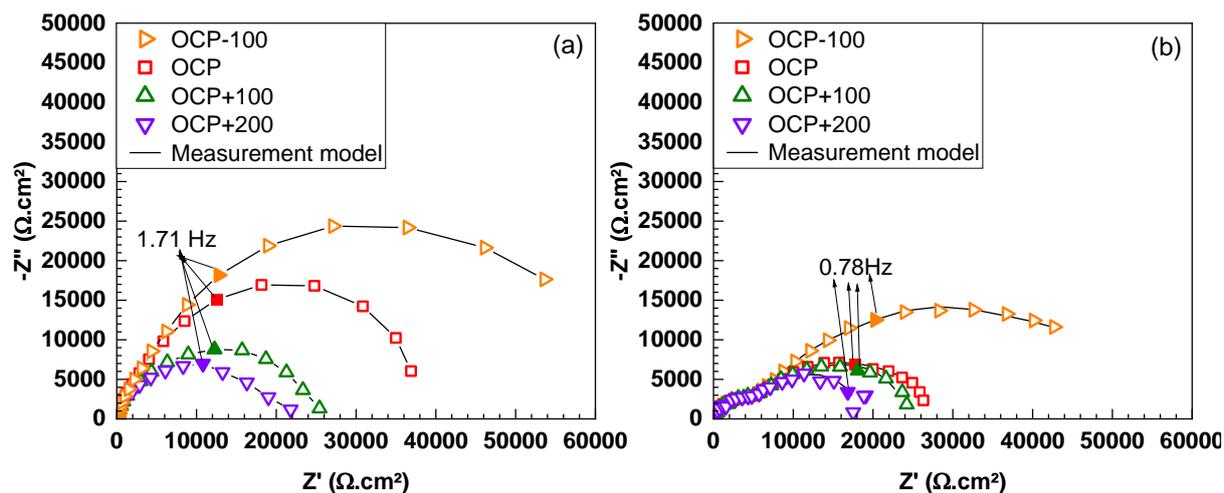


Figure 5-27 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés à différents potentiels (E_{corr} , $E_{corr} - 100$ mV, $E_{corr} + 100$ mV et $E_{corr} + 200$ mV) après 24 h d'immersion dans $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$ pour l'échantillon (a) L-LT 1 mm_15 jours et (b) L-LT 1 mm_1 mois.

Le Tableau 5-3 résume le caractère diélectrique ou faradique de la boucle haute fréquence des diagrammes d'impédance pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm revêtus testés après différents temps d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$. Après 15 jours d'immersion en eau de mer, les boucles hautes fréquences sont associées à des phénomènes d'origine faradique. Pour les échantillons correspondant à 1 mois d'immersion en eau de mer, les boucles hautes fréquences sont également associées à des phénomènes d'origine faradique à l'exception de l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 24 h d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$. Après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer, les boucles hautes fréquences sont associées à un comportement diélectrique pour les deux tôles jusqu'à 72 h d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$, alors qu'un comportement d'origine faradique anodique est obtenu après 72 h. La transition entre le comportement diélectrique et le comportement faradique se passe au même temps d'immersion dans la solution que le changement de pente de la courbe de C en fonction du temps (Figure 5-23 et Figure 5-24).

Tableau 5-3 : Détermination de la nature diélectrique ou faradique du phénomène associé à la boucle hautes fréquences.

15 jours				
	24 h	72 h	168 h	336 h
L-LT 1 mm	faradique	faradique	faradique	faradique
L-LT 7 mm	faradique	faradique	faradique	faradique

1 mois				
	24 h	72 h	168 h	336 h
L-LT 1 mm	diélectrique	faradique	faradique	faradique
L-LT 7 mm	faradique	faradique	faradique	faradique

2 mois				
	24 h	72 h	168 h	336 h
L-LT 1 mm	diélectrique	diélectrique	Faradique	Faradique
L-LT 7 mm	indéterminé*	diélectrique	Faradique	Faradique

*comportement difficile à analyser

Ces résultats sur la nature faradique et/ou diélectrique des phénomènes observés nous permettent d'utiliser à bon escient le modèle Z_{ox}/Z_F développé dans le chapitre 3 pour le matériau nu pour décrire le comportement en corrosion du matériau revêtu dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Le circuit électrique équivalent utilisé est illustré à la Figure 5-28 (a) et il comprend la résistance de l'électrolyte R_e en série avec l'impédance de la couche d'oxyde Z_{ox} , l'impédance faradique Z_F et la capacité de double couche C_{dl} . Comme dit précédemment, la couche épaisse développée lors de l'immersion à Gênes est considérée comme conductrice : elle n'intervient donc pas dans l'impédance totale. Comme pour le matériau nu, la capacité de la double couche est négligeable par rapport à la capacité de la couche passive. Par ailleurs, le fait qu'un comportement diélectrique soit parfois observé à haute fréquence nous indique que dans l'expression de Z_{ox} décrite à l'aide du modèle power-law (équation 5-2), la résistivité ρ_0 ne doit plus être négligée contrairement à ce qui avait été fait pour le matériau nu.

$$Z_{ox} = \frac{K}{[(\rho_0^{-1} + j\omega \epsilon \epsilon_0)^\alpha]} \quad \text{Équation 5-2}$$

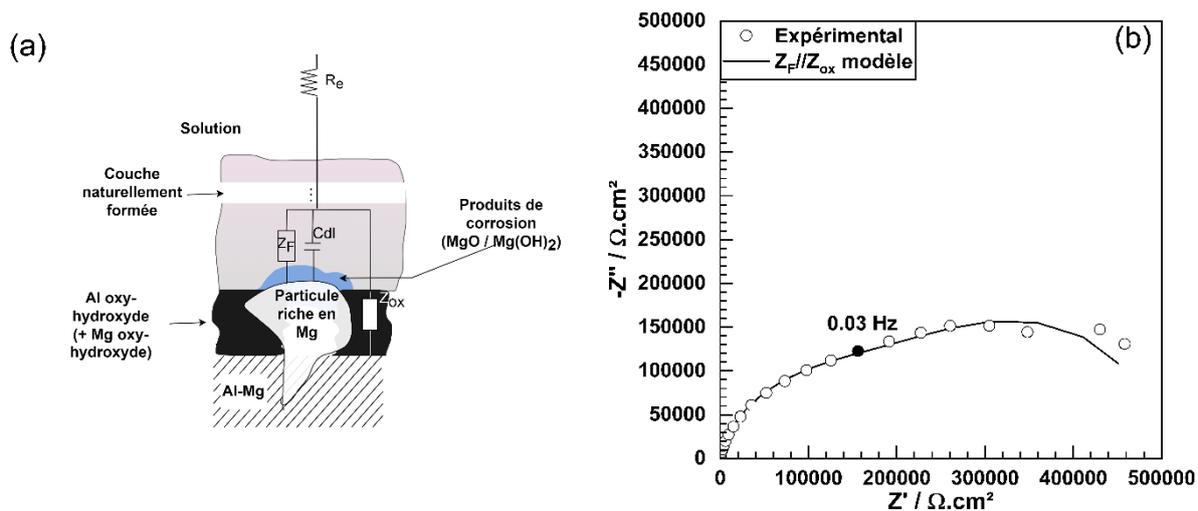


Figure 5-28 : a) circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les données EIS. Le modèle est appelé modèle Z_{ox}/Z_F . b) Données d'impédance expérimentales (représentation de Nyquist) obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 72 heures d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 $10^{-1}M$ + $NaCl$ $10^{-3}M$, la ligne noire correspondant au modèle Z_{ox}/Z_F ajusté.

La Figure 5-28 (b) montre le diagramme d'impédance expérimental en représentation de Nyquist obtenu pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 72 h d'immersion dans la solution, la ligne noire correspondant aux données issues de la régression avec le modèle Z_{ox}/Z_F . Les résultats montrent un très bon ajustement avec ce modèle. Les paramètres extraits du modèle (en utilisant le logiciel Simad) pour ces données EIS sont résumés dans le Tableau 5-4, avec l'écart-type également indiqué. Les valeurs de C_2 ne sont pas indiquées car les premières régressions ont montré que la contribution de C_2 pouvait être négligée dans l'équation de Z_F (chapitre 3). Des résultats similaires ont été obtenus pour tous les échantillons dont les données EIS sont présentées dans les Figure 5-15 à Figure 5-17. Par la suite, nous avons choisi de ne considérer que trois paramètres, les 2 paramètres α et ρ_0 liés à l'impédance Z_{ox} de la couche passive et le paramètre R_{ct} qui permet d'accéder aux échanges électroniques et donc à l'évaluation de la résistance à la corrosion. L'évolution de ces paramètres avec le temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1}M$ + $NaCl$ $10^{-3}M$ est reportée dans la Figure 5-29 pour tous les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm.

Tableau 5-4 : valeurs des paramètres obtenus avec le fit de l'exemple L-LT 1 mm_1 mois 72 h

L-LT 1 mm_1 mois	K	α	R_{ct} $\Omega.cm^2$	R_e $\Omega.cm^2$	R_d $\Omega.cm^2$	t_1	K_1	B	ρ_0
Valeurs des paramètres	$1,87 \cdot 10^{-6}$	0,90	189248	149	$3,8 \cdot 10^7$	$6,8 \cdot 10^4$	0,014	$1,0 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^{11}$
Ecart-type	0,97 %	0,05 %	8,92 %	1,25 %	4,9 %	12,7 %	24,6 %	25,7 %	2,4 %

Intéressons-nous d'abord à la couche passive et en particulier au paramètre caractéristique de sa résistivité ρ_0 (Figure 5-29 (a) et (d)). Globalement, tous les échantillons ayant été immergés (le témoin abiotique et les échantillons revêtus de Gênes) présentent une résistivité inférieure à celle qui avait été fixée pour l'échantillon nu sur la base des données de la littérature à savoir $10^{13} \Omega.cm$. Notons cependant que la modélisation conduit à cette valeur de résistivité pour les échantillons L-LT 1 mm_2 mois à partir de 72 h d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$. Pour l'échantillon L-LT 1 mm_15 jours, une légère augmentation de la résistivité est observée au cours de l'immersion en milieu $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$ (de 10^9 à $4 \cdot 10^{10} \Omega.cm$). Les échantillons L-LT 7 mm_15 jours présentent le même type d'évolution de ρ_0 de 10^{10} à $10^{11} \Omega.cm$. La résistivité des échantillons L-LT 1 mm_1 mois est constante sur toute la durée d'immersion ($10^{11} \Omega.cm$) alors qu'elle augmente après 72 h pour les échantillons L-LT 7 mm_1 mois (de 10^{10} à $10^{11} \Omega.cm$). Pour le témoin abiotique, une légère augmentation au cours du temps est constatée de $4 \cdot 10^{10}$ à $10^{11} \Omega.cm$, du même ordre de grandeur que l'échantillon immergé 1 mois dans l'eau de mer. Après 2 mois d'immersion à Gênes, l'évolution de la résistivité est identique pour les 2 échantillons (1 et 7 mm) à savoir qu'elle augmente avec le temps d'immersion. Cette augmentation est très marquée pour l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois (de 10^{11} à $10^{13} \Omega.cm$ contre $6 \cdot 10^9$ à $4 \cdot 10^{10} \Omega.cm$ pour l'échantillon L-LT 7 mm_2 mois). Notons également que la résistivité augmente avec le temps d'immersion à Gênes pour les échantillons L-LT 1 mm et qu'elle diminue pour les échantillons L-LT 7 mm. Tous ces résultats permettent de penser que la couche passive formée pendant les immersions en eau de mer présente une structure différente de celle formée sur échantillon nu ; son épaisseur est supérieure (Figure 5-25), mais sa résistivité est bien inférieure. De plus, les différences en termes de distribution des particules intermétalliques conduisent à la formation d'une couche passive différente pour les échantillons L-LT 1 mm par rapport aux échantillons L-LT 7 mm, ce qui avait déjà été mis en évidence dans l'étude du comportement en corrosion du matériau nu.

La Figure 5-29 (b) présente les valeurs du paramètre α obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm. Les valeurs de α sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons nus (0,9) à l'exception des

échantillons L-LT 1 mm_15 jours qui présentent une valeur relativement faible pour des temps d'immersion inférieurs à 72 h (0,7). Les échantillons L-LT 7 mm présentent des valeurs de α faibles au début de l'immersion (au voisinage de 0,8) qui augmentent pour les temps longs. Tous ces résultats suggèrent que la couche passive décrite par l'impédance Z_{ox} présente une certaine hétérogénéité qui semble moins importante pour les temps d'immersion longs.

Pour ce qui concerne les valeurs de résistance de transfert de charge R_{ct} , elles sont présentées sur les Figure 5-29 (c) et (f). Globalement, les valeurs obtenues sont plus élevées pour les échantillons revêtus que pour les échantillons nus, ce qui confirme les propriétés anticorrosion du système « couche passive modifiée / couche épaisse ». Pour les échantillons L-LT 1 mm_15 jours, R_{ct} diminue très légèrement quand le temps d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$ augmente de telle sorte que l'on retrouve la valeur de la résistance de l'échantillon nu après 336 h d'immersion. Cela va dans le sens de la dégradation au cours du temps des propriétés anticorrosion de la couche que nous avons évoquée précédemment. Les échantillons L-LT 1 mm_1 mois présentent des valeurs de R_{ct} qui augmentent avec le temps d'immersion et tendent vers une valeur stable à partir de 72 h d'immersion, valeur légèrement supérieure à celle mesurée pour l'échantillon nu. Cette évolution peut être expliquée par une diminution des sites actifs au cours du temps liée à l'accumulation des produits de corrosion. Pour le témoin abiotique, les valeurs de R_{ct} suivent une variation un peu chaotique – elles augmentent jusqu'à 168 h puis diminuent après 336 h d'immersion - mais deviennent similaires à celles de l'homologue biotique après 336 h. Un résultat majeur concerne l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois pour lequel une très grande augmentation de R_{ct} est observée lors de l'immersion, avec des valeurs de R_{ct} très supérieures à celles calculées pour l'échantillon nu. Cela suggère qu'une prolongation de l'immersion en eau de mer à Gênes conduit à une amélioration des propriétés anticorrosion du système couche passive modifiée / couche épaisse. Lorsque l'on s'intéresse ensuite aux échantillons L-LT 7 mm, une diminution de R_{ct} avec le temps d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$ est globalement observée, quel que soit le temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes. De plus, après 336 h d'immersion dans la solution $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$, les valeurs de R_{ct} sont globalement similaires à celles du matériau nu, ce qui peut être encore une fois relié à une dégradation des propriétés anticorrosion de la couche au cours de l'immersion en milieu $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$. Les comportements mis en évidence ici sur la base de la modélisation des diagrammes d'impédance sont en accord avec les observations générales faites lors de l'analyse qualitative des diagrammes d'impédance (taille des boucles capacitives). Tout d'abord, ces résultats confirment que les échantillons revêtus présentent une résistance à la corrosion améliorée par rapport aux échantillons nus, du moins dans les premiers temps d'immersion en milieu $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$. De plus, cette approche fine des diagrammes d'impédance permet de confirmer les différences de

comportement entre les deux tôles : cela avait été mis en évidence sur les matériaux nus, et cela reste vrai pour les matériaux revêtus. Globalement, on observe une meilleure résistance à la corrosion des échantillons L-LT 1 mm revêtus dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ que pour les échantillons L-LT 7 mm. Encore une fois, cela doit pouvoir être relié à la distribution des intermétalliques riches en Mg.

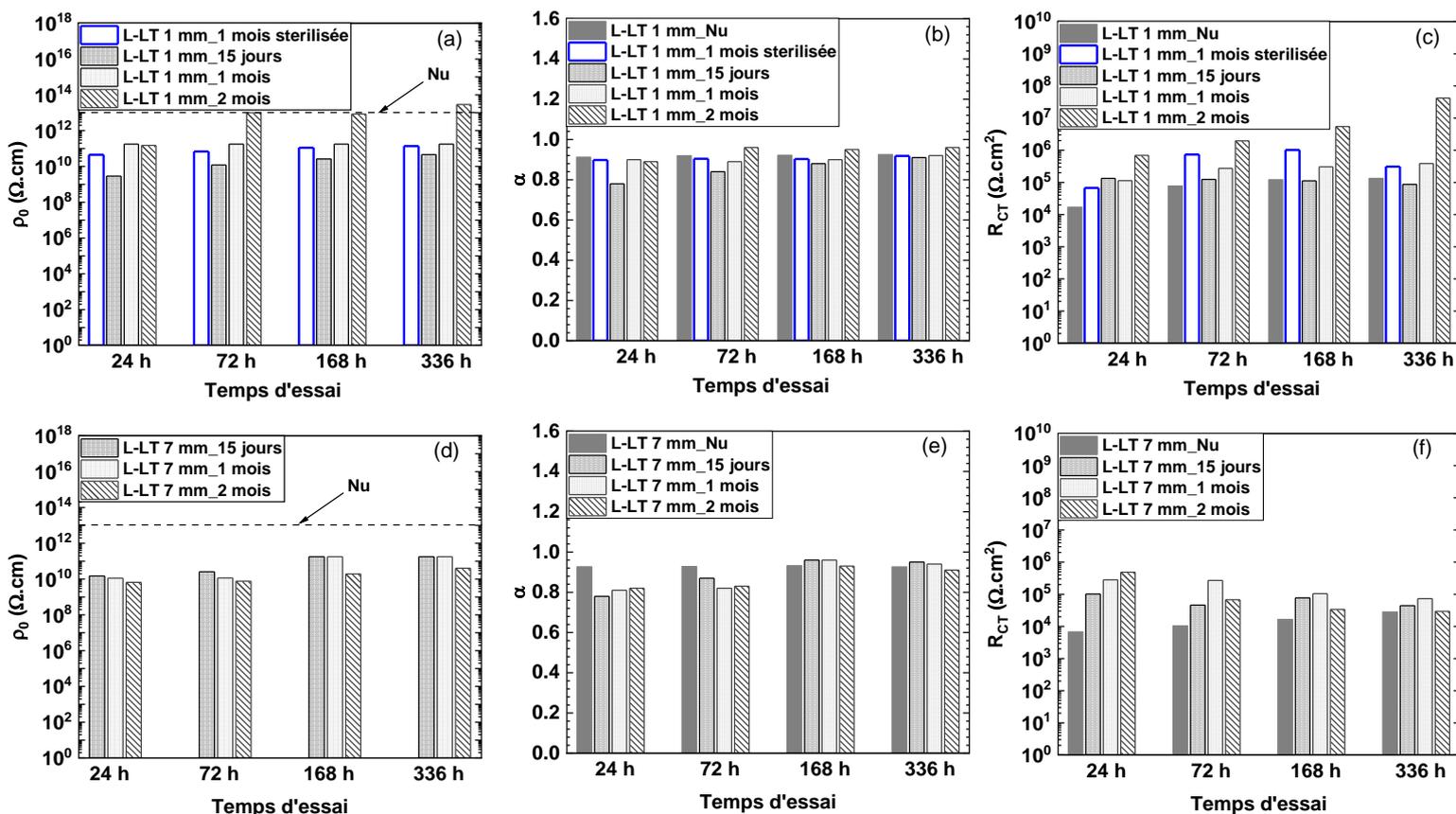


Figure 5-29 : variation des paramètres ρ_0 (a et d), α du Z_{ox} (b et e), R_{ct} (c et f) en fonction du temps d'immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. Les figures sont représentées sous forme d'histogrammes et sont tracées pour les échantillons L-LT 1 mm (a, b, et c) et L-LT 7 mm (d, e et f) pour des immersions en eau de mer à Gênes de 15 jours, 1 mois, et 2 mois. Les résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé pendant 1 mois en eau de mer stérilisée sont aussi donnés.

5.2.3.3. Description des profils de résistivité

Les profils de résistivité des couches passives formées sur tous les échantillons revêtus ont ensuite été déterminés et tracés en utilisant l'équation 3-6, sur la base des valeurs de ρ_0 , α et K précédemment extraites du modèle Z_{ox}/Z_F , et des valeurs de δ calculées à partir des valeurs de C extraites du measurement model. Trois profils de résistivité n'ont pas pu être tracés, la résistivité ρ_δ étant

supérieure à ρ_0 : il s'agit des échantillons L-LT 1 mm_15 jours après 168 et 336 h d'immersion, et L-LT 7 mm_1 mois après 168 h d'immersion. En l'état, il nous est impossible d'expliquer les difficultés rencontrées pour ces trois échantillons. Pour les autres, les profils de résistivité sont tracés sur les Figure 5-30 et Figure 5-31 pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm, respectivement ; les profils des échantillons nus sont reportés pour comparaison. Tous les profils de résistivité des échantillons revêtus ont une forme similaire quels que soient les temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . On relève tout d'abord un plateau à une valeur de résistivité ρ_0 , suivi d'une diminution plus ou moins lente de la résistivité depuis le substrat vers l'interface couche passive/électrolyte. De manière générale, ces profils sont comparables à ceux tracés pour les échantillons nus et suggèrent, comme pour le matériau nu, une structure bi-couche du film passif formé sur les matériaux revêtus, avec une couche interne relativement homogène, et un gradient de composition chimique dans la partie externe de ce film. En considérant qu'un isolant est caractérisé par une résistivité supérieure à $10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$, on peut noter que, quel que soit le temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , la résistivité de la couche passive modifiée est plus ou moins celle d'un isolant, voire d'un semi-conducteur, du côté de l'interface substrat/couche passive (couche interne), puis qu'elle diminue lorsque l'on s'approche de l'interface couche passive/électrolyte (couche externe), en conservant des valeurs caractéristiques du comportement d'un semi-conducteur. Il est important de rappeler ici que la résistivité ρ_0 des échantillons revêtus, qui varie de 10^{10} à $10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$ pour quasiment tous les échantillons, est globalement plus basse que celle des échantillons nus ($10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$), à l'exception de l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois pour des temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M supérieurs à 72 h. Cela traduit des différences entre la couche interne de la couche passive modifiée et la couche interne du film passif développé sur les matériaux nus. Cela pourrait être mis en relation avec les résultats de l'analyse GDOES menée sur les matériaux revêtus (chapitre 4) : on avait effectivement mis en évidence un enrichissement en S, Ca et H dans la zone intermédiaire entre la couche épaisse et le substrat. Toutefois, de manière générale, la résistivité ρ_0 augmente et le profil de résistivité évolue quand le temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M augmente. Cela signifie que les propriétés électriques de la couche passive varient avec le temps d'immersion dans la solution d'étude, aussi bien pour ce qui concerne la couche interne que la couche externe. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse 1 qui suggère une évolution de la couche passive avec le temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M de par les processus de dissolution/reprécipitation qui ferait évoluer sa structure et son épaisseur. L'augmentation de ρ_0 avec le temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour quasiment tous les échantillons pourrait laisser penser à un renforcement des propriétés de la couche interne avec le temps. Dans tous les cas, il est intéressant de noter que les propriétés de la couche interne de la couche passive modifiée

semblent évoluer vers celles de la couche interne du film passif développé sur les matériaux nus. Pour ce qui concerne la couche externe (hors plateau de résistivité), il est difficile de relever une tendance nette dans l'évolution des profils de résistivité au cours du temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Néanmoins, deux comportements sembleraient se distinguer : temps courts (≤ 72 h) et temps longs (>72 h). Pour les temps courts, la diminution de la résistivité semble plus lente que pour les temps longs, pour lesquels la pente du profil de résistivité des échantillons revêtus semble se rapprocher de celle des échantillons nus, traduisant une dégradation des propriétés de la couche externe. Dans la limite du nombre d'échantillons testés, il semblerait que cette augmentation de la pente des profils de résistivité lorsque le temps d'immersion augmente soit plus marquée sur les échantillons L-LT 7 mm que sur les échantillons L-LT 1 mm. Cela pourrait traduire une dégradation plus forte des propriétés anticorrosion de la couche formée sur les échantillons L-LT 7 mm, par rapport aux échantillons L-LT 1 mm, ce qui corroborerait les résultats précédents, notamment ceux liés à la variation des valeurs de R_{ct} avec le temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Ainsi, globalement, ces profils de résistivité déduits des données d'impédance confirment l'évolution, au cours du temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , de la couche passive « modifiée » vers une couche passive « classique », telle que celle formée en conditions abiotiques.

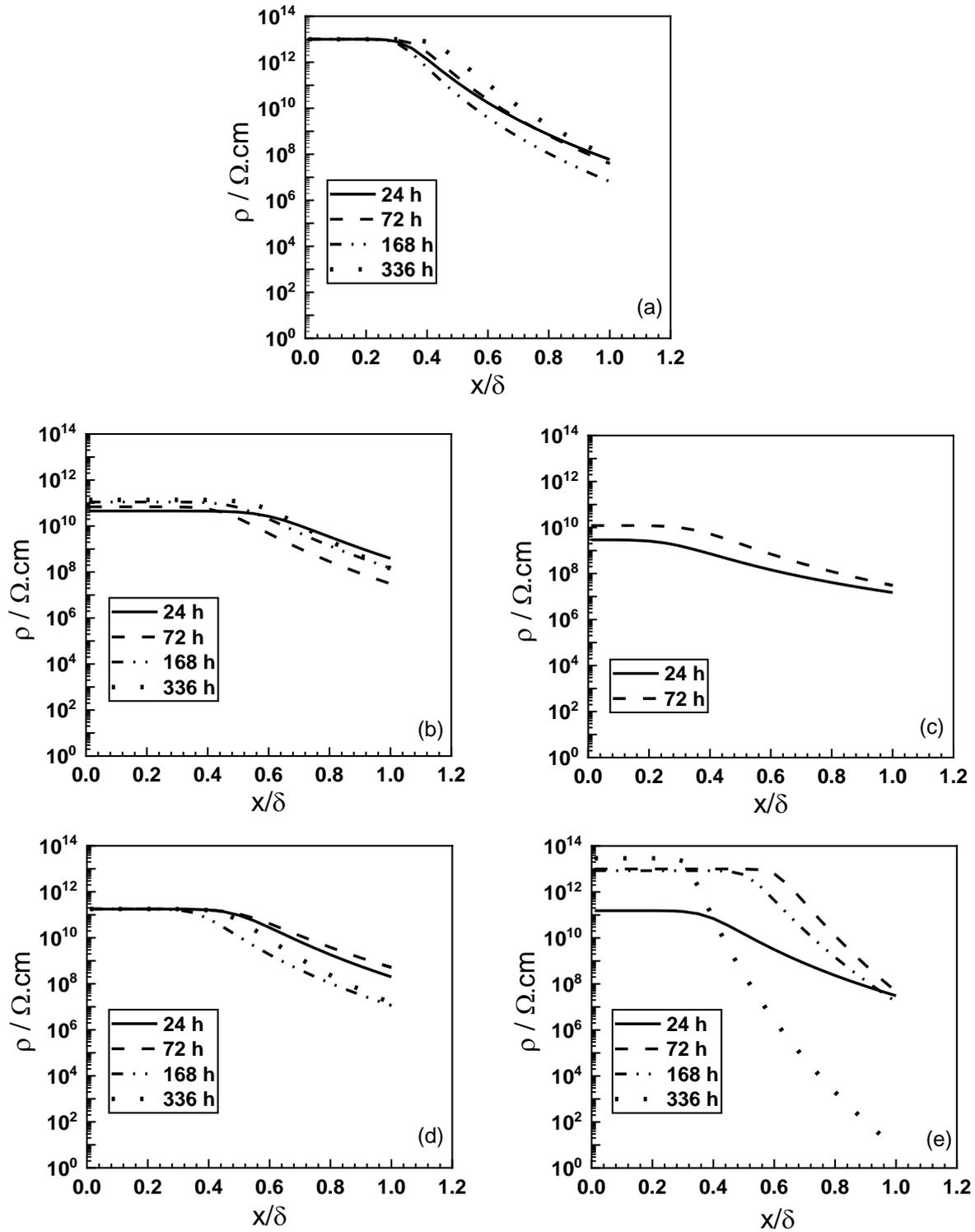


Figure 5-30 : Profils de résistivité tracés pour tous les temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour les échantillons L-LT 1 mm (a) Nu, (b) 1 mois stérilisée, (c) 15 jours, (d) 1 mois et (e) 2 mois. (Abscisse distance normalisée par l'épaisseur de la couche).

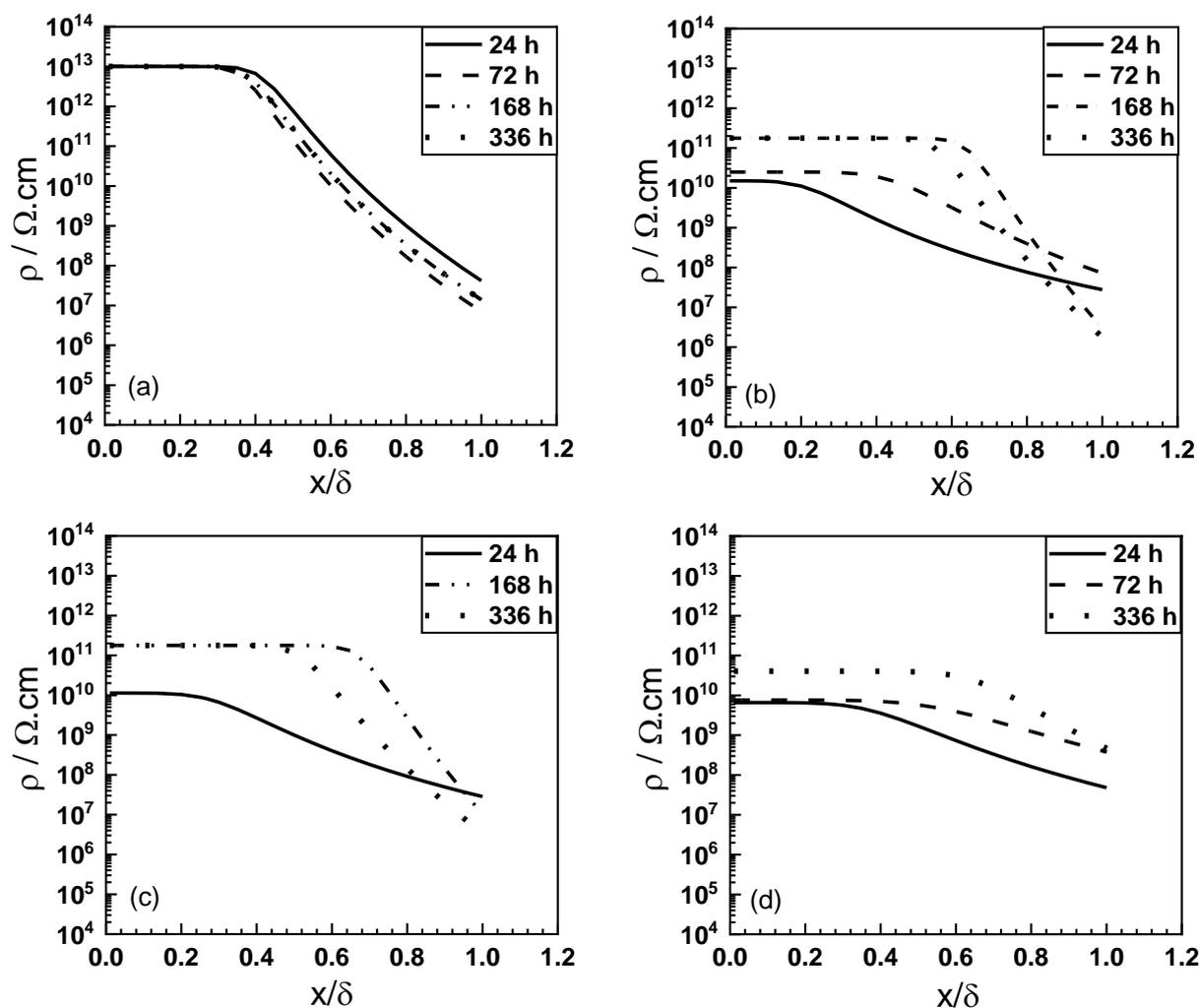


Figure 5-31 : Profils de résistivité tracés pour tous les temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour les échantillons L-LT 7 mm (a) Nu, (b) 15 jours, (c) 1 mois et (d) 2 mois. (Abscisse distance normalisée par l'épaisseur de la couche).

5.3. Conclusions

Dans ce chapitre, l'influence de la croissance de la couche lors de l'immersion en eau de mer à Gênes sur le comportement mécanique et le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 a été étudiée. Les résultats obtenus avec les échantillons immergés dans de l'eau de mer naturelle ont été comparés à ceux obtenus après immersion dans de l'eau de mer stérilisée afin d'évaluer l'influence des micro-organismes.

Globalement, aucun impact de la formation de la couche sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage 5083 H111 est noté quel que soit le type d'immersion (simple immersion ou immersion sous sollicitation mécanique). En revanche, un abattement des propriétés mécaniques en traction a été mis en évidence pour un alliage 5083 immergé dans 3,5% NaCl (milieu abiotique), démontrant ainsi

les propriétés anticorrosion de la couche formée en eau de mer à Gênes, et le rôle des micro-organismes sur l'obtention de ces propriétés.

Les courbes de polarisation tracées en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour les échantillons immergés dans l'eau de mer de Gênes, c'est-à-dire les échantillons recouverts de la couche formée lors de l'immersion, ont montré une amélioration de la résistance à la corrosion de l'AA 5083 pour toutes les microstructures étudiées, confirmant les propriétés anticorrosion de cette couche. La comparaison avec les courbes tracées pour le témoin abiotique confirme également le rôle des micro-organismes sur les propriétés anticorrosion de la couche. On observe que les mécanismes de corrosion ne sont pas modifiés en présence de la couche : le matériau revêtu reste sensible à la corrosion par piqûres en lien avec la présence de particules intermétalliques grossières, mais sa résistance à cette forme de corrosion est grandement améliorée. L'analyse quantitative des mesures d'impédance a permis de démontrer que les propriétés anticorrosion de la couche formée dans l'eau de mer à Gênes pourraient s'expliquer par la présence d'une couche passive dite modifiée car plus épaisse que celle observée sur le matériau nu. Par ailleurs, dans les premiers temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , on peut envisager deux hypothèses : la première consiste à dire que dès le début, la réponse en impédance est celle de cette couche passive tandis que la seconde suppose une imprégnation progressive de la couche épaisse. Dans tous les cas, il apparaît cependant que cette protection se dégrade rapidement après environ 72 h d'immersion dans la solution d'étude. Néanmoins, des différences sont observées entre les échantillons de 1 et 7 mm, avec pour les échantillons de la tôle de 1 mm exposés pendant 2 mois dans l'eau de mer de Gênes, un maintien des propriétés anticorrosion pendant 336 h d'immersion en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , ce qui n'est pas observé pour les échantillons de la tôle de 7 mm.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Conclusions majeures de ces travaux

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet MICOATEC qui ambitionne de créer une nouvelle technologie de traitement de surface des alliages d'aluminium par biomimétisme. Dans cette dynamique, cette thèse avait pour objectif d'évaluer les performances anticorrosion de la couche formée en milieu marin à la surface d'un alliage d'aluminium 5083 H111.

- Le matériau d'étude : l'alliage d'aluminium 5083 H111 (Chapitre 3)

Dans une première partie de la thèse, la microstructure de l'alliage a été étudiée : 2 tôles, l'une de 1 mm et l'autre de 7 mm, ont fait l'objet de l'étude, les analyses ayant été conduites sur le plan de laminage pour les 2 tôles (L-LT 1 mm et L-LT 7 mm), et sur un plan travers pour la tôle de 7 mm (LT-ST 7 mm) afin d'identifier les spécificités microstructurales de chaque plan. La taille de grains et la fraction surfacique de particules intermétalliques grossières (IMCs) sont les principales caractéristiques microstructurales étudiées pour les différents plans. On observe une microstructure recristallisée, avec des grains équiaxes, pour les plans L-LT 1 mm et L-LT 7 mm (en surface de la tôle), et un gradient de microstructure pour le plan travers LT-ST 7 mm, avec en surface, une microstructure recristallisée et, au cœur de la tôle, des grains déformés. De plus, on relève que les particules intermétalliques grossières sont plus nombreuses pour la tôle de 7 mm par rapport à celle de 1 mm, en lien avec une quantité de magnésium dans l'alliage plus élevée.

Une autre partie de ce travail de thèse a consisté à étudier, via des analyses XPS, la composition et la structure des films passifs formés à la surface des échantillons de 1 mm pendant une immersion en solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. Le film passif se compose d'une couche externe d'oxy-hydroxydes d'aluminium comprenant des espèces riches en Mg, et d'une couche interne plus homogène, appauvrie en espèces liées à Mg, et principalement composée d' Al_2O_3 . Ensuite, le comportement en corrosion des différents échantillons (L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm) a été analysé sur la base de tracés de courbes de polarisation et de mesures d'impédance dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$. Les résultats ont montré des différences de comportement en corrosion entre les échantillons de 1 mm et ceux de 7 mm, avec en particulier un comportement assez différent de l'échantillon LT-ST 7 mm qui présente la moins bonne résistance à la corrosion, notamment à la corrosion par piqûres. Cette différence de résistance à la corrosion a été attribuée à la fraction surfacique d'IMCs plus élevée pour les échantillons de la tôle de 7 mm par rapport à l'échantillon L-LT 1 mm. En effet, il a été montré que, de manière générale, le comportement en corrosion de l'alliage

AA5083 est en grande partie contrôlé par les processus de dissolution se produisant au niveau des IMCs riches en Mg, ce qui est à mettre en relation avec l'enrichissement en Mg observé dans la couche externe des films passifs. Par ailleurs, les résultats de l'étude de la densité et de la morphologie des piqûres ont mis en évidence des piqûres plus profondes pour l'échantillon LT-ST 7 mm, ce qui a été expliqué en considérant l'influence des joints de grains de forte désorientation (HAGBs) sur la propagation des piqûres. Les résultats montrent donc que la précipitation grossière (IMCs) constitue un paramètre microstructural critique vis-à-vis du comportement en corrosion de l'alliage AA5083, en particulier de sa sensibilité à la corrosion par piqûres, mais d'autres paramètres sont à considérer comme les joints de grains qui ont une influence forte sur les cinétiques de propagation des piqûres.

- Influence de la formation d'une couche en milieu marin sur les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 5083 H111

Une partie du chapitre 5 de ce manuscrit a été consacrée à l'étude de l'influence de la croissance de la couche en milieu marin sur les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 5083, cela sur la base d'essais de traction. Dans ce but, 3 campagnes d'essais de traction ont été réalisées : une première sur des éprouvettes de traction immergées dans l'eau de mer sans sollicitation mécanique, une seconde sur des éprouvettes immergées dans le même milieu sous sollicitation en flexion, et enfin une troisième sur des éprouvettes immergées dans une solution de NaCl à 3,5%. Par ailleurs, les propriétés en traction du matériau sain (non immergé dans une solution) ont été évaluées. Les résultats ont montré peu de différences entre les éprouvettes immergées sans ou avec sollicitation mécanique et les éprouvettes de référence (non immergées), mettant ainsi en évidence un impact non significatif de la croissance de la couche en milieu marin sur les propriétés mécaniques de l'alliage 5083, et suggérant également de bonnes propriétés anticorrosion pour cette couche. Les essais réalisés lors de la troisième campagne ont montré qu'au contraire, une immersion en milieu NaCl conduisait à un abattement très significatif des propriétés mécaniques de l'alliage, en lien avec un endommagement en corrosion. Ce résultat a été expliqué en faisant référence aux différences en termes de structure et de composition entre la couche formée en présence des micro-organismes de l'eau de mer et celle formée dans NaCl 3,5%, solution exempte de micro-organismes.

- Influence de la formation de la couche sur le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 5083 H111

Dans un premier temps, la structure et la composition de la couche formée en eau de mer à Gênes a fait l'objet d'une étude approfondie (chapitre 4). Cette couche, de plusieurs micromètres d'épaisseur, est principalement composée de O et d'Al, la présence de Mg étant détectée dans la partie

externe de la couche. C'est une couche d'oxy-hydroxyde d'aluminium essentiellement, séparée du substrat par une zone interfaciale. Néanmoins, d'autres éléments comme le S et le Ca ont également été détectés dans la couche externe et la zone interfaciale. La couche est plus épaisse pour les échantillons LT-ST 7 mm par comparaison avec les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm. Un échantillon L-LT 1 mm, immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée (témoin abiotique), c'est-à-dire en l'absence de micro-organismes, a été étudié pour comparaison avec son homologue immergé en conditions biotiques. La couche développée à la surface de ce témoin abiotique, plus fine que celle formée en conditions biotiques, est également une couche d'oxy-hydroxyde, avec une faible quantité de S et de Ca, et une quantité significativement plus élevée de Mg. Ce résultat a démontré l'influence des micro-organismes sur la croissance de la couche. Par ailleurs, on a également pu montrer l'influence d'une sollicitation mécanique sur la croissance de la couche, celle-ci étant plus fine quand elle se développe à la surface d'un échantillon sollicité en flexion.

Dans un second temps, l'influence de la couche formée en milieu marin sur le comportement en corrosion de l'alliage AA5083 a été étudiée dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M (chapitre 5). Les résultats obtenus pour le témoin abiotique et pour l'échantillon nu ont été donnés pour comparaison. Les résultats obtenus sur la base de tracés de courbes intensité – potentiel montrent clairement que la présence de la couche diminue significativement le courant de corrosion, et élargit le domaine de passivité, donc que cela améliore la résistance à la corrosion de l'alliage 5083 pour toutes les microstructures étudiées. Par comparaison, le témoin abiotique présente une résistance à la corrosion plus faible, ce qui confirme l'influence des micro-organismes sur la formation de la couche et ses propriétés anticorrosion. Ces résultats ont également été confirmés par les mesures d'impédance électrochimique réalisées à E_{corr} pour différents temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Cependant, les résultats obtenus par impédance ont également montré que la protection anticorrosion apportée par la couche diminue avec le temps d'immersion dans la solution, de telle sorte qu'après 336 h d'immersion, le comportement en corrosion du matériau recouvert de la couche est très proche de celui des échantillons nus, à l'exception des échantillons extraits de la tôle de 1 mm et immergés en milieu marin pendant 2 mois qui semblent conserver leurs bonnes propriétés. De plus, les valeurs de capacité à fréquence infinie déterminées en utilisant le measurement model permettent de déterminer une épaisseur de couche en surface des échantillons d'environ 10 nm après 24 h d'immersion en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M et d'environ 2 nm après 336 h d'immersion. Ces valeurs sont de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que l'épaisseur de la couche mesurée en microscopie électronique à balayage. Pour expliquer le comportement en corrosion du matériau recouvert de la couche et sa réponse en impédance, deux hypothèses ont été proposées. La première consiste à dire que la couche épaisse observée en surface des échantillons

après immersion en milieu marin serait conductrice, et ne participerait donc pas à la réponse en impédance ; la réponse obtenue serait celle d'une couche passive « modifiée » à l'interface métal/couche épaisse. La seconde hypothèse suppose que la couche épaisse de quelques micromètres s'imprègne progressivement de l'électrolyte lors de l'immersion en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . La partie imprégnée serait conductrice, et la réponse en impédance au tout début des essais reflèterait essentiellement le comportement de la partie non imprégnée de la couche épaisse. Très rapidement, cette couche épaisse serait complètement conductrice de telle sorte que la réponse en impédance serait celle de la couche passive à l'interface substrat/couche épaisse. Il a été observé que pour des temps variant entre 24 h et 72 h d'immersion dans l'électrolyte, toute la couche épaisse était devenue conductrice, si bien que, pour des temps d'immersion supérieurs à 72 h, la réponse en impédance a été attribuée à la couche passive modifiée. Les résultats obtenus ont alors été interprétés comme suit : l'immersion en milieu marin conduirait au développement d'une couche passive dite modifiée car plus épaisse, et à la formation d'une couche épaisse de quelques micromètres sous l'influence des micro-organismes. C'est la couche passive qui expliquerait en grande partie l'augmentation de la résistance à la corrosion de l'alliage par rapport à un matériau non exposé au milieu marin. Toutefois, lors des essais en milieu Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , cette couche passive évoluerait et retrouverait progressivement les propriétés caractérisant une couche passive formée en l'absence de micro-organismes.

Perspectives

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'obtenir des résultats solides pour ce qui concerne la composition, la structure et les propriétés anticorrosion de la couche formée en présence de micro-organismes à la surface de l'alliage AA5083. Néanmoins, il reste encore beaucoup à faire, et plusieurs pistes peuvent être envisagées pour parfaire notre compréhension de ce système « matériau revêtu ».

Tout d'abord, la structure chimique de cette couche n'a pas réellement été déterminée dans ces travaux. Des hypothèses ont été proposées quant aux composés présents dans cette couche, sur la base d'une analyse élémentaire conduite par GDOES, et en se basant sur les données de la littérature, ce qui a permis d'avancer l'hypothèse que des composés comme le carbonate de calcium CaCO_3 , ou la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ pouvaient être présents. La spectroscopie RMN (Résonance Magnétique nucléaire) pourrait être utilisée pour identifier la structure chimique de la couche.

De plus, il a été montré dans le chapitre 5 que la formation de la couche avait une faible influence sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage d'aluminium. Rappelons cependant que les

alliages 5083 sont très utilisés dans le domaine maritime, avec des pièces sollicitées en fatigue. Il serait donc judicieux de réaliser des essais de fatigue permettant de déterminer la résistance des matériaux dans ces conditions de sollicitation.

Par ailleurs, les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis de proposer 2 hypothèses pour expliquer le comportement en corrosion de l'alliage 5083 recouvert d'une couche épaisse après immersion en eau de mer. Pour les 2 hypothèses, nous avons fait état de la présence d'une couche passive dite modifiée à l'interface couche épaisse/substrat. Afin de valider la présence de cette couche passive « modifiée », des analyses MET pourraient être réalisées sur des échantillons en coupe, avant et après immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , et cela pour différentes durées d'immersion. Ces observations MET permettront non seulement de confirmer, ou d'infirmer, la présence de cette couche passive modifiée sur les échantillons immergés en eau de mer, mais aussi d'analyser l'évolution en termes d'épaisseur de cette couche passive modifiée au cours de l'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . De plus, il serait judicieux de réaliser des essais d'imprégnation ou de mouillabilité, afin de déterminer la durée nécessaire pour que la couche épaisse soit totalement imprégnée.

Enfin, les résultats ont montré que l'exposition au milieu marin de l'alliage 5083 permettait de développer à la surface du matériau une couche présentant des propriétés anticorrosion intéressantes, mais temporaires puisque se dégradant une fois le matériau sorti du milieu marin et testé en milieu abiotique. Il serait intéressant de déterminer les conditions électrochimiques locales résultant de l'action des micro-organismes et permettant le développement de la couche passive modifiée, pour essayer de reproduire cette couche en milieu abiotique, et faire en sorte qu'elle conserve ses propriétés sur une durée plus longue. Enfin, notons que le comportement de l'échantillon de tôle 1 mm immergé 2 mois en milieu marin, qui a conservé de très bonnes propriétés tout au long du test, est très prometteur et mériterait une attention particulière. En effet, cela interroge sur l'effet du temps d'immersion en milieu marin sur les qualités de couche formée. Les tests, selon la méthodologie développée dans cette thèse, sur des échantillons ayant subi une immersion encore plus longue en milieu marin (6 mois et 1 an), permettront certainement de fournir de nouvelles informations et d'étudier ces améliorations.

Liste des Figures et Tableaux

Liste des Figures et Tableaux

1.1. Figures

Figure 1-1 : Diagramme binaire Al-Mg [4].	9
Figure 1-2 : Microstructure d'un alliage 5083 à l'état H 116 observée au MEB [14].	11
Figure 1-3 : Microstructure de l'alliage d'aluminium AA 5754 après homogénéisation [10].	12
Figure 1-4 : A) Micrographie TEM de β'' . (B) Image HRTEM du même précipité [21].	13
Figure 1-5 : (a) Image en champ clair montrant la précipitation de la phase β sur une particule de type Al-Mn, avec un diagramme de diffraction électronique montrant la réflexion 880 de la phase β . (b) Image en champ sombre obtenue à partir de la réflexion 880 de la phase β . (c) Image multifaisceaux de la phase β formée sur une particule de type Al-Mn en forme de bâtonnets. (d) Image MET à haute résolution, montrant les défauts de la phase β . La transformée de Fourier correspondante est présentée dans l'insert, et a été prise au niveau de la phase β [20].	15
Figure 1-6 : Exemples d'instabilités d'écoulement plastique de type Portevin–Le Chatelier [34].	17
Figure 1-7 : Représentation d'une courbe de traction avec un palier de Lüders.	17
Figure 1-8 : Courbes contrainte-déformation de l'alliage Al-3,5 % Mg tracées à température ambiante et à différentes vitesses de déformation : (a) $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et (b) $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [33].	18
Figure 1-9 : influence des traitements thermiques sur propriétés mécaniques d'un alliage 5005 [37].	19
Figure 1-10 : évolution de la limite d'élasticité (YS), de la résistance à la traction (UTS) et de l'allongement à la rupture (Elongation) en fonction de la température de recuit sur un alliage 5083 H116 [4].	20
Figure 1-11 : diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25°C [42].	22
Figure 1-12 : Evolution du potentiel de corrosion d'un alliage d'aluminium en fonction des éléments d'alliage. Les pourcentages atomiques indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages [44].	23

<i>Figure 1-13 : Illustration de la fragilisation de la passivité des alliages d'aluminium autour d'une particule intermétallique [49].</i>	24
<i>Figure 1-14 : Composition du film passif sur des alliages d'aluminium de la série 5xxx formé à l'air : a) film passif sur un alliage laminé 5182 et b) film passif sur un alliage recuit 5086 [60].</i>	26
<i>Figure 1-15 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [1].</i>	27
<i>Figure 1-16 : Alliage AA5083 avant et après 72 h d'immersion dans une solution de 3,5% NaCl aérée. Point 1 : particule Al(Mn,Fe,Cr); point 2 : précipité Al(Si,Mg) [64].</i>	28
<i>Figure 1-17 : Etapes de la formation d'un biofilm [94].</i>	32
<i>Figure 1-18 : Évolution des potentiels de corrosion des aciers inoxydables à l'état passif lors d'une exposition dans l'eau de mer naturelle et dans l'eau de mer stérilisée par filtration sur des membranes de 0,22 µm. Effet de l'ajout d'azide de sodium dans les deux conditions [100].</i>	33
<i>Figure 1-19 : Images SEM typiques de la morphologie d'un film sur l'alliage d'aluminium 2A14 après 14 jours d'immersion dans de l'eau de mer contenant Bacillus subtilis (a, c) et de l'eau de mer stérile (b, d) [114].</i>	35
<i>Figure 1-20 : Modifications de surface sur un alliage d'aluminium 5083 dans l'eau de mer dans l'estuaire du Tage [document ANR].</i>	37
<i>Figure 2-1 : différents plans étudiés : (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm, (c) LT-ST 7 mm et (d) LT-ST 7 mm surface en bleu clair et cœur en bleu foncé.</i>	41
<i>Figure 2-2 : Station marine expérimentale de Gênes (GEMS) - CNR-IAS.</i>	42
<i>Figure 2-3 : Images (a) avant et (b) immédiatement après immersion dans l'eau de mer naturelle. Les flèches blanches montrant les porte-échantillons dans l'eau de mer.</i>	42
<i>Figure 2-4 : Images des plaques de la campagne C1 (a) avant, (b) et (c) après 15 jours, (d) et (e) après 1 mois, (f) et (g) après 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes. (b), (d) et (f) correspondent au côté lumière ; (c), (e) et (g) correspondent au côté ombre.</i>	44

<i>Figure 2-5 : Plaques d'épaisseur 1 mm immergées pendant 1 mois dans l'eau de mer à Gênes : (a) et (c) avant nettoyage et (b) et (d) après nettoyage ; (a) et (b) côté lumière, (c) et (d) côté ombre.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 2-6 : Plaques d'épaisseur 1 mm : (a) avant immersion et (b) après 1 mois d'immersion dans l'eau de mer stérilisée.</i>	<i>46</i>
<i>Figure 2-7 : (a) Schéma des éprouvettes de traction utilisées dans cette étude et (b) éprouvette de traction du plan L-LT 1 mm.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 2-8 : (a) Principe de l'essai de flexion 4 points, (b) Bâti en polymère.</i>	<i>47</i>
<i>Figure 2-9 : immersion dans les bacs contenant de l'eau de mer à la station marine de Gênes.</i>	<i>49</i>
<i>Figure 2-10 : Illustration de la méthode de calcul de la taille de grains.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 2-11 : Images MO de l'alliage AA5083 sur le plan L-LT 7 mm. (a) Image non traitée. L'image présente deux types de particules grises et noires. (b) Image traitée avec toutes les particules (c) Image traitée sans particules grises.</i>	<i>51</i>
<i>Figure 2-12 : Préparation des échantillons nus, (a) et (b) LT-ST 7 mm, (c) et (d) L-LT 7 mm, (e) et (f) L-LT 1 mm.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 2-13 : Représentation des côtés lumière et ombre du plan LT-ST 7 mm.</i>	<i>55</i>
<i>Figure 2-14 : Préparation des échantillons revêtus, (a) LT-ST 7 mm et (b) L-LT 7 mm.</i>	<i>55</i>
<i>Figure 2-15 : montage à 3 électrodes utilisé pour les mesures électrochimiques : (a) cellule cube, exemple sur un échantillon L-LT 7 mm nu et (b) cellule bécher.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 3-1 : Images obtenues en microscopie optique de la morphologie des grains révélée par attaque chimique des échantillons nus : (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm, (c) LT-ST surface 7 mm, et (d) LT-ST cœur 7 mm.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 3-2 : Images obtenues en microscopie optique des échantillons nus : (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm, (c) LT-ST surface 7 mm, et (d) LT-ST cœur 7 mm.</i>	<i>66</i>

<i>Figure 3-3 : Fraction surfacique occupée par les IMCs pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm, LT-ST 7 mm en surface et LT-ST 7 mm au cœur.</i>	<i>67</i>
<i>Figure 3-4 : Observations MET de la précipitation aux joints de grains dans les échantillons (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm et (c) LT-ST 7 mm. (d) Observation MEB d'un échantillon L-LT 7 mm après immersion dans une solution 3 M de NaCl pendant 8 h.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 3-5 : (a) Courbes de contrainte/déformation des échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm (b) et (c) zoom sur les courbes de contrainte/déformation.</i>	<i>70</i>
<i>Figure 3-6 : Faciès de rupture des échantillons L-LT 1 mm (a) et (c) et des échantillons L-LT 7 mm (b) et (d).</i>	<i>71</i>
<i>Figure 3-7: (a) Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et (b) zoom sur le début de courbe montrée en a).</i>	<i>72</i>
<i>Figure 3-8 : Courbes intensité-potentiel tracées dans une solution de NaCl 10^{-3} M + Na₂SO₄ 10^{-1} M (a) et (b) et une solution de NaCl 0,5M (c) et (d) pour des échantillons nus L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure 3-9 : Images obtenues en microscopie optique de la distribution des IMCs sur deux zones d'un échantillon L-LT 7 mm.</i>	<i>75</i>
<i>Figure 3-10 : Courbes intensité-potentiel tracées dans une solution de NaCl 10^{-3} M + Na₂SO₄ 10^{-1} M pour des échantillons nus L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 3-11 : Images obtenues en microscopie optique de la surface des échantillons L-LT 1 mm (a) et (d), L-LT 7 mm (b) et (e), LT-ST 7 mm (c) et (f) après les tests de polarisation cathodique (a), (b) et (c) et anodique (d), (e) et (f).</i>	<i>77</i>
<i>Figure 3-12 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour (a) L-LT 1 mm, (b) L-LT 7 mm et (c) LT-ST 7 mm dans Na₂SO₄ 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr}, pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h). Les inserts de la figure 3-12 (b) et (c) montrent le diagramme d'impédance tracé pour les échantillons L-LT et LT-ST 7 mm, respectivement, avec la même échelle que pour l'échantillon L-LT 1 mm de la figure 3-12 (a), ce qui permet une meilleure comparaison des données d'impédance.</i>	<i>79</i>

Figure 3-13 : Résultats d'impédance obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm après exposition pendant 24 h dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} . a) Diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist. Le tableau indique la résistance de l'électrolyte et la capacité à fréquence infinie calculées à partir du « measurement model ». b) Diagramme en capacité complexe (données expérimentales). Diagramme d'impédance en coordonnées de Bode avec c) module et d) phase. Les diagrammes de Bode corrigés de la résistance ohmique sont ajoutés pour comparaison. Le measurement modèle a été utilisé pour faire une régression sur les données expérimentales dans les Fig. 3-13 a), c) et d). 81

Figure 3-14 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour l'échantillon L-LT 1 mm après 14 jours (336 h) d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} . Les diagrammes ont été tracés à E_{corr} , $E_{\text{corr}} - 100$ mV, $E_{\text{corr}} + 100$ mV et $E_{\text{corr}} + 200$ mV. 82

Figure 3-15: Analyses XPS de l'échantillon brut de polissage a) Spectre général. Spectre haute résolution des niveaux de cœur b) Al 2p et c) Mg 2p. 84

Figure 3-16: Analyse semi-quantitative des données XPS obtenues pour l'échantillon brut de polissage. Profils de concentration (en % at.) tracés pour (a) Al(III) et Al métallique, (b) Mg(II) et Mg métallique en fonction du temps d'érosion. Quantités totales (en % at.) de (c) Al et (d) Mg en fonction du temps d'érosion. (e) Variation du rapport O/Al(III) en fonction du temps d'érosion. 86

Figure 3-17: Profils de concentration (en % at.) tracés pour Al total et Mg total en fonction du temps d'érosion. 87

Figure 3-18: Analyses XPS des échantillons immergés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pendant 24 h et 144 h. Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de polissage sont rapportés pour comparaison. Spectres à haute résolution des niveaux de cœur (a) Al 2p et (b) Mg 2p. 88

Figure 3-19 : Analyse semi-quantitative des données XPS obtenues pour les échantillons immergés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pendant 24 h et 144 h. Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de polissage sont rapportés pour comparaison. Profils de concentration (en % at.) tracés pour (a) Al(III) et Al métallique, (b) Mg(II) et Mg métallique en fonction du temps d'érosion. Quantités totales (en % at.) de (c) Al et (d) Mg en fonction du temps d'érosion. (e) Variation du rapport O/Al(III) en fonction du temps d'érosion. 90

Figure 3-20: a) Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les données EIS, tiré de [149]. Le modèle est appelé modèle Z_{ox}/Z_F . b) Données d'impédance expérimentales (représentation de Nyquist) obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm après 24 heures d'immersion dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$, la ligne noire correspondant au modèle Z_{ox}/Z_F ajusté. 92

Figure 3-21: (a) Valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model et (b) épaisseur du film passif formé au-dessus de la matrice calculée à partir de C . Paramètres extraits du modèle Z_{ox}/Z_F : (c) α et (d) R_{ct} . Les résultats sont donnés pour des échantillons de L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après 24 h, 72 h, 168 h et 336 h d'immersion dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$ 96

Figure 3-22: Profils de résistivité tracés pour les films passifs formés sur des échantillons de L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm après 24 h, 72 h, 168 h et 336 h d'immersion dans une solution de $Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M$ 98

Figure 3-23: (a) densité, (b) profondeur et (c) diamètre des piqûres de corrosion formées pour les différents échantillons après une polarisation à $0,1 mA cm^{-2}$ pendant 10 min dans une solution de $NaCl 10^{-3} M + 10^{-1} M Na_2SO_4$. Les échantillons ont été maintenus pendant 5 min à OCP avant la polarisation. 99

Figure 3-24: (a) Observation au MEB d'une piqûre formée sur l'échantillon L-LT 7 mm après polarisation dans le domaine anodique dans une solution $NaCl 10^{-3} M + 10^{-1} M Na_2SO_4$; (b) cartographie EBSD de la même zone montrant les joints de grains à fort angle de désorientation (HAGB) et (c) superposition de l'image MEB de la piqûre avec la cartographie EBSD. Les cercles blancs indiquent les zones où la piqûre se propage en suivant les HAGBs. 101

Figure 4-1: Images MO montrant la surface des échantillons L-LT 1 mm (a) avant, et après une immersion dans (b) de l'eau de mer stérilisée pendant un mois, et (c-h) de l'eau de mer de Gênes. Les figures (c), (d) et (e) montrent le côté lumière et les figures (f) à (h) montrent le côté ombre après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes, respectivement. 105

Figure 4-2: Images MO montrant la surface des échantillons L-LT 7 mm (a) avant, et après une immersion dans de l'eau de mer de Gênes (b-g). Les figures (b), (c) et (d) montrent le côté lumière et les figures (e) à (g) montrent le côté ombre après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes, respectivement. 107

Figure 4-3 : Images MEB montrant la couche formée pendant l'immersion (a) dans l'eau de mer stérilisée (1 mois) pour l'échantillon L-LT 1 mm, et dans l'eau de mer à Gênes (côté lumière) pour les échantillons L-LT 1 mm (b) 15 jours, (c) 1 mois et (d) 2 mois, pour les échantillons L-LT 7 mm (e) 15 jours, (f) 1 mois et (g) 2 mois, et pour les échantillons LT-ST 7 mm (h) 15 jours, (i) 1 mois et (j) 2 mois. 108

Figure 4-4 : Epaisseur de la couche formée lors de l'immersion sur le côté lumière (a) et le côté ombre (b) dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois. Les résultats sont donnés pour les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm de l'alliage AA5083 Al-Mg. Les résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans de l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison. 110

Figure 4-5 : (a), (e) et (i) Images MEB montrant la couche formée pendant l'immersion sur les échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm, respectivement, après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes (côté lumière). Les cartes MEB-EDS correspondantes pour Al, O et Mg sont données en (b), (c) et (d), respectivement, pour l'échantillon L-LT 1 mm, en (f), (g) et (h), respectivement, pour l'échantillon L-LT 7 mm, et en (j), (k) et (l), respectivement, pour l'échantillon LT-ST 7 mm. 111

Figure 4-6 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour l'échantillon L-LT 7 mm (côté lumière) après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion dans l'eau de mer de Gênes. 113

Figure 4-7 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour les échantillons L-LT 7 mm après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes pour les côtés lumière et ombre. 115

Figure 4-8 : Profils GDOES de magnésium tracés pour les échantillons (a) L-LT 7 mm et (b) L-LT 1 mm après 15 jours, 1 mois et 2 mois d'immersion. 116

Figure 4-9 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour les échantillons de L-LT 1 mm et L-LT 7 mm après 15 jours d'immersion dans l'eau de mer de Gênes (les résultats sont donnés pour le côté lumière).
..... 117

Figure 4-10 : Profils GDOES (Al, O, S, H, Ca et Mg) tracés pour des échantillons L-LT 1 mm_1 mois_L et L-LT 7 mm_1 mois_L et pour le témoin abiotique L-LT 1 mm_1 mois_S. 119

Figure 4-11 : Images montrant la surface des éprouvettes L-LT 7 mm (a) avant, et après une immersion dans des bains contenant de l'eau de mer de Gênes pendant (b) 15 jours, (c) 1 mois et (d) 2 mois sous sollicitation mécanique.....	121
Figure 4-12 : Image MEB montrant la couche formée sous sollicitation mécanique sur les éprouvettes L-LT 7 mm après une immersion dans des bains contenant de l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours.	122
Figure 4-13 : Epaisseur de la couche formée lors de l'immersion dans l'eau de mer de Gênes pendant 15 jours, 1 mois et 2 mois. Les résultats sont donnés pour les échantillons L-LT 1 mm et L-LT 7 mm de l'alliage AA5083 Al-Mg. Les échantillons étaient sollicités en flexion lors de l'immersion.....	123
Figure 5-1 : Courbes contrainte/déformation et valeurs des paramètres caractéristiques extraites des courbes de traction des échantillons (a) L-LT 1 mm et (b) L-LT 7 mm.	127
Figure 5-2 : Faciès de rupture des échantillons L-LT 1 mm (a) 15 jours, (c) 1 mois et (e) 2 mois, et des échantillons L-LT 7 mm (b) 15 jours, (d) 1 mois et (f) 2 mois.....	129
Figure 5-3 : Courbes contrainte/déformation et valeurs des paramètres caractéristiques du comportement mécanique extraites des courbes de traction des échantillons (a) L-LT 1 mm et (b) L-LT 7 mm.....	130
Figure 5-4 : Paramètres caractéristiques des propriétés mécaniques extraits des courbes contrainte-déformation tracées à l'air pour les échantillons L-LT 1 mm (a) $R_{e0,2}$, (c) R_m et (d) A ainsi que pour les échantillons L-LT 7 mm (b) $R_{e0,2}$, (d) R_m et (f) A	132
Figure 5-5 : Faciès de rupture des échantillons immergés pendant 15 jours en eau de mer à Gênes L-LT 1 mm (a) nu, (c) immergé simplement et (e) immergé avec sollicitation mécanique et L-LT 7 mm (b) nu, (d) immergé simplement et (f) immergé avec sollicitation mécanique.	133
Figure 5-6 : (a) Courbes contrainte/déformation des échantillons L-LT 1 mm nus et immergés 15 jours dans NaCl 3.5%, (b) et (c) zoom sur les courbes contrainte/déformation.....	135
Figure 5-7 : (a) Courbes contrainte/déformation des échantillons L-LT 7 mm nus et immergés 15 jours dans NaCl 3.5%, (b) et (c) zoom sur les courbes contrainte/déformation.....	136

Figure 5-8 : Courbes contrainte/déformation et valeurs des paramètres caractéristiques du comportement mécanique extraites des courbes de traction des échantillons (a) L-LT 1 mm et (b) L-LT 7 mm..... 137

Figure 5-9 : Courbes intensité-potentiel tracées dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm immergés dans l'eau de mer à Gênes (15 jours, 1 mois et 2 mois) ; les résultats sont donnés pour le côté lumière. Les résultats obtenus pour les échantillons nus et pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison. 139

Figure 5-10 : Courbes intensité-potentiel tracées dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm immergés dans l'eau de mer à Gênes (15 jours, 1 mois et 2 mois) ; les résultats sont donnés pour le côté ombre. Les résultats obtenus pour les échantillons nus et pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison. 140

Figure 5-11 : Paramètres électrochimiques caractéristiques extraits des courbes intensité-potentiel tracées dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons nus L-LT 1 mm, L-LT 7 mm et LT-ST 7 mm et des échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes. Pour les échantillons immergés dans l'eau de mer à Gênes, les résultats sont donnés pour les côtés lumière et ombre. Les résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé dans de l'eau de mer stérilisée pendant 1 mois sont donnés à titre de comparaison. 142

Figure 5-12 : Images obtenues à l'aide d'un microscope confocal pour (a) l'échantillon nu, (b) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée, (c) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer à Gênes. 144

Figure 5-13 : Evolution du potentiel en fonction du temps pendant les 10 minutes de polarisation à $0,1 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour des échantillons L-LT 1 mm immergés dans l'eau de mer de Gênes, côté lumière (a). Les échantillons ont été maintenus à l'OCP pendant 5 min ou 24 h avant la polarisation. Les courbes tracées pour les échantillons nus (b) et les échantillons immergés pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée (c) sont données à titre de comparaison. 146

Figure 5-14 : Images obtenues à l'aide d'un microscope confocal après le test galvanostatique précédé d'un maintien à l'OCP de 24 h pour (a) l'échantillon nu, (b) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer stérilisée, (c) l'échantillon immergé pendant 1 mois dans de l'eau de mer à Gênes. 148

Figure 5-15 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour les échantillons L-LT 1 mm immergés à Gênes (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois. 150

Figure 5-16 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour les échantillons L-LT 7 mm immergés à Gênes (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois 151

Figure 5-17 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour les échantillons LT-ST 7 mm immergés à Gênes (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois 152

Figure 5-18: Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h) pour le témoin abiotique (immergé 1 mois dans l'eau de mer stérilisée). 153

Figure 5-19 : Comparaison pour chaque temps d'immersion des diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour les échantillons L-LT 1 mm nus, revêtus et témoin abiotique. (a) 24 h, (b) 72 h, (c) 168 h et (d) 336 h. 154

Figure 5-20 : Comparaison pour chaque temps d'immersion des diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour les échantillons L-LT 7 mm nus et revêtus. (a) 24 h, (b) 72 h, (c) 168 h et (d) 336 h. 155

Figure 5-21 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés pour l'échantillon L-LT 1 mm_2 mois (a) duplicat 1 (celui présenté dans la Figure 5-15 (c)) et (b) duplicat 2 dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} , pour différents temps d'immersion (24 h, 72 h, 168 h et 336 h). 156

Figure 5-22 : Résultats d'impédance obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 72 h d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M à E_{corr} . (a) Diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist. Le tableau indique la résistance de l'électrolyte (R_e) et la capacité à fréquence infinie (C)

calculées à partir du « measurement model », (b) module et (c) phase du diagramme d'impédance en coordonnées de Bode. 157

Figure 5-23 : Valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model en fonction du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour des échantillons L-LT 1 mm (a) 15 jours, (b) 1 mois, (c) 2 mois et (d) pour le témoin abiotique. Les valeurs obtenues pour l'échantillon nu sont reportées pour comparaison. 159

Figure 5-24 : Valeurs de capacité à fréquence infinie C extraites du measurement model en fonction du temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour les échantillons L-LT 7 mm immergés (a) 15 jours, (b) 1 mois et (c) 2 mois. Les valeurs obtenues pour l'échantillon nu sont reportées pour comparaison..... 160

Figure 5-25 : Epaisseur de la couche calculée avec un epsilon de 11,5 pour les différents temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M (a) 15 jours (b) 1 mois (c) 2 mois. 162

Figure 5-26 : Schéma des différentes couches en série dans le cas de l'hydratation progressive proposée dans l'hypothèse 2. 164

Figure 5-27 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés à différents potentiels (E_{corr} , $E_{\text{corr}} - 100$ mV, $E_{\text{corr}} + 100$ mV et $E_{\text{corr}} + 200$ mV) après 24 h d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M pour l'échantillon (a) L-LT 1 mm_15 jours et (b) L-LT 1 mm_1 mois. 166

Figure 5-28 : a) circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les données EIS. Le modèle est appelé modèle $Z_{\text{ox}}//Z_{\text{F}}$. b) Données d'impédance expérimentales (représentation de Nyquist) obtenues pour l'échantillon L-LT 1 mm_1 mois après 72 heures d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M , la ligne noire correspondant au modèle $Z_{\text{ox}}//Z_{\text{F}}$ ajusté. 168

Figure 5-29 : variation des paramètres a) et d) ρ_0 , b) et e) α du Z_{ox} , c) et f) R_{ct} en fonction du temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Les figures sont représentées sous forme d'histogrammes et sont tracées pour les échantillons L-LT 1 mm (a, b, et c) et L-LT 7 mm (d, e et f) pour des immersions en eau de mer à Gênes de 15 jours, 1 mois, et 2 mois. Les résultats obtenus pour l'échantillon L-LT 1 mm immergé pendant 1 mois en eau de mer stérilisée sont aussi donnés. 171

Figure 5-30 : Profils de résistivité tracés pour tous les temps d’immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M}$ + $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour les échantillons L-LT 1 mm (a) Nu, (b) 1 mois stérilisée, (c) 15 jours, (d) 1 mois et (e) 2 mois. (Abscisse distance normalisée par l’épaisseur de la couche). 174

Figure 5-31 : Profils de résistivité tracés pour tous les temps d’immersion dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M}$ + $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ pour les échantillons L-LT 7 mm (a) Nu, (b) 15 jours, (c) 1 mois et (d) 2 mois. (Abscisse distance normalisée par l’épaisseur de la couche). 175

1.2. Tableaux

Tableau 1-1 : Etats métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage. 7

Tableau 1-2 : Etats métallurgiques des alliages à durcissement structural. 8

Tableau 1-3 : fraction surfacique des particules intermétalliques grossières [15]. 11

Tableau 1-4 : Limites d’élasticité des alliages de la série 5xxx [3]. 16

Tableau 1-5 : Classement des alliages d’aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion [44].
..... 23

Tableau 2-1 : Composition chimique de l’alliage d’aluminium 5083 (en % massique) 40

Tableau 3-1 : Valeurs des paramètres caractéristiques du comportement mécanique extraites des courbes de traction. 71

Tableau 3-2 : Valeurs des paramètres caractéristiques du comportement en corrosion extraites des courbes de polarisation. 78

Tableau 3-3: Tous les paramètres extraits (à l’aide du logiciel Simad) du modèle Zox//ZF (avec l’écart type indiqué) pour les données EIS obtenues pour l’échantillon L-LT de 1 mm après 24 heures d’immersion dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}\text{M}$ + $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ 94

Tableau 3-4 : Paramètres décrivant la morphologie des piqûres pour l'échantillon de L-LT 1 mm après un temps d'immersion de 5 min et 24 h à l'OCP avant la polarisation anodique. 100

Tableau 5-1 : Paramètres décrivant la morphologie des piqûres pour l'échantillon L-LT 1 mm. Les résultats sont donnés pour les échantillons nus et immergés, pour les trois temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes et pour un mois dans l'eau de mer stérilisée. 143

Tableau 5-2 : Paramètres décrivant la morphologie des piqûres pour l'échantillon L-LT 1 mm après le test galvanostatique précédé d'un maintien à l'OCP de 24 h. Les résultats sont donnés pour les échantillons nus et immergés, pour les trois temps d'immersion dans l'eau de mer à Gênes et pour un mois dans l'eau de mer stérilisée..... 147

Tableau 5-3 : Détermination de la nature diélectrique ou faradique du phénomène associé à la boucle haute fréquence. 167

Tableau 5-4 : valeurs des paramètres obtenus avec le fit de l'exemple L-LT 1 mm_1 mois 72 h..... 169

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] C. Vargel, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, Tech. L'Ingénieur. (2005) 1–36. <http://www.corrosion-aluminium.com>.
- [2] G. Murry, R. Lévêque, Métallurgie, 3e Edition, n.d.
- [3] Ashby Michael, Jones David R.H., Matériaux - Tome 2, Microstructures Et Procédés De Mise En Oeuvre, 2014.
- [4] R.Y. Chen, H.Y. Chu, C.C. Lai, C.T. Wu, Effects of annealing temperature on the mechanical properties and sensitization of 5083-H116 aluminum alloy, Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl. 229 (2015) 339–346. <https://doi.org/10.1177/1464420713512249>.
- [5] C. Vargel, 5xxx series alloys, in: Corros. Alum., 2020: pp. 469–484. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099925-8.00033-8>.
- [6] O. Engler, S. Miller-Jupp, Control of second-phase particles in the Al-Mg-Mn alloy AA 5083, J. Alloys Compd. 689 (2016) 998–1010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.070>.
- [7] T. Sheppard, N. Raghunathan, Modification of cast structures in Al–Mg alloys by terminal treatments, Mater. Sci. Technol. (United Kingdom). 5 (1989) 268–280. <https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.3.268>.
- [8] H.B. McShane, C.P. Lee, T. Sheppard, Structure, anisotropy, and properties of hot rolled AA 5083 alloy, Mater. Sci. Technol. (United Kingdom). 6 (1990) 428–440. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.5.428>.
- [9] G. Lucadamo, N.Y.C. Yang, C.S. Marchi, E.J. Lavernia, Microstructure characterization in cryomilled Al 5083, Mater. Sci. Eng. A. 430 (2006) 230–241. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.039>.

- [10] O. Engler, K. Kuhnke, J. Hasenclever, Development of intermetallic particles during solidification and homogenization of two AA 5xxx series Al-Mg alloys with different Mg contents, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 669–681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.060>.
- [11] Y. Liu, L. Luo, C. Han, L. Ou, J. Wang, C. Liu, Effect of Fe, Si and Cooling Rate on the Formation of Fe- and Mn-rich Intermetallics in Al-5Mg-0.8Mn Alloy, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.10.010>.
- [12] T. Radetić, M. Popović, E. Romhanji, Microstructure evolution of a modified AA5083 aluminum alloy during a multistage homogenization treatment, *Mater. Charact.* 65 (2012) 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.12.006>.
- [13] X. She, X. Jiang, R. Zhang, P. Wang, B. Tang, W. Du, Study on microstructure and fracture characteristics of 5083 aluminum alloy thick plate, *J. Alloys Compd.* 825 (2020) 153960. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153960>.
- [14] Y.K. Yang, T.R. Allen, Determination of the β solvus temperature of the aluminum alloy 5083, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 5226–5233. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1837-1>.
- [15] Z. Li, D. Yi, C. Tan, B. Wang, Investigation of the stress corrosion cracking behavior in annealed 5083 aluminum alloy sheets with different texture types, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 152690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152690>.
- [16] Z. Jin, C. Cai, T. Hashimoto, Y. Yuan, D.H. Kang, J. Hunter, X. Zhou, The behaviour of iron-containing intermetallic particles in aluminium alloys in alkaline solution, *Corros. Sci.* 179 (2021) 109134. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109134>.
- [17] H.C. Jiang, L.Y. Ye, X.M. Zhang, G. Gu, P. Zhang, Y.L. Wu, Intermetallic phase evolution of 5059 aluminum alloy during homogenization, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013) 3553–3560. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62900-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62900-3).
- [18] T. Xiao, Y. Deng, L. Ye, H. Lin, C. Shan, P. Qian, Effect of three-stage homogenization on mechanical properties and stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg-Zr alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 675 (2016) 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.071>.

- [19] Y.K. Yang, T. Allen, Direct visualization of β phase causing intergranular forms of corrosion in Al-Mg alloys, *Mater. Charact.* 80 (2013) 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.014>.
- [20] R. Goswami, G. Spanos, P.S. Pao, R.L. Holtz, Precipitation behavior of the β phase in Al-5083, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 1089–1095. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.007>.
- [21] D.L. Foley, A.C. Leff, A.C. Lang, M.L. Taheri, Evolution of β -phase precipitates in an aluminum-magnesium alloy at the nanoscale, *Acta Mater.* 185 (2020) 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.024>.
- [22] M.J. Starink, A.M. Zahra, β' and β precipitation in AN Al-Mg alloy studied by DSC and TEM, *Acta Mater.* 46 (1998) 3381–3397. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00053-6).
- [23] R. Nozato, S. Ishihara, Calorimetric study of precipitation process in Al-Mg alloys, *Trans. Japan Inst. Met.* 21 (1980) 580–588. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.21.580>.
- [24] M. Boucheur, D. Hamana, T. Laoui, GP zones and precipitate morphology in aged Al-Mg alloys, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* 73 (1996) 1733–1740. <https://doi.org/10.1080/01418619608243010>.
- [25] K. Osamura, T. Ogura, METASTABLE PHASES IN THE EARLY STAGE OF PRECIPITATION IN Al-Mg ALLOYS., *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 15 A (1984) 835–842. <https://doi.org/10.1007/BF02644557>.
- [26] M.C. Carroll, P.I. Gouma, M.J. Mills, G.S. Daehn, B.R. Dunbar, Effects of Zn additions on the grain boundary precipitation and corrosion of Al-5083, *Scr. Mater.* 42 (2000) 335–340. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00349-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00349-8).
- [27] D. Scotto D'Antuono, J. Gaies, W. Golunbskie, M.L. Taheri, Direct measurement of the effect of cold rolling on β phase precipitation kinetics in 5xxx series aluminum alloys, *Acta Mater.* 123 (2017) 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.060>.
- [28] S.B. Kang, L. Zhen, H.W. Kim, S.T. Lee, Effect of cold rolling and aging treatment on mechanical property and precipitation behavior in a Al-Mg-Si alloy, *Mater. Sci. Forum.* 217–222 (1996) 827–

832. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.217-222.827>.
- [29] S. Nebti, D. Hamana, G. Cizeron, Calorimetric study of pre-precipitation and precipitation in Al-Mg alloy, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 3583–3588. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00023-0](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00023-0).
- [30] D. Hamana, L. Baziz, M. Boucheur, Kinetics and mechanism of formation and transformation of metastable β' -phase in Al-Mg alloys, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.11.001>.
- [31] Z. Kovács, J. Lendvai, G. Vörös, Localized deformation bands in Portevin-LeChâtelier plastic instabilities at a constant stress rate, *Mater. Sci. Eng. A.* 279 (2000) 179–184. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00628-0](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00628-0).
- [32] K.S.V.B.R. Krishna, K. Chandra Sekhar, R. Tejas, N. Naga Krishna, K. Sivaprasad, R. Narayanasamy, K. Venkateswarlu, Effect of cryorolling on the mechanical properties of AA5083 alloy and the Portevin-Le Chatelier phenomenon, *Mater. Des.* 67 (2015) 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.11.022>.
- [33] F. Chmelík, F.B. Klose, H. Dierke, J. Šachl, H. Neuhäuser, P. Lukáč, Investigating the Portevin-Le Châtelier effect in strain rate and stress rate controlled tests by the acoustic emission and laser extensometry techniques, *Mater. Sci. Eng. A.* 462 (2007) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.169>.
- [34] B. Grzegorzczak, W. Ozgowicz, E. Kalinowska-Ozgowicz, A. Kowalski, Investigation of the Portevin-Le Chatelier effect by the acoustic emission, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 60 (2013).
- [35] J. Gubicza, N.Q. Chinh, Z. Horita, T.G. Langdon, Effect of Mg addition on microstructure and mechanical properties of aluminum, *Mater. Sci. Eng. A.* 387–389 (2004) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.076>.
- [36] Y.C. Tzeng, C.H. Lin, Effects of stabilization treatment on the precipitation behavior of β phase and stress corrosion for AA5383-H15 alloys, *J. Mater. Res.* 34 (2019) 2554–2562. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.152>.

- [37] O. Engler, Texture and anisotropy in the Al-Mg alloy AA 5005 - Part I: Texture evolution during rolling and recrystallization, *Mater. Sci. Eng. A.* 618 (2014) 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.08.037>.
- [38] J.D. Baran, H. Grönbeck, A. Hellman, Mechanism for limiting thickness of thin oxide films on aluminum, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.146103>.
- [39] N. Cai, G. Zhou, K. Müller, D.E. Starr, Effect of oxygen gas pressure on the kinetics of alumina film growth during the oxidation of Al(111) at room temperature, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125445>.
- [40] P.C. Snijders, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, Structure of thin aluminium-oxide films determined from valence band spectra measured using XPS, *Surf. Sci.* 496 (2002) 97–109. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01591-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01591-6).
- [41] J. Evertsson, F. Bertram, F. Zhang, L. Rullik, L.R. Merte, M. Shipilin, M. Soldemo, S. Ahmadi, N. Vinogradov, F. Carlà, J. Weissenrieder, M. Göthelid, J. Pan, A. Mikkelsen, J.O. Nilsson, E. Lundgren, The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 826–832. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.043>.
- [42] E. McCafferty, *Introduction To Corrosion.*, 1st ed. 20, 2010. <https://doi.org/10.1016/b978-1-933762-30-2.50007-0>.
- [43] M. Reboul, *Corrosion des alliages d'aluminium*, Tech. l'ingénieur. (2005).
- [44] S. Payan, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module*, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001.
- [45] G. Yi, D.A. Cullen, K.C. Littrell, W. Golunbskie, E. Sundberg, M.L. Free, Characterization of Al-Mg Alloy Aged at Low Temperatures, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 48 (2017) 2040–2050. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-3992-2>.
- [46] C. Vargel, 5xxx series alloys, *Corros. Alum.* (2020) 469–484. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099925-8.00033-8>.

- [47] R.B. Niederberger, J.L. Basil, G.T. Bedford, Corrosion and Stress Corrosion of 5000-Series Al Alloys in Marine Environments, *Corrosion*. 22 (1966) 68–73. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-22.3.68>.
- [48] R.L. Holtz, P.S. Pao, R.A. Bayles, T.M. Longazel, R. Goswami, Corrosion-fatigue behavior of aluminum alloy 5083-H131 sensitized at 448 K (175 C), *Metall. Mater. Trans. A*. 43 (2012) 2839–2849. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0866-x>.
- [49] M.C. Reboul, B. Baroux, Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys, *Mater. Corros.* 62 (2011) 215–233. <https://doi.org/10.1002/maco.201005650>.
- [50] P. Huang, A. Somers, P.C. Howlett, M. Forsyth, Film formation in trihexyl(tetradecyl)phosphonium diphenylphosphate ([P6,6,6,14][dpp]) ionic liquid on AA5083 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.060>.
- [51] R. Ademar, R. Diaz, J. Uruchurtu, S. Valdez-rodriguez, Corrosion Behavior of AlMgSi Alloy in Aqueous Saline Solution, (2015).
- [52] W. Jiaming, Y. Haodong, D.U. Min, H.O.U. Jian, P. Wenshan, Corrosion Mechanism of 5083 Aluminum Alloy in Seawater Containing Phosphate, 20 (2021) 372–382.
- [53] K.J. Holub, L.J. Matienzo, Magnesium diffusion in several aluminum alloys, *Appl. Surf. Sci.* 9 (1981) 22–38. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(81\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0378-5963(81)90023-4).
- [54] D.R. Baer, C.F. Windisch, M.H. Engelhard, M.J. Danielson, R.H. Jones, J.S. Vetrano, Influence of Mg on the corrosion of Al, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 18 (2000) 131–136. <https://doi.org/10.1116/1.582129>.
- [55] C. Fangjie, Z. Haiwei, W. Ying, X. Bing, Y. Junfeng, Evolution of Surface Oxide Film of Typical Aluminum Alloy During Medium-Temperature Brazing Process, *Trans. Tianjin Univ.* 15 (2009) 70–74. <https://doi.org/10.1007/s12209>.
- [56] B. Xiao, D. Wang, F. Cheng, Y. Wang, Oxide film on 5052 aluminium alloy: Its structure and removal mechanism by activated CsF-AlF₃ flux in brazing, *Appl. Surf. Sci.* 337 (2015) 208–215.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.093>.

- [57] F.J. Cheng, J.F. Yao, Z.W. Yang, Y. Wang, B. Xiao, Structure and composition of oxide film on 5083 alloy at brazing temperature, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 31 (2015) 1282–1287. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000682>.
- [58] B. Goldstein, J. Dresner, Growth of MgO films with high secondary electron emission on Al-Mg alloys, *Surf. Sci.* 71 (1978) 15–26.
- [59] G.R. Wakefield, R.M. Sharp, The composition of oxides formed on Al-Mg, *Appl. Surf. Sci.* 51 (1991) 95–102.
- [60] S. Scotto-Sheriff, E. Darque-Ceretti, G. Plassart, M. Aucounturier, Physico-chemical characterisation of native air-formed oxide films on Al-Mg alloys at low temperature . Influence of water, *Journals Mater. Sci.* 4 (1999) 5081–5088.
- [61] J.R. Flores, H. Terryn, O. Steenhaut, J.H.W. De Wit, Influence of Mg enrichment in the corrosion behavior of Al-Mg alloys, *Proc. - Electrochem. Soc.* 23 (2003) 131–140.
- [62] A. Davoodi, Z. Esfahani, M. Sarvghad, Microstructure and corrosion characterization of the interfacial region in dissimilar friction stir welded AA5083 to AA7023, *Corros. Sci.* 107 (2016) 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.027>.
- [63] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7651–7659. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.072>.
- [64] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1657–1674. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00166-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00166-9).
- [65] W. Gao, D. Wang, M. Seifi, J.J. Lewandowski, Anisotropy of corrosion and environmental cracking in AA5083-H128 Al-Mg alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 730 (2018) 367–379. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.021>.

- [66] E. Pouillier, A. Gourgues, D. Tanguy, E.P. Busso, A study of intergranular fracture in an aluminium alloy due to hydrogen embrittlement, *Int. J. Plast.* 34 (2012) 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.01.004>.
- [67] M. Reboul, Corrosion des alliages d' aluminium, *Tech. l'Ingénieur.* 33 (2012) 0–19.
- [68] C. Vargel, Types of Corrosion on Aluminium, in: *elsevier science (Ed.), Corros. Alum., 2004: pp. 113–146.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044495-6.50012-4>.
- [69] I.N.A. Oguocha, O.J. Adigun, S. Yannacopoulos, Effect of sensitization heat treatment on properties of Al-Mg alloy AA5083-H116, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4208–4214. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2606-1>.
- [70] J.L. Searles, P.I. Gouma, R.G. Buchheit, Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5Mg-1.0Mn), *Metall. Mater. Trans. A.* 32 (2001) 2859–2867. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.396-402.1437>.
- [71] A. Eshaghi, A. Eshaghi, EFFECT OF CHROMATE CONVERSION COATINGS ON THE ADHESION AND CORROSION RESISTANCE OF PAINTED 5083 ALUMINUM ALLOY, 48 (2012) 47–50.
- [72] J. Li, C. Yao, Y. Liu, D. Li, B. Zhou, W. Cai, The hazardous hexavalent chromium formed on trivalent chromium conversion coating : The origin , influence factors and control measures, 222 (2012) 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.004>.
- [73] W.K. Chen, C.Y. Bai, C.M. Liu, C.S. Lin, M. Der Ger, The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4924–4929. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.003>.
- [74] W. Chen, J. Lee, C. Bai, K. Hou, M. Ger, Growth and characteristics of Cr (III) -based conversion coating on aluminum alloy, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.05.007>.
- [75] Z. Quebbou, M. Chafi, L.E.H. Omari, Corrosion resistance of 5005 aluminum alloy by anodizing treatment in a mixture of phosphoric and boric acids, *Mater. Today Proc.* 37 (2020) 3854–3859.

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.406>.
- [76] Y.D. Li, P.Z. Zhao, Y.J. Feng, H.L. Cao, Influence of anodic oxide film structure on adhesive bonding performance of 5754 aluminum alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 29 (2019) 1836–1841. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65091-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65091-0).
- [77] S.M. Li, Y.D. Li, Y. Zhang, J.H. Liu, M. Yu, Effect of intermetallic phases on the anodic oxidation and corrosion of 5A06 aluminum alloy, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 22 (2015) 167–174. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1057-3>.
- [78] Y.D. Li, P.Z. Zhao, S.M. Li, Optimization for anodizing conditions of 5A06 aluminum alloy based on doehlert design matrix method, *Mater. Sci. Forum.* 877 (2017) 498–507. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.877.498>.
- [79] I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y.M. Wang, H.H. Kuo, S. Kia, Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 2634–2641. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.065>.
- [80] M. Fedel, J. Franch, S. Rossi, Effect of thickness and sealing treatments on the corrosion protection properties of anodic oxide coatings on AA5005, *Surf. Coatings Technol.* 408 (2021) 126761. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126761>.
- [81] S. Theohari, C. Kontogeorgou, Study of Electrochemical Behavior of Commercial AA5052 during Anodizing in Phosphoric Acid Solution in Relation to Mg Species Content in Films, 56 (2020) 71–82. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010159>.
- [82] C.K. Chung, C.H. Tsai, C.R. Hsu, E.H. Kuo, Y. Chen, I.C. Chung, Impurity and temperature enhanced growth behaviour of anodic aluminium oxide from AA5052 Al-Mg alloy using hybrid pulse anodization at room temperature, *Corros. Sci.* 125 (2017) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.027>.
- [83] M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. De Damborenea, M. Marcos, Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts, *Corros. Sci.* 43 (2001) 157–170. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00051-2).

- [84] J.M. Sánchez-Amaya, G. Blanco, F.J. Garcia-Garcia, M. Bethencourt, F.J. Botana, XPS and AES analyses of cerium conversion coatings generated on AA5083 by thermal activation, *Surf. Coatings Technol.* 213 (2012) 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.027>.
- [85] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, Inhibition of the corrosion process of alloy AA5083 (Al-Mg) in seawater by cerium cations. An EIS study, *Werkstoffe Und Korrosion.* 52 (2001) 344–350. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200105\)52:5<344::aid-maco344>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200105)52:5<344::aid-maco344>3.0.co;2-s).
- [86] L. Compounds, A.S. Environmentally, F. Corrosion, I. Of, A. Alloys, Lanthanide compounds as environmentally! friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys] a review, (n.d.).
- [87] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, On the mixed nature of cerium conversion coatings, *Mater. Corros.* 53 (2002) 176–184. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200203\)53:3<176::AID-MACO176>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200203)53:3<176::AID-MACO176>3.0.CO;2-K).
- [88] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.A. Cauqui, M. Marcos, M.A. Rodriguez, J.M. Rodriguez-Izquierdo, Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al-Mg alloy by lanthanide chlorides, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.042>.
- [89] J. Telegdi, A. Shaban, T. László, Review on the microbiologically influenced corrosion and the function of biofilms, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 9 (2020) 1–33. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-1>.
- [90] H.A. Videla, L.K. Herrera, Microbiologically influenced corrosion: Looking to the future, *Int. Microbiol.* 8 (2005) 169–180.
- [91] 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?, *Corros. Sci.* 170 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108641>.
- [92] H. Flemming, J. Wingender, The biofilm matrix, *Nat. Publ. Gr.* 8 (2010) 623–633. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>.

- [93] T. Jouenne, Biofilms bactériens, Tech. l'ingénieur. (2019).
- [94] G. Pierre, Caractérisation biochimique d'exopolymères d'origine algale du bassin de Marennes-Oléron et étude des propriétés physico-chimiques de surface de micro-organismes impliquées dans leur adhésion, Sciences agricoles. Université de La Rochelle, 2010. <https://doi.org/10.1017/s10295-007-0234-4>. <tel-00618169>.
- [95] J. Palmer, S. Flint, J. Brooks, Bacterial cell attachment, the beginning of a biofilm, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 34 (2007) 577–588. <https://doi.org/10.1007/s10295-007-0234-4>.
- [96] C.A. Loto, Microbiological corrosion: mechanism, control and impact—a review, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 92 (2017) 4241–4252. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0494-8>.
- [97] B. Little, P. Wagner, F. Mansfeld, Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys, Int. Mater. Rev. 36 (1991) 253–272. <https://doi.org/10.1179/imr.1991.36.1.253>.
- [98] 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, Int. Biodeterior. Biodegrad. 127 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.003>.
- [99] 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>.
- [100] V. Scotto, M.E. Lai, The ennoblement of stainless steels in seawater: a likely explanation coming from the field, Corros. Sci. 40 (1998) 1007–1018. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00038-9).
- [101] R. Basseguy, M.-L. Délia, B. Erable, A. Bergel, Electroactive biofilms, in: T. Liengen, D. Féron, R. Basséguy, I.B. Beech (Eds.), Underst. Biocorrosion, Fundam. Appl. Eur. Fed. Corros. Ser. 66, Eds 2014, woodhead publishing Ltd, n.d. <https://doi.org/10.1533/9781782421252.1.107>.
- [102] R. Johnsen, E. Bardal, Cathodic Properties of Different Stainless Steels in Natural Seawater, Corrosion. 5 (1985) 296–302.
- [103] F. Guan, J. Duan, X. Zhai, N. Wang, J. Zhang, D. Lu, B. Hou, Interaction between sulfate-reducing

- bacteria and aluminum alloys—Corrosion mechanisms of 5052 and Al-Zn-In-Cd aluminum alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 36 (2020) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.009>Get rights and content.
- [104] C.M. Cordas, L.T. Guerra, C. Xavier, J.J.G. Moura, Electroactive biofilms of sulphate reducing bacteria, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.041>.
- [105] N. Kip, J.A. Van Veen, The dual role of microbes in corrosion, *ISME J.* 9 (2015) 542–551. <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169>.
- [106] A. Jayaraman, E.T. Cheng, J.C. Earthman, T.K. Wood, Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48 (1997) 11–17. <https://doi.org/10.1007/s002530051007>.
- [107] T. Liu, Y. Wang, S. Pan, Q. Zhao, C. Zhang, S. Gao, Z. Guo, N. Guo, W. Sand, X. Chang, L. Dong, Y. Yin, The addition of copper accelerates the corrosion of steel via impeding biomineralized film formation of *Bacillus subtilis* in seawater, *Corros. Sci.* 149 (2019) 153–163. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2019.01.010>.
- [108] 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, *Front. Microbiol.* 10 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01111>.
- [109] T. Liu, Z. Guo, Z. Zeng, N. Guo, Y. Lei, T. Liu, S. Sun, X. Chang, Y. Yin, X. Wang, Marine Bacteria Provide Lasting Anticorrosion Activity for Steel via Biofilm-Induced Mineralization, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 40317–40327. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14991>.
- [110] C. Cote, O. Rosas, R. Basseguy, *Geobacter sulfurreducens*: An iron reducing bacterium that can protect carbon steel against corrosion?, *Corros. Sci.* 94 (2015) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.044>.
- [111] Y. Lou, W. Chang, T. Cui, J. Wang, H. Qian, L. Ma, X. Hao, D. Zhang, Microbiologically influenced corrosion inhibition mechanisms in corrosion protection: A review, *Bioelectrochemistry.* 141 (2021) 107883. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107883>.
- [112] M. Mehanna, R. Basséguy, M.L. Délia, A. Bergel, *Geobacter sulfurreducens* can protect 304L

- stainless steel against pitting in conditions of low electron acceptor concentrations, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 724–728. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.03.017>.
- [113] C. Cote, O. Rosas, R. Basseguy, *Geobacter sulfurreducens*: An iron reducing bacterium that can protect carbon steel against corrosion?, *Corros. Sci.* 94 (2015) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.044>.
- [114] 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>.
- [115] E. Juzeliunas, R. Ramanauskas, A. Lugauskas, K. Leinartas, M. Samulevičiene, A. Sudavičius, Influence of wild strain *Bacillus mycoides* on metals: From corrosion acceleration to environmentally friendly protection, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 6085–6090. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.067>.
- [116] M.J.F. Marques, I.N. Alves, R.P. Gonçalves, T.C. Diamantino, AA 5083 Al Alloy Corrosion in Estuarine Environment, in: *Eurocorr 2013*, 2013.
- [117] M.J.F. Marques, G. Pavanello, F. Garaventa, T.C. Diamantino, M. Faimali, R. Basséguy, Influence of microbial activity on Al Alloys in marine medium: natural vs artificial seawater, in: *Oral Present. Eurocorr 2017*, Prague, Czech Repub., 2017.
- [118] J. Jaume, M.J.F. Marques, M.L. Délia, R. Basséguy, Surface modification of 5083 aluminum-magnesium induced by marine microorganisms, *Corros. Sci.* 194 (2022) 109934. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109934>.
- [119] J. Jaume, *Aluminium en milieu marin : de la biocorrosion à l'autobioprotection*, Université de Toulouse, 2022.
- [120] J. Courbon, J.-N. Theillout, *Résistance des matériaux - Formulaire*, Tech. l'ingénieur. (1987).
- [121] C.N. Panagopoulos, E.P. Georgiou, Cold rolling and lubricated wear of 5083 aluminium alloy, *Mater. Des.* 31 (2010) 1050–1055. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.09.056>.

- [122] K. Bouabdallah, Caractérisation de l'effet Portevin-Le Chatelier dans les alliages aluminium magnésium - Apport des techniques d'analyse d'images, Université Ferhat Abbas - Setif Ufas (Algérie), 2006.
- [123] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 161–180. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00067-7](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00067-7).
- [124] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S. V Lamaka, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7651–7659. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.072>.
- [125] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R. Osuna, Using EIS to study the electrochemical response of alloy AA5083 in solutions of NaCl, *Werkstoffe Und Korrosion.* 52 (2001) 185–192. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200103\)52:3<185::aid-maco185>3.3.co;2-f](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200103)52:3<185::aid-maco185>3.3.co;2-f).
- [126] B. Wang, J. Liu, M. Yin, Y. Xiao, X.H. Wang, J.X. He, Comparison of corrosion behavior of Al-Mn and Al-Mg alloys in chloride aqueous solution, *Mater. Corros.* 67 (2016) 51–59. <https://doi.org/10.1002/maco.201408211>.
- [127] P. Agarwal, O.C. Moghissi, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Application of measurement models for analysis of impedance spectra, *Corrosion.* 49 (1993) 278–289. <https://doi.org/10.5006/1.3316050>.
- [128] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III . Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 4159–4168. <https://doi.org/10.1149/1.2048479>.
- [129] P. Agarwal, O.D. Crisalle, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: II . Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 4149–4158. <https://doi.org/10.1149/1.2048478>.
- [130] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Measurement Models for Electrochemical

- Impedance Spectroscopy: I . Demonstration of Applicability, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1917–1927. <https://doi.org/10.1149/1.2069522>.
- [131] W. Watson, M.E. Orazem, EIS: Measurement Model Program, ECSArXiv. (2020) <https://ecsarxiv.org/kze9x/>.
- [132] B. Tribollet, V. Vivier, M.E. Orazem, EIS technique in passivity studies: determination of the dielectric properties of passive films, in: *Encycl. Interfacial Chem. Surf. Sci. Electrochem.* Elsevier, 2017: pp. 1–14.
- [133] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B129. <https://doi.org/10.1149/1.2168377>.
- [134] C. Nkoua, C. Josse, A. Proietti, R. Basseguy, C. Blanc, Corrosion behaviour of the microbially modified surface of 5083 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 210 (2022) 110812. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110812>.
- [135] F. Eckermann, T. Suter, P.J. Uggowitzer, A. Afseth, P. Schmutz, The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 844–855. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.078>.
- [136] L. Esteves, C.S. Witharamage, J. Christudasjustus, G. Walunj, S.P. O'Brien, S. Ryu, T. Borkar, R.E. Akans, R.K. Gupta, Corrosion behavior of AA5083 produced by high-energy ball milling, *J. Alloys Compd.* 857 (2021) 158268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158268>.
- [137] M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens, P. Marcus, A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg-Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1115–1127. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.017>.
- [138] E. Juzeliunas, K. Leinartas, W. Fürbeth, K. Jüttner, Study of initial stages of Al-Mg alloy corrosion in water, chloride and Cu(II) environment by a scanning Kelvin probe, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1939–1950. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00026-X).
- [139] C. Yao, S.L. Tay, T. Zhu, H. Shang, W. Gao, Effects of Mg content on microstructure and electrochemical properties of Zn-Al-Mg alloys, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) 131–136.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.010>.
- [140] T. TAGO, N. KATAOKA, H. TANAKA, K. KINOSHITA, S. KISHIDA, XPS study from a clean surface of Al₂O₃ single crystals, *Procedia Eng.* 216 (2017) 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.081>.
- [141] J. Zähr, S. Oswald, M. Türpe, H.J. Ullrich, U. Füssel, Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS, *Vacuum.* 86 (2012) 1216–1219. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.004>.
- [142] N.S. McIntyre, S.J. Splinter, G. Palumbo, W.N. Lennard, K. Griffiths, An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature, *Surf. Sci. Lett.* 292 (2003) A606.
- [143] M. Shahabi-Navid, Y. Cao, J.E. Svensson, A. Allanore, N. Birbilis, L.G. Johansson, M. Esmaily, On the early stages of localised atmospheric corrosion of magnesium–aluminium alloys, *Nature Publishing Group UK*, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78030-w>.
- [144] N.S. McIntyre, C. Chen, Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1697–1709. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00072-9).
- [145] E. Panda, L.P.H. Jeurgens, E.J. Mittemeijer, The initial oxidation of Al-Mg alloys: Depth-resolved quantitative analysis by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy and real-time in situ ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3268480>.
- [146] R. Saillard, S. Zanna, A. Seyeux, B. Fori, J. Światowska, C. Blanc, P. Marcus, Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer, *Corros. Sci.* 182 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109192>.
- [147] M. Elboudjaini, E. Ghali, An electrochemical investigation of the behaviour of aluminium alloys in different electrolytes, *Corros. Sci.* 30 (1990) 855–867.
- [148] L. Esteves, J. Christudasjustus, S.P. O’Brien, C.S. Witharamage, A.A. Darwish, G. Walunj, P. Stack, T. Borkar, R.E. Akans, R.K. Gupta, Effect of V content on corrosion behavior of high-energy ball milled AA5083, *Corros. Sci.* 186 (2021) 109465. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109465>.

- [149] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C108. <https://doi.org/10.1149/1.2401056>.
- [150] M.E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pébère, A.L. Bunge, E.A. White, D.P. Riemer, M. Musiani, Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C215–C225. <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>.
- [151] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C458. <https://doi.org/10.1149/1.3499565>.
- [152] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C452. <https://doi.org/10.1149/1.3499564>.
- [153] M.J.F. Marques, Nature Inspired Anticorrosion Solution based in the Influence of Microbiological Activity in Marine Corrosion Protection of AA5083, Toulouse, 2020.
- [154] E. Canepa, R. Stifanese, L. Merotto, P. Traverso, Corrosion behaviour of aluminium alloys in deep-sea environment: A review and the KM3NeT test results, *Mar. Struct.* 59 (2018) 271–284. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2018.02.006>.
- [155] 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 Rev.* 96 (2009) 141–162. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005>.
- [156] 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, *Surf. Coatings Technol.* 316 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.057>.
- [157] B.A. Wilcox, G.C. Smith, The Portevin-Le Chatelier effect in hydrogen charged nickel, *Acta Metall.* 12 (1964) 371–376. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(64\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(64)90006-9).
- [158] J.S. Blakemore, The Portevin-Le Chatelier Effect in hydrogenated nickel, *Metall. Trans.* 1 (1970)

145–149. <https://doi.org/10.1007/BF02819254>.

- [159] H. Ezuber, A. El-Houd, F. El-Shawesh, A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater, *Mater. Des.* 29 (2008) 801–805. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2007.01.021>.

Résumé de thèse

Pour faire face aux exigences de la réglementation REACH qui interdit l'utilisation des solutions à base de chrome hexavalent, les industriels du secteur des traitements de surface et revêtements se tournent depuis plusieurs années vers de nouveaux procédés moins néfastes pour l'environnement et la santé. L'une des pistes envisageables est la biominéralisation qui est très peu étudiée aujourd'hui. Ce processus correspond à la production de produits minéraux sous l'activité des micro-organismes, qui peut conduire à la croissance de dépôts protecteurs à la surface de certains métaux. Des travaux récents ont ainsi montré qu'une couche se forme naturellement sur l'alliage d'aluminium 5083 lorsque le métal est exposé à un milieu marin contenant, entre autres, des micro-organismes. Cette couche, résultant des interactions entre ces micro-organismes et la surface métallique permettrait l'inhibition des processus de corrosion. Il n'existe cependant encore que très peu de données sur la protection apportée par les interactions micro-organismes / surface métallique et des travaux doivent encore être réalisés pour aboutir à une meilleure compréhension des processus impliqués dans la formation d'une couche protectrice sous l'action de ces micro-organismes. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet MICOATEC qui a pour ambition de mettre au point un traitement de surface imitant le processus naturel de biominéralisation afin de développer une nouvelle technologie de revêtements anticorrosion pour la protection des métaux. Dans ce travail de thèse, il s'agit d'évaluer les propriétés anticorrosion de la couche naturellement formée à la surface d'un alliage d'aluminium 5083 H111 sous l'action des micro-organismes marins. Le matériau étudié a été fourni sous forme de plaques, l'une d'épaisseur 1 mm et l'autre 7 mm. Leur microstructure a tout d'abord été étudiée très précisément. Ensuite, l'influence de la microstructure du matériau sur ses propriétés mécaniques et son comportement en corrosion a été analysée. Enfin, des échantillons extraits de ces deux plaques d'alliage d'aluminium 5083 H111 ont été exposés au milieu marin. La couche naturellement formée à la surface des échantillons suite à cette pré-exposition a été analysée de manière à déterminer sa structure et sa composition chimique. Ses performances en termes de protection contre la corrosion ont été évaluées en ayant recours à des techniques électrochimiques variées.

Mots clés : Micro-organismes, Alliages d'aluminium, Microstructure, Revêtement anticorrosion, Corrosion

Thesis abstract

To meet the requirements of REACH regulation, which forbids the use of hexavalent chromium-based solutions, the surface treatment and coating industry has been looking for several years at new treatment processes that are more environmentally friendly and less harmful to health. One of the possible approaches is biomineralization, which is not very well studied today. This process corresponds to the production of mineral products through the activity of microorganisms, which can lead to the growth of protective deposits on the surface of certain metals. Recent work has shown that a layer forms naturally on the aluminum alloy 5083 when the metal is exposed to a marine environment containing, among others, microorganisms. This layer, which results from the interactions between these microorganisms and the metal surface, would inhibit the corrosion process. However, there is still very little data on the protection provided by the interactions between microorganisms and the metal surface, and research is still needed to better understand the processes involved in the formation of a protective layer under the action of these microorganisms. This thesis is part of the MICOATEC project, which aims to develop a surface treatment that mimics the natural process of biomineralization to develop a new technology for anticorrosion coatings for the protection of metals. In this thesis work, the anti-corrosion properties of the layer naturally formed on the surface of an aluminum alloy 5083 H111 under the action of marine microorganisms were evaluated. The studied material was provided in the form of plates, one of 1 mm thickness and the other 7 mm. Their microstructure was first studied very accurately. Then, the influence of the microstructure of the material on its mechanical properties and its corrosion behavior was analyzed. Finally, samples extracted from these two 5083 H111 aluminum alloy plates were exposed to the marine environment. The layer naturally formed on the surface of the samples as a result of this pre-exposure was analyzed in order to determine its structure and chemical composition. Its performance in terms of corrosion protection was evaluated using various electrochemical techniques.

Keywords : Microorganisms, Aluminium alloys, Microstructure, Anticorrosive coating, Corrosion