

Université de Bretagne Occidentale

Thèse (Spécialité Chimie Fine)

Présentée par

Nathalie LE BOZEC

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bretagne Occidentale

*Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables
en eau de mer naturelle.
Influence du biofilm sur les processus de corrosion.*

Soutenue le 12 janvier 2000, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Mr C. DESLOUIS

Professeur à l'Université de Paris 6

Mr D. THIERRY

Directeur de Recherche, Swedish Corrosion Institute, Suède

Examineurs :

Mme C. COMPERE

Ingénieur de Recherche, IFREMER, Brest

Mr P.-J. HATT

Délégué aux Affaires Scientifiques, IFREMER, Issy-Les-Moulineaux

Mr P. MARCUS

Directeur de Recherche, CNRS, ENSCP, Paris

Mr A. LAOUENAN

Assistant, UBO, Brest

Mr M. L'HER

Directeur de Recherche, CNRS, UBO, Brest

Mr C.-L. MADEC

Professeur, UBO, Brest

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Service Matériaux et Structures de l'Institut de Recherche IFREMER en collaboration étroite avec le Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaire et Chimie Analytique de l'Université de Bretagne Occidentale et le Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Je remercie vivement Mr Maurice L'Her, mon directeur de thèse, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ses compétences scientifiques, sa rigueur et son soutien.

Toute ma reconnaissance va à Mme Chantal Compère, l'instigatrice de cette étude, qui m'a accordé toute sa confiance, sa disponibilité et ses compétences pour mener ce travail à son terme.

J'adresse également mes remerciements à Mr Lionel Lemoine pour son accueil au Laboratoire Matériaux Marins. Que ses successeurs Mr Jean Croquette puis Mr Pierre Chauchot trouvent aussi ici le témoignage de ma gratitude.

Je remercie Mr Philippe Marcus pour m'avoir accueillie au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces. Je lui suis reconnaissante d'avoir apporté ses compétences pour juger ce travail.

Je n'oublie pas non plus Melle Dominique Costa pour sa participation active à cette étude et son accueil.

Je remercie aussi Mr André Laouenan pour tous ses conseils.

Que soient également remerciés Mr Laurent Thouin et Mr Christian Amatore pour leur aide précieuse à l'élaboration des micro-électrodes.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Mr Dominique Thierry, Directeur de Recherche au Sweden Corrosion Institute, Suède

Mr Claude Deslouis, Professeur à l'Université de Paris 6,

Mr Christian Madec, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

Mr Philippe Jacques Hatt, Délégué aux Affaires Scientifiques d'IFREMER.

Mes remerciements et ma gratitude s'adressent enfin à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'élaboration de ce travail : mes collègues du Service Matériaux et Structures, sans oublier les compétences du laboratoire Micromer... et

Merci Braz deoc'h !

Sommaire

Introduction

5

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Corrosion	7
1.2. Les aciers inoxydables	9
1.2.1. Structure et caractéristiques	9
1.2.2. Le film d'oxydes	11
1.2.2.1. Caractéristiques du film d'oxydes	11
1.2.2.2. Conductivité du film d'oxydes	15
1.3. L'oxygène et sa réduction sur les aciers	16
1.3.1. L'oxygène dans l'eau de mer	16
1.3.2. La réduction de l'oxygène : généralités	16
1.3.2.1. Structure électronique de l'oxygène	16
1.3.2.2. Thermodynamique et cinétique de la réduction de l'oxygène	17
1.3.3. Réduction de l'oxygène sur le fer et les aciers inoxydables	19
1.3.3.1. Réduction de l'oxygène sur le fer	19
1.3.3.2. Réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables	21
1.4. Comportement des aciers inoxydables en eau de mer : effet du biofilm	22
1.4.1. Le biofilm et l'eau de mer	23
1.4.1.1. Les bactéries	23
1.4.1.2. Formation du biofilm	24
1.4.1.3. Propriétés physico-chimiques du biofilm	26
1.4.2. Comportement des aciers inoxydables en eau de mer	29
1.4.2.1. Corrosion des aciers inoxydables en eau de mer	29
1.4.2.2. Evolution du potentiel de corrosion	31
1.4.2.3. Evolution des processus de réduction de O ₂ sur des aciers inoxydables en fonction du vieillissement en eau de mer	35
1.4.2.4. Hypothèses proposées pour expliquer l'évolution du comportement électrochimique des aciers inoxydables en eau de mer naturelle	37

Chapitre 2 : Conditions Expérimentales

2.1. Eaux de mer et dispositifs expérimentaux	40
2.1.1. Eau de mer naturelle	40
2.1.1.1. Eau de mer naturelle circulante	42
2.1.1.2. Eau de mer naturelle stagnante	43

2.1.2. Eau de mer artificielle	43
2.1.2.1. Eau de mer artificielle non stérile	44
2.1.2.2. Eau de mer artificielle stérile	45
2.2. Matériaux et traitements de surface	45
2.2.1. Les aciers inoxydables	45
2.2.2. Traitements de surface	47
2.3. Techniques électrochimiques	49
2.3.1. Mesure du potentiel de corrosion	49
2.3.2. Les méthodes voltampérométriques	50
2.3.3. Les méthodes chronocoulométriques	55
2.4. Spectroscopie de photoélectrons XPS (ou ESCA)	57
2.5. Techniques d'observation et de caractérisation du biofilm	58
2.5.1. La microscopie à épifluorescence	58
2.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	59
2.5.3. Numération des microflores bactériennes cultivables	59
2.5.4. Numération des microalgues	60
2.6. Dosage de l'oxygène dissous	60
2.6.1. Dosage volumétrique par la méthode de Winkler	60
2.6.2. Utilisation d'une sonde à oxygène	62
2.7. Méthodes de dosage du peroxyde d'hydrogène en eau de mer	62
2.7.1. Dosage volumétrique par les sels cériques	62
2.7.2. Dosage enzymatique par spectrophotométrie	63
2.7.3. Utilisation de tests commerciaux	64

Chapitre 3 : Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables, selon le traitement de surface

3.1. Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène	65
3.1.1. Réduction de l'oxygène sur un acier inoxydable 904L en fonction des traitements de surface	66
3.1.1.1. Surface préréduite	66
3.1.1.2. Surface polie	70
a. Analyse voltammétrique de la réduction de O ₂	70
b. Etude chronocoulométrique de la réduction de O ₂	75
3.1.1.3. Surface passivée	78
a. Analyse voltammétrique de la réduction de O ₂	79
b. Etude chronocoulométrique de la réduction de O ₂	84

3.1.1.4. Surface traitée chimiquement	89
a. Surface traitée par HF/HNO ₃	89
b. Effet du contact avec le peroxyde d'hydrogène	92
3.1.2. Réduction de l'oxygène sur un alliage 316L en fonction des traitements de surface	97
3.1.3. Conclusions	99
3.2. Composition chimique et structure des films d'oxydes	100
3.3. Discussion - conclusion	108

Chapitre 4 : Influence du biofilm sur la réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables au contact de l'eau de mer

4.1. Expériences sur le vieillissement des aciers inoxydables en eau de mer naturelle	113
4.1.1. Expériences menées en eau de mer naturelle circulante	113
4.1.1.1. Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène	113
a. Evolution du potentiel d'abandon	113
b. Voltammétrie et analyse de la réaction de réduction de l'oxygène	116
c. Chronocoulométrie	125
4.1.1.2. Evolution des caractéristiques des films d'oxydes avec le temps d'immersion en eau de mer naturelle	129
4.1.1.3. Caractérisation du biofilm formé en eau de mer naturelle circulante	135
a. Dénombrement de la microflore bactérienne hétérotrophe marine sur milieu de culture	135
b. Dénombrement de la microflore bactérienne totale en microscopie à épifluorescence	136
c. Dénombrement des microalgues	138
d. Observation au microscope électronique à balayage	138
4.1.2. Expériences menées en eau de mer naturelle stagnante	141
4.1.2.1. Evolution du potentiel d'abandon	141
4.1.2.2. Voltammétrie et analyse de la réaction de réduction de l'oxygène à l'électrode à disque tournant	142
4.1.2.3. Suivi de l'évolution des bactéries associées à l'eau de mer naturelle stagnante	143
4.1.3. Discussion - conclusion	145

4.2. Vieillessement en eau de mer artificielle	149
4.2.1. Etude en eau de mer artificielle non stérile	150
4.2.1.1. Dénombrement de la microflore bactérienne	150
4.2.1.2. Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène	150
a. Evolution du potentiel d'abandon	150
b. Analyse de la réaction de réduction de O ₂ à l'électrode tournante	151
4.2.1.3. Evolution des caractéristiques des films d'oxydes avec le temps d'immersion en eau de mer artificielle	153
4.2.2. Etude en eau de mer artificielle stérile	156
4.2.2.1. Analyse de la réaction de réduction de O ₂ à l'électrode tournante	157
4.2.2.2. Composition chimique et structure du film d'oxydes	160
4.2.3. Conclusion	161
4.3. Comparaison des effets liés au vieillissement des alliages en eau de mer naturelle et artificielle	163

Chapitre 5 : Production de peroxyde d'hydrogène au sein des biofilms se développant sur des surfaces vieilles en eau de mer naturelle

5.1. Détection du peroxyde d'hydrogène par des tests colorimétriques	166
5.2. Détection du peroxyde d'hydrogène par une méthode enzymatique	167
5.2.1. Dosage de H ₂ O ₂ dans des biofilms formés sur des lamelles de verre	168
5.2.2. Dosage <i>in-situ</i> de H ₂ O ₂ dans des biofilm développés sur des cellules spectrophotométriques	170
5.2.3. Dosage de H ₂ O ₂ dans des biofilm formés sur des plaques d'acier inoxydable	171
5.3. Détection <i>in-situ</i> de H₂O₂ par voltammétrie à une micro-électrode (ME) de platine	172
5.4. Conclusion	178
Conclusion Générale	181
Références	183

Introduction

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées...

Le milieu marin constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. L'agressivité de l'eau de mer découle notamment de ses propriétés physico-chimiques : conductivité élevée due à une salinité importante, forte teneur en ions chlorure, oxygène dissous.... Celle-ci se trouve également renforcée par l'action des organismes vivants (bactéries, micro-algues..) contenus dans le milieu. Les aciers inoxydables sont souvent utilisés pour leurs propriétés de résistance à la corrosion. Cependant, malgré leur caractère d'inoxidabilité, ces alliages ne sont pas totalement immunisés contre la corrosion : des dégradations par piqûres ou par cavernes sont fréquemment observées. De nature électrochimique, ces formes de corrosion sont régies par l'oxygène : sa réduction sur la surface des aciers inoxydables constitue en effet le "moteur" déterminant de la corrosion. Les modifications se produisant à la surface des structures immergées en eau de mer naturelle, avec notamment le développement d'un biofilm, peuvent avoir des conséquences plus ou moins importantes sur les processus de corrosion. C'est au cours de la première moitié du XX^e siècle qu'il est apparu évident que les micro-organismes pouvaient jouer un rôle important dans les phénomènes de corrosion. Aujourd'hui, l'importance de cette forme de corrosion est reconnue dans de nombreux domaines. Dans l'industrie pétrolière, navale, nucléaire, les zones portuaires, les installations géothermiques, les réseaux de distribution d'eau... les dégradations occasionnées par des organismes vivants compromettent la durée de vie des infrastructures. La compréhension des mécanismes intervenant dans cette forme de corrosion est d'autant plus complexe qu'elle nécessite des connaissances pluridisciplinaires : métallurgie, électrochimie, microbiologie, biochimie, analyse de surface...

Les enjeux économiques liés à la corrosion justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques en milieu naturel. La présente étude s'inscrit dans cette optique puisqu'elle vise à améliorer la compréhension des mécanismes se produisant sur la surface des aciers inoxydables avec le vieillissement en eau de

mer naturelle. De nombreuses études ont montré que le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eau de mer est modifié par l'établissement d'un biofilm à sa surface : le potentiel d'abandon notamment s'en trouve augmenté. Les explications fournies, souvent incomplètes, sont parfois plutôt des hypothèses. C'est la raison pour laquelle, notre intérêt s'est porté sur la réaction de réduction de l'oxygène, considérée comme le moteur de la corrosion dans le milieu marin, et donc intervenant dans l'équilibre d'un métal en solution. L'étude de la réaction de réduction de O_2 sur les aciers inoxydables nous a inévitablement amenés à examiner l'évolution des oxydes couvrant la surface des alliages.

Le premier chapitre de ce mémoire est un résumé succinct des connaissances en ce domaine. Il comporte des informations concernant les aciers inoxydables et rassemble les données plus particulièrement publiées sur les propriétés et les caractéristiques des films d'oxydes. Une brève analyse de la réaction de réduction de l'oxygène à la surface de ces alliages figure dans le chapitre des généralités, qui présente en outre, l'état actuel des connaissances sur l'évolution du comportement électrochimique des aciers inoxydables, en immersion dans l'eau de mer. Les dispositifs expérimentaux (matériaux et montages) et les techniques d'études adoptés dans ce travail sont exposés dans le second chapitre. Des méthodes électrochimiques (voltammétrie, coulométrie), la technique d'analyse de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS), les observations microscopiques (microscope électronique à balayage, épifluorescence) et les analyses microbiologiques ont été utilisées pour caractériser l'évolution de la réduction de l'oxygène, de la nature des oxydes de surface et de l'état du biofilm. Puisque la réaction de réduction de l'oxygène est sensible à l'état de la surface, il nous a paru essentiel d'en examiner l'évolution en fonction de divers traitements de surface des aciers inoxydables (polissage, traitements électrochimiques et chimiques) ; des corrélations entre les caractéristiques des oxydes de surface et les cinétiques de réduction de O_2 sont ainsi établies. Cette étude est l'objet du chapitre 3. L'avant dernier chapitre relate les expériences réalisées et les informations recueillies sur les mécanismes de réduction de O_2 en fonction des modifications de surface occasionnées par le contact avec l'eau de mer ; le rôle du biofilm est la préoccupation essentielle du chapitre 4. Enfin, le chapitre 5 est consacré à la détection in-situ d'un produit issu du métabolisme des micro-organismes du biofilm, pouvant expliquer le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eau de mer naturelle.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

1.1. Corrosion

Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers inoxydables constituent des matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. L'eau de mer constitue un environnement particulièrement agressif vis à vis de ces matériaux. Les principaux facteurs de la corrosion en eau de mer sont couramment classés selon leur nature :

- chimique : oxygène, salinité, pH, gaz carbonique
- physique : vitesse des courants, température, pression
- biologique : biofilm, salissures marines

De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques. Différentes formes de corrosion dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de l'environnement ont ainsi pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles¹:

A- Corrosion généralisée

B- Corrosions localisées :

- Corrosion galvanique ou bimétallique
- Corrosion par piqûres
- Corrosion intergranulaire
- Corrosion sélective
- Corrosion caverneuse
- Corrosion bactérienne

C- Corrosion liée à des effets mécaniques

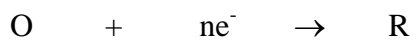
- Fissuration par corrosion sous contrainte
- Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation
- Fatigue-corrosion

Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique. Ils résultent d'un ensemble de réactions se produisant à l'interface métal-solution et mettant en jeu des électrons et des espèces chimiques. Les réactions électrochimiques simplifiées peuvent être décrites de la façon suivante :

a- Réaction anodique de dissolution du métal M



b- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte O



L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu. L'oxygène fait partie des éléments oxydants les plus abondants sur la planète et joue donc un rôle très important dans les mécanismes de corrosion des matériaux métalliques en eau de mer. La figure 1.1 représente, de façon très simplifiée, les différents processus anodique et cathodique se produisant à la surface d'un métal lors de la corrosion.

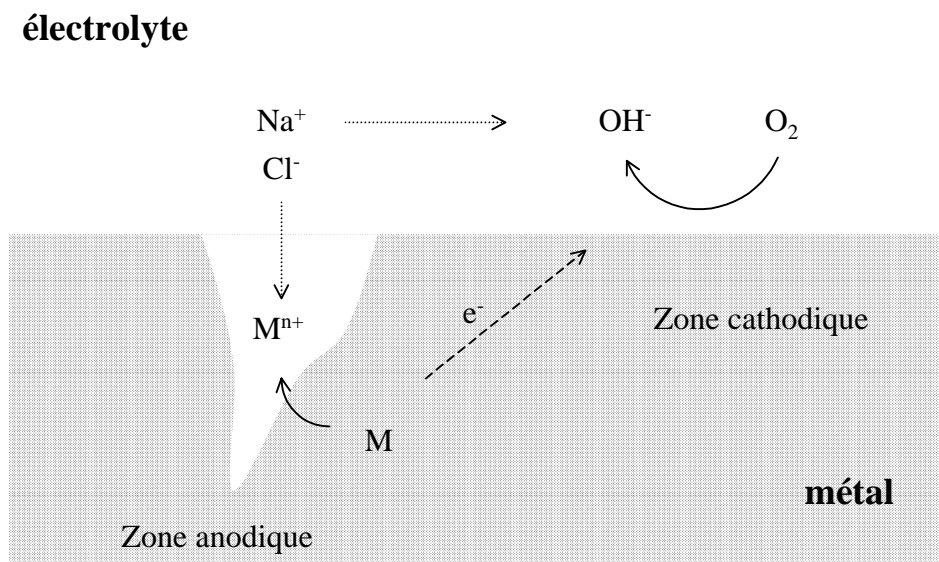


Figure 1.1: Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion

Les échanges de courant électrique à l'interface métal-électrolyte sont régis par une différence de potentiel. Pour un métal en équilibre avec une solution, le courant total est équivalent à zéro, c'est à dire que le courant cathodique, i_c et le courant anodique, i_a s'annulent ; le potentiel correspondant est dit *potentiel à courant nul* ou *potentiel d'équilibre* (Figure 1.2). La désignation *potentiel de corrosion* ou *potentiel d'abandon* est couramment employée pour définir ce potentiel mixte.

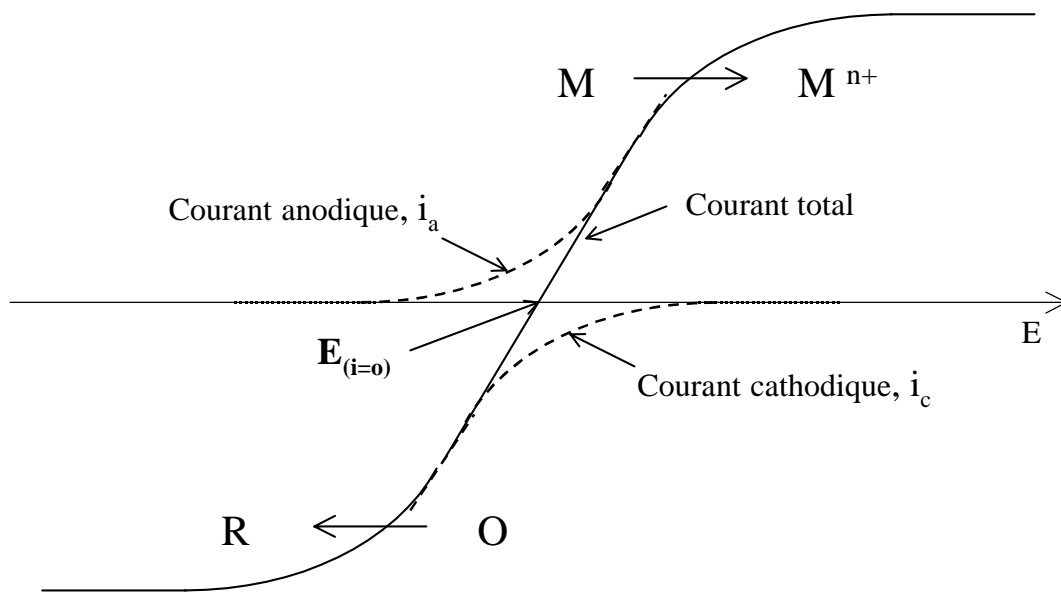


Figure 1.2: Diagramme intensité-potentiel

1.2. Les aciers inoxydables

Dans ce paragraphe, nous ne donnerons que de succinctes informations sur la structure des aciers inoxydables déjà largement décrits dans des articles scientifiques et techniques². Nous attacherons plus d'attention aux caractéristiques et propriétés des films passifs formés sur les aciers inoxydables.

1.2.1. Structure et caractéristiques

Les aciers inoxydables sont des alliages Fe-Cr et Fe-Ni-Cr contenant éventuellement des éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tels que le molybdène, le titane... Le qualificatif "inoxydable" est habituellement attribué lorsque

l'alliage présente une concentration minimale d'environ 11 à 12% de chrome. Des phases secondaires de nature inclusionnaire, formées lors de l'élaboration du métal, tels des sulfures, peuvent se retrouver dans les aciers inoxydables. Si l'on se réfère à une classification selon la composition chimique de l'alliage, les désignations d'aciers inoxydables au chrome, d'aciers inoxydables au chrome-nickel ou d'aciers inoxydables au chrome-nickel-molybdène sont employées. Cette classification est cependant un peu restrictive car l'addition d'éléments d'alliage leur confère une large variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et chimiques. L'addition de chrome, de structure cubique centrée, favorise la structure ferritique. C'est un élément dit α -gène comme le molybdène, le niobium ou le tantale. Le nickel est un élément γ -gène, de structure cubique face centrée. Il confère une structure austénitique. Le carbone, l'azote ou le manganèse ont aussi cette particularité. Les aciers inoxydables sont plus couramment classés selon leur structure micrographique. Ce type de classification a permis de mettre en évidence quatre grandes familles d'aciers inoxydables :

- *les aciers inoxydables martensitiques* : ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1%. Ils ont la particularité d'allier des caractéristiques mécaniques à une bonne résistance à la corrosion.

- *les aciers inoxydables ferritiques* : la proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers superferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures.

- *les aciers inoxydables austénitiques* : les nuances les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs en chrome et en nickel respectivement de 17 à 18 % et 8 à 14 %. L'addition de molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue dans les milieux acides et ceux générateurs de piqûres ou de corrosion cavernueuse.

- *les aciers inoxydables austéno-ferritiques* : les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses. Ces derniers sont également appelés aciers inoxydables duplex car ils présentent une structure biphasée à température ambiante.

Cette liste est non exhaustive car il existe des nuances ayant des structures de transition ou des particularités autres et pouvant s'intercaler entre ces différentes familles. Les normes relatives à la classification des aciers inoxydables sont variables d'un pays à l'autre². Les aciers inoxydables sont couramment désignés par leur noms commerciaux ou selon le système américain AISI (American Iron and Steel Institute) ou encore selon la norme UNS (Unified Numbering System).

1.2.2. Le film d'oxydes

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. L'existence de ces formes oxydées superficielles peut être prévue par des diagrammes potentiel-pH de Pourbaix³. Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité des films passifs.

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il convient donc de connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. La faible épaisseur du film passif, de 1 à 10 nm, nécessite l'emploi de techniques sensibles d'analyse de surface. Des méthodes in-situ (étude du film au contact d'une solution) et ex-situ (étude du film après l'avoir extrait de l'électrolyte) sont utilisées. Parmi les méthodes in-situ, la coulométrie permet de déterminer la quantité d'oxydes en mesurant la charge nécessaire à la réduction du film passif. La spectroscopie des photoélectrons (XPS), la spectroscopie Auger (AES), la diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) et la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) constituent les méthodes ex-situ les plus employées.

1.2.2.1. Caractéristiques du film d'oxydes

Les films superficiels sont des oxydes dont la structure et la stochiométrie dépendent à la fois du substrat métallique, des traitements de surface et des conditions de formation. D'une manière générale, ils sont composés de cations des métaux tels que le fer et le chrome, de molécules d'eau, d'anions (O^{2-} , OH^-). D'autres anions provenant de l'électrolyte (Cl^- , SO_4^{2-} , ...) peuvent également se retrouver en quantité faible dans le film passif.

Les principes de base de formation d'un film d'oxydes sont les suivants² :

- l'oxydation des constituants de l'alliage,
- le transport des ions à travers les couches déjà formées,
- les interactions avec l'électrolyte : dissolution, précipitation, adsorption d'espèces en solution.

La croissance et la stabilité des films d'oxydes sont gouvernées par la différence de potentiel entre l'alliage et la solution, donnant naissance à un champ électrique élevé à l'interface. Suivant la nature du film qui peut être du type "oxyde cristallisé" ou du type "oxyde hydraté", plusieurs modèles de formation des oxydes ont été proposés. Certains auteurs⁴ proposent une adsorption préalable de l'oxygène de l'eau sur la surface, suivie d'une dissolution des cations métalliques de l'alliage, qui échangent alors leur position avec l'oxygène. D'autres⁵ suggèrent la formation initiale d'un film constitué de molécules d'eau amorphe ou semi-organisé dans lequel les cations métalliques de l'alliage s'insèrent en fonction de leur affinité pour l'oxygène de l'eau. Une déprotonation partielle expliquerait l'évolution progressive d'une structure "métal-eau liée" H_2O-M-H_2O vers un hydroxyde $OH-M-OH$ puis un oxyde $O-M-O$. Les couches internes du film seraient ainsi enrichies en oxydes alors que les parties externes seraient constituées d'hydroxydes et de structure "eau liée". Ces modèles sont décrits par Baroux⁶ notamment. L'oxygène présent dans la couche passive proviendrait non pas de l'oxygène moléculaire dissous dans l'eau de mer, mais de l'oxygène de la molécule d'eau⁷.

De nombreuses études des films d'oxydes formés sur les aciers inoxydables ont été réalisées par l'intermédiaire de techniques électrochimiques et spectroscopiques afin de caractériser la nature du film. L'ensemble des travaux montrent que les caractéristiques des couches d'oxydes dépendent fortement des conditions de formation^{8,9} : la composition de l'alliage, la nature du milieu environnant, le pH, la température, les traitements de surface (mécanique, chimique ou électrochimique ...). Parmi les traitements cités, la passivation électrochimique demeure la plus étudiée comme le montre l'examen bibliographique ci-dessous.

➤ *Films formés par passivation électrochimique*

Structure et composition

Il apparait que les films passifs des aciers inoxydables (ferritiques ou austénitiques), sont enrichis en élément chrome¹⁰⁻¹⁵ : des teneurs de 50 à 90 % de CrIII ont été déterminées sur les films recouvrant des aciers inoxydables austénitiques. L'expression de structure "bicouche" du film passif est généralement formulée pour décrire le film. La couche interne du film directement en contact avec le métal est constituée d'un mélange d'oxydes de chrome et de fer enrichi en oxyde de chrome. La partie externe du film contient des hydroxydes mixtes de chrome et de fer. L'enrichissement en chrome peut s'expliquer par une dissolution préférentielle du fer dans la solution¹⁶⁻¹⁹ et par la faible mobilité du chrome¹⁸. Des structures plus complexes de type spinelle contenant $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sont également évoquées²⁰.

Les caractéristiques du film passif dépendent du potentiel de polarisation. Di Paola²¹ évoque l'existence d'un potentiel critique de 0,4 V/ECS : en-dessous de cette valeur, le film formé sur des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques contient essentiellement du chrome, alors qu'au-delà de ce potentiel, le fer et le chrome composent le film. L'augmentation du temps de polarisation se traduit par un enrichissement en oxyde de chrome dans la partie interne : cela a été observé notamment par Kirchheim et al.¹⁸ (alliages Fe-(0,6 à 18%)Cr passivés à des potentiels allant de 0,2 à 0,5 V/ENH pendant des durées comprises entre 10 min et 96 heures en solution H_2SO_4 0,5 M) ainsi que par Maurice et al.²² (Fe-18Cr-13Ni polarisé à 0,5 V/ENH de 20 min à 20 heures en milieu H_2SO_4 0,5 M). L'oxydation préférentielle du chrome entraînerait alors un appauvrissement en chrome dans l'alliage immédiatement sous le film²³. Thierry et al.²⁴ n'observent pas d'augmentation de la teneur en chrome dans le film passif après des polarisations de 1 et 24 heures des monocristaux Fe18Cr et Fe18Cr3Mo en milieu KOH 1M.

Le temps de passivation influence également la structure du film. En effet, selon Yang et al.¹², l'alliage Fe17Cr recouvert d'une simple couche d'oxydes mixtes de Fe et Cr mêlés d'ions hydroxyle et d'eau après 5 minutes à 0,39 V/ENH en milieu NaCl révèle une structure bicouche au bout d'une heure de polarisation.

Le pH du milieu influe aussi sur la cinétique de formation de la bicouche : en milieu acide, la bicouche est constituée dès une minute de polarisation sur un alliage Fe17Cr, alors qu'il faut une polarisation supérieure à 5 minutes en milieu neutre pour obtenir un film stratifié²⁵.

Dans les alliages austénitiques type 316L, la présence du nickel favorise la stratification du film¹⁵. Des traces d'hydroxyde de nickel ont été mises en évidence sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni après 20 minutes de polarisation à 0,5 V/ENH en milieu H_2SO_4 0,5 M²². Ramasubramanian et

al.¹⁶ notent aussi un léger enrichissement en nickel dans la partie externe du film recouvrant un alliage 316L en milieu borate pH 8,6.

Bien que la teneur en molybdène n'influe pas sur l'épaisseur du film, elle joue un rôle important dans la composition de la couche interne des oxydes riches en chrome. Le molybdène contribue à augmenter la quantité de chrome dans la partie interne du film, améliorant de ce fait la résistance à la corrosion²⁰.

En solution chlorurée, les analyses de surface ont montré que des ions Cl^- étaient présents dans la partie externe des films formés par passivation électrochimique^{10-12,25-28}.

Épaisseur

L'épaisseur des couches d'oxyde est généralement comprise entre 1 et 10 nm selon les conditions de formation. Selon Jin et Atrens⁸, l'épaisseur globale du film passif décroît lorsque la teneur en chrome dans l'alliage augmente alors que Boudin²⁹ ne remarque pas de variation importante de l'épaisseur du film sur des alliages Fe-x%Cr ($5,4 \leq x \leq 31,5$). Il a été montré que l'épaisseur du film augmente avec le potentiel de polarisation^{5,17,19,30,31}. En ce qui concerne l'influence du temps de polarisation sur l'épaisseur du film, les résultats sont variables suivant le milieu. Castle et al.³⁰ ont constaté un épaississement du film formé sur des alliages Fe17Cr en milieu H_2SO_4 0,1 M, lorsque la durée de passivation passe de 1 à 24 heures (0,75 V/ENH). Ce résultat est contesté par Yang et al.²⁵, qui n'observent pas d'augmentation de l'épaisseur totale du film avec le temps de passivation dans les mêmes conditions. De même, Thierry et al.²⁴ ont montré que l'épaisseur du film passif formé sur un monocristal Fe18Cr en milieu KOH 1M reste constante entre 1 et 24 heures de passivation. En milieu neutre, l'épaisseur du film augmente jusqu'à 1 heure de passivation et demeure inchangée ensuite (Fe17Cr, 0,39 V/ENH)¹². Les films formés en solution acide sont généralement plus fins qu'en milieu neutre. Par contre, une augmentation de leur épaisseur a été observée avec une élévation de la température³². Selon Montemor²⁰, l'accroissement de l'épaisseur touche plus particulièrement la couche externe riche en fer : son épaisseur est en effet multipliée par deux lorsque la température passe de 250 à 450°C.

➤ *Films formés après polarisation cathodique*

La composition des films de surface après une polarisation cathodique en solution n'est pas très bien connue. Ce traitement est pourtant couramment employé pour "nettoyer" les surfaces. Les expériences de Ramasubramanian et al.¹⁶ et celles de König et al.³³ notamment indiquent qu'un prétraitement cathodique permet aux oxydes formés pendant la manipulation de l'alliage (polissage, rinçage, transfert vers la cellule d'analyse...) de se réduire : ce sont essentiellement les oxydes de fer trivalent qui sont ainsi réduits, ces derniers subissant une réduction au potentiel de -0,6 V/ECS. La surface obtenue serait alors couverte d'un film d'oxydes de chrome trivalent non réductibles, alors que l'état du fer ainsi réduit n'est pas précisé. Il est cependant possible de consulter les diagrammes de Pourbaix pour prévoir thermodynamiquement l'état du fer³, en fonction des conditions de préréduction.

1.2.2.2. Conductivité du film d'oxydes

D'un point de vue électronique, la nature semi-conductrice du film passif est maintenant reconnue bien que la structure électronique exacte de ces films ne soit pas encore bien définie. Les études des propriétés électriques des films passifs (mesures de capacité)^{34,35} montrent que ceux-ci ont des propriétés conductrices différentes : l'oxyde de chrome est un semi-conducteur p alors que l'oxyde de fer est un semi-conducteur n. La conduction électrique peut donc être assurée aussi bien par des "trous" que par des électrons.

Concernant les propriétés de conductivité ionique du film, peu de données précises existent. La conductivité ionique est très faible car la partie interne, riche en oxyde de chrome, constitue une barrière à la diffusion. Selon Boudin²⁹, la vitesse de diffusion des cations métalliques, essentiellement le fer, à travers une couche riche en oxydes de chrome est d'autant plus importante que l'épaisseur du film d'oxydes est faible (teneur en chrome < 15%).

1.3. L'oxygène et sa réduction sur les aciers

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe 1.1, l'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages du fer en milieu aéré. Nous rappellerons donc tout d'abord les caractéristiques de la molécule d'oxygène ainsi que les mécanismes de sa réduction tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique ; nous résumerons les résultats obtenus par les auteurs ayant étudié la réduction de l'oxygène sur le fer et les aciers inoxydables.

1.3.1. L'oxygène dans l'eau de mer

Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants³⁶ : échanges à l'interface air-océan, diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau, utilisation dans les phénomènes de photo-oxydation, les réactions d'oxydation chimique, les mécanismes de respiration et de nitrification par les organismes aquatiques, la production par la photosynthèse. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

1.3.2. La réduction de l'oxygène : généralités

1.3.2.1. Structure électronique de l'oxygène

La molécule d'oxygène est relativement stable. A l'état fondamental, les seize électrons de l'oxygène sont distribués dans les orbitales moléculaires de la façon suivante : $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^2$. La distribution orbitale de la molécule fait apparaître 6 orbitales de valences avec deux électrons célibataires dans les orbitales antiliantes. Ces deux électrons étant de spins non appariés, la molécule est paramagnétique et dans un état triplet. L'état triplet de la molécule est responsable de la faible réactivité de l'oxygène moléculaire sur la majorité des substrats qui eux sont à l'état singulet. La molécule peut ainsi

accepter 1, 2 voire 4 électrons dans ses orbitales antiliantes pour former respectivement l'ion superoxyde (O_2^-), l'ion peroxyde (O_2^{2-}) et l'espèce O^{2-} . Les liaisons oxygène-oxygène se trouvent alors affaiblies dans ces différentes espèces : 1,21 Å, 1,34 Å et 1,49 Å respectivement dans l'oxygène moléculaire, l'ion superoxyde et l'ion peroxyde. Par ailleurs, la liaison O-O est une liaison forte (enthalpie de formation = -498,7 kJ mole⁻¹), donc difficile à rompre ce qui explique les difficultés quant à la réduction de l'oxygène dans cette configuration.

1.3.2.2. Thermodynamique et cinétique de la réduction de l'oxygène

La réduction de l'oxygène est une réaction thermodynamiquement favorable, mais très lente voire de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant la nature du matériau d'électrode³⁷.

1. Réduction directe à 4 électrons

a- en milieu alcalin



b- en milieu acide



2. Réduction à 2 électrons

a- en milieu alcalin



b- en milieu acide

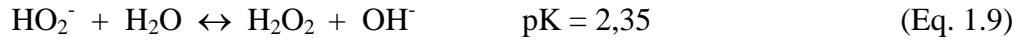


En outre, les espèces H_2O_2 et HO_2^- sont susceptibles de se dismuter :



Les potentiels notés ont pour référence le potentiel standard du couple H^+/H_2 .

Précisons que l'équilibre acido-basique du couple (H_2O_2/HO_2^-) est gouverné par l'équation suivante :



Au cours des processus de réduction décrits précédemment, des espèces adsorbées, telles que des radicaux superoxide [$(O_2^-)_{ads}$, $(HO_2^-)_{ads}$] et des peroxydes [$(O_2H^-)_{ads}$, $(O_2H_2)_{ads}$], peuvent être impliquées.

Selon Yeager³⁷, le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. On compte donc des matériaux sur lesquelles la réduction complète en eau se produit avec la formation d'un intermédiaire peroxyde d'hydrogène (graphite, or, mercure...). Le mécanisme est dit en série par opposition au mécanisme parallèle qui implique une réduction à quatre et deux électrons. Le platine notamment catalyse la réduction directe de l'oxygène selon le processus à 4 électrons.

Après l'exposé des différents processus possibles de réduction de l'oxygène, nous pouvons maintenant nous intéresser plus particulièrement à l'état actuel des connaissances concernant la réduction de O_2 sur le fer et ses alliages.

1.3.3. Réduction de l'oxygène sur le fer et les aciers inoxydables

1.3.3.1. Réduction de l'oxygène sur le fer

L'état de surface constitue un élément déterminant dans les mécanismes de réduction de O_2 . Aussi, nous distinguerons le fer "passif" ou "oxydé" et le fer "nu". Il est en effet difficile d'obtenir un état de surface stable sur le fer. De multiples changements sont susceptibles de se produire au niveau de la surface : ils peuvent résulter d'interactions entre des produits de la réaction de réduction de O_2 (OH^- ou H_2O_2) et le métal ou encore des produits de corrosion (Fe^{2+}) en solutions neutres ou alcalines, des couches contenant des espèces Fe(II) et Fe(III), dont la cohésion est assurée par des liaisons hydroxo et oxo³⁸. La nature exacte de ces couches demeure cependant méconnue. En fonction des propriétés de ces couches superficielles, ces dernières seraient susceptibles de jouer le rôle de barrière de contact entre l'oxygène et le métal. Mais, ces couches pourraient aussi être des sites privilégiés pour la réduction de O_2 ou de H_2O_2 . Les différentes études menées jusqu'à présent montrent que la réduction de O_2 sur le fer a lieu à des potentiels où une réduction partielle des oxydes de surface est observée^{39,40}. Il faut également préciser que la proportion Fe(II)/Fe(III) dans le film, dépend du potentiel de l'électrode.

Selon Delahay⁴¹, la réduction de O_2 sur le fer en solution phosphate à pH 6, fait apparaître un nombre apparent d'électrons variant de 2,4 au potentiel de -0,2 V/ENH à 4 pour des potentiels inférieurs à -0,6 V/ENH. Ces résultats indiquent une production de peroxyde d'hydrogène dont la quantité décroît lorsque le potentiel diminue. Cette dépendance du nombre d'électrons avec le potentiel de l'électrode a aussi été observée par Jovancicevic et Bockris⁴². Un transfert à 2 électrons a lieu sur le fer passivé en milieu borate (pH 8,4), c'est à dire que le produit final de la réaction est le peroxyde d'hydrogène. Les auteurs soulignent l'importance de la chimisorption de l'oxygène sur la surface ($O_2 \rightarrow O_{2ads}$) considérée comme une étape déterminante pour la réduction de O_2 sur des surface catalytiques⁴³. Sur une surface de fer nu, le mécanisme à 4 électrons est prédominant ; on observe cependant la production d'une faible quantité de H_2O_2 ; ceci a été notamment mis en évidence par la technique de l'électrode tournante à disque et à anneau (ETDA)⁴². Dans ce cas, l'étape déterminante serait la formation préalable d'ion superoxyde O_2^- suivi d'étapes chimique ou électrochimique permettant une rupture de la liaison O-O. Des résultats quelque peu différents ont été formulés par Zecevic et al.⁴⁴. D'après la technique de l'ETDA en milieu borate pH 9,8, la réduction de O_2 sur une surface de fer oxydée (30 min à 0V/SCE) se fait selon un mécanisme en série avec production d'un intermédiaire

H_2O_2 . Ce peroxyde ne subit pas de décomposition catalytique. Sur surface pré-réduite (30 min à -1V/SCE), il leur a été difficile de distinguer un mécanisme parallèle d'un mécanisme en série, car les résultats sont peu reproductibles et très peu de H_2O_2 est détecté à l'anode (moins de 0,5% du courant de réduction). Ces mêmes auteurs ont remarqué que les cinétiques de réduction de O_2 étaient plus rapides sur les surfaces peu oxydées ou pré-réduites (constante de vitesse = -0,157 V/déc) que sur les surfaces oxydées (constante de vitesse = -0,110 à -0,130 V/déc). Gojkovic et al.⁴⁵ ont proposé deux modèles réactionnels pour la réduction de O_2 sur du fer passivé en milieu borate ($7,4 < \text{pH} < 13,8$). Ces modèles reposent tous deux sur le fait que l'adsorption de O_2 sur les sites $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}$ est l'étape déterminante de la réaction. Selon le premier modèle, le centre actif permettant l'adsorption de O_2 est l'ion $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}$ du film d'oxydes. $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}$ est en effet capable de coordonner O_2 par des liaisons de type donneur-accepteur établies par transfert partiel ou complet d'électrons de Fe(II) à O_2 . $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}$ est alors transformé en $\text{Fe(III)}_{\text{ox}}$ alors que O_2 laisse place à O_2^- . Un complexe de type $\text{Fe(III)}_{\text{ox}}(\text{OH}_2)\dots\text{O}_2^-$ est alors constitué⁴⁶. Le second modèle suppose une adsorption de O_2 via O_2^- sur le film d'oxydes composé d'espèces $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}(\text{OH})_2$, aboutissant cette fois à un complexe $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}(\text{OH}_2)\dots\text{O}_2^-$. L'adsorption directe de O_2 sur $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}$ serait peu probable pour des raisons d'encombrement stérique : la surface est supposée couverte de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles provenant de l'électrolyte, gênant alors l'accès de O_2 aux sites $\text{Fe(II)}_{\text{ox}}$. Wroblowa et Qaderi⁴⁷ ont étudié la réduction de O_2 sur acier en milieu NaOH 1 M au moyen d'une ETDA. Leurs travaux révèlent un mécanisme en deux étapes caractérisées par des courants limites à deux et quatre électrons bien définis.

Selon Gojkovic et al.⁴⁵, la température de formation d'un film passif sur le fer en milieu basique (NaOH) ne semble pas avoir d'influence sur la réduction de O_2 , bien que les propriétés électrocatalytiques des films passifs soient rapidement rétablies lorsque la température est modifiée.

L'atmosphère (azote ou oxygène) pendant le traitement de passivation (30 minutes à 0V/SCE) du fer ne semble pas non plus avoir de répercussion significative sur la réduction de O_2 selon Zecevic et al.⁴⁸.

Quelques études sur la réduction de O_2 sur des oxydes de fer définis tels que la magnétite Fe_3O_4 ou FeOOH montrent qu'un mécanisme à deux électrons prédomine sur FeOOH alors que pour la magnétite le nombre d'électrons est proche de 4⁴⁹. Selon une étude de la réduction de O_2 sur des couches de rouille $\gamma\text{-FeOOH}$, Stratmann et al.⁴⁰ ont conclu que l'oxygène était réduit à l'intérieur de l'oxyde, riche en FeII et non pas à la surface du métal. Ils relèvent aussi l'importance des sites FeII vis à vis de la cinétique de réduction de O_2 déjà constatée lors d'une précédente étude⁵⁰. Etant donné que de très faibles quantités de H_2O_2 ont pu être détectées par la

technique du disque-anneau, soit la réduction de O_2 suit un mécanisme majoritairement à 4 électrons soit le peroxyde produit subit une décomposition rapide dans l'oxyde.

Comme le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire de la réaction de réduction de O_2 sur le fer, la réduction de ce composé fait l'objet de quelques études décrites dans le paragraphe suivant.

Zecevic et al.⁵¹ ont constaté que la réduction de H_2O_2 était plus rapide sur des surfaces peu oxydées ou préréduites que sur des surfaces préoxydées. Par ailleurs, la réduction de H_2O_2 dépend du pH de la solution en raison de l'équilibre acido-basique du couple H_2O_2/OH_2^- (équation 1.9) d'une part et des propriétés des films passifs avec le pH d'autre part. Comme pour l'oxygène, les mécanismes précis de réduction de H_2O_2 sur le fer sont difficiles à établir car des interactions spécifiques entre H_2O_2 et le film passif sont susceptibles de se produire, rendant l'étape déterminante de la réaction dépendante du potentiel. Les mécanismes réactionnels impliqueraient alors une coordination préalable de H_2O_2 avec un centre FeIII précédant une réduction de l'espèce adsorbée ou un mécanisme de type ECE⁵². Par ailleurs, la vitesse de décomposition de H_2O_2 sur le fer passivé en milieu alcalin est très lente ($1,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Zecevic et al.⁵¹ ont présumé la formation d'un film non conducteur formé par réaction de FeII avec H_2O_2 . Ce film serait responsable de la baisse de l'activité électrocatalytique du fer pour la réduction de O_2 et de H_2O_2 .

Les processus de réduction de O_2 sur le fer sont donc complexes puisqu'ils semblent dépendre de l'état du film d'oxydes et notamment du rapport Fe(II)/Fe(III).

1.3.3.2. Réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables

Les études se rapportant à la réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables sont peu nombreuses. Babic et Metikos-Hukovic⁵³ ont montré qu'en solution NaCl 0,5 M (pH 4 à 10), la réduction de O_2 sur acier inoxydable 304 préréduit (10 minutes à -1,1 V/SCE) est sous contrôle mixte activation-diffusion et suit un processus à 4 électrons. Des plateaux de diffusion bien définis caractérisés par un potentiel de demi-vague d'environ -0,45 V/ECS ont été obtenus au moyen d'une électrode à disque tournant quel que soit le pH. Gojkovic et ses collaborateurs⁵⁴ se sont intéressés au mécanisme de réduction de O_2 sur un acier inoxydable (Fe-22,5Cr-7,8Ni-2,3Mo) passivé en solution neutre et alcaline : milieux borate ($7,4 < \text{pH} < 9,8$), NaOH (0,01 à 1 M) et NaCl 0,5 M. Le traitement de Koutecky-Levich a permis de calculer un nombre d'électrons de 2,9 et 3,5 respectivement en solution NaOH et NaCl. Ces derniers ont également remarqué que

les cinétiques de réduction sur le fer et sur cet alliage étaient très semblables. Ces résultats entrent en contradiction avec les conclusions de Okuyama et Haruyama⁵⁵ qui observent bien un courant limite dépendant du pH mais indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode pour des alliages Fe-18Cr passivé (15 min à 0,5 V/ECS en solution borate tamponnée à pH 8,39). Ils ont également constaté que le courant limite était proportionnel à la pression partielle de O₂ suggérant un contrôle de la vitesse de la réaction par une éventuelle réaction chimique. Les observations témoignent de l'importance des propriétés électroniques des films d'oxydes indiquant que dans la zone de potentiel où l'oxygène se réduit, une part du film serait réduit (Fe₂O₃) mais un film composé de Fe₃O₄ et de Cr₂O₃ ne subirait pas de réduction. Muralidharan et ses collaborateurs⁵⁶ ont étudié la réduction de O₂ sur un acier inoxydable AISI 316 pré-réduit 5 minutes à -1 V/ECS dans différents milieux aérés : chlorure de sodium, sulfate de sodium, citrate de sodium et tartrate de sodium. Ils ont remarqué dans tous les cas, une augmentation du courant limite de diffusion avec la vitesse de rotation de l'électrode. Ce courant de réduction (à vitesse égale) est toujours supérieur en milieu chlorure de sodium. Ils suggèrent une adsorption des ions chlorures sur la surface de l'alliage, activant ainsi la surface pour la réduction de O₂.

1.4. Comportement des aciers inoxydables en eau de mer : effet du biofilm

Tout matériau immergé dans l'eau de mer naturelle, se recouvre d'un voile biologique appelé biofilm. Dans le cas des aciers inoxydables, simultanément au développement bactérien se produit une modification du comportement électrochimique, indiquant une évolution probable des propriétés de la surface lors d'un contact prolongé avec l'eau de mer.

L'objectif de ce paragraphe est de présenter dans un premier temps ce qui est connu au sujet du biofilm, sa formation et ses caractéristiques. Puis, nous établirons un état des connaissances concernant l'influence du biofilm sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables immergés en eau de mer.

1.4.1. Le biofilm et l'eau de mer

En milieu aquatique, des cellules microbiennes adhèrent aux surfaces, croissent et se reproduisent ; c'est la phase initiale de formation d'un biofilm. Pour survivre et se protéger des agressions extérieures, les bactéries produisent des exopolysaccharides (EPS). Ce réseau polymérique, emprisonnant les micro-organismes, des matières particulaires, des débris a donné naissance au concept du *biofilm*. Des études bibliographiques complètes sur le biofilm ont été présentées dans les travaux de L'Hostis⁵⁷ et de Benzoudid-Rollet⁵⁸. Puisqu'elles sont à l'origine du biofilm, nous avons tenu à rappeler quelques notions élémentaires sur les différentes catégories de bactéries

1.4.1.1. Les bactéries

Toutes les bactéries font partie des procaryotes, terme désignant les organismes possédant une structure cellulaire simple où le matériel génétique est diffus dans toute la cellule. Chez les eucaryotes (levures, champignons, plantes, animaux...), le matériel génétique est inclus dans un noyau cellulaire délimité par une membrane plasmique. La nature des cellules bactériennes est variée car elle dépend de l'environnement. Il est possible d'effectuer des classifications en fonction de différents paramètres⁵⁹ liés à la forme et au métabolisme des organismes :

- Les bactéries sont couramment caractérisées par leur morphologie. D'une taille moyenne d'un micromètre, les bactéries sont sphériques ou coccoïdes (coques) ou encore en forme de bâtonnets (bacilles). Les espèces coccoïdes peuvent se regrouper par paire ou former des amas, des chaînes. Les bacilles forment des chaînettes.

- Pour synthétiser leur propre matière, les bactéries ont besoin d'énergie. Cette énergie, véhiculée sous la forme d'adénosine triphosphate (ATP) provient d'une suite de réactions d'oxydo-réduction catalysées par des enzymes. Le métabolisme repose généralement sur la dégradation du carbone : elles sont dites autotrophes si le carbone est d'origine minérale (CO₂), et hétérotrophes lorsqu'il est de nature organique. Si les bactéries utilisent aussi la lumière dans leur métabolisme, elles font partie des phototrophes, alors qu'elles sont dites chimiotrophes quand l'énergie est issue d'une réaction chimique.

- L'oxygène est un paramètre important : des bactéries aérobies ne se multiplient qu'en présence de O₂ ; les bactéries n'utilisant pas d'oxygène dans leur métabolisme sont dites anaérobies strictes et elles sont anaérobies facultatives quand elles se développent aussi bien en milieu oxygéné que dépourvu de O₂.

- Selon la température du milieu se multiplient les bactéries psychrophiles (0 à 20°C), mésophiles (20 à 50 °C) ou thermophiles (> 50 °C).

- La majorité des colonies bactériennes répertoriées sont neutrophiles, c'est à dire qu'elles vivent dans des milieux proches de la neutralité (pH : 6 à 8). Elles sont acidophiles et alcalophiles lorsqu'elles se développent respectivement dans des milieux acides ou basiques.

1.4.1.2. Formation du biofilm

Les différentes étapes de la formation d'un biofilm à la surface d'un matériau immergé en eau de mer ont été mises en évidence dans divers travaux⁶⁰⁻⁶³.

➤ La phase initiale concerne les premières minutes d'exposition : c'est l'adsorption de macro-molécules organiques (exopolymères, protéines, glycoprotéines, acides humiques...) et/ou de particules inorganiques présentes dans le milieu ou produites par des micro-organismes. Le film primaire ainsi constitué est essentiel, car les propriétés de surface (tension de surface, énergie de surface⁶², mouillabilité) qui le caractérisent, conditionnent l'adhésion ultérieure des bactéries.

➤ La colonisation de la surface par les bactéries, après quelques heures d'exposition, se produit en deux étapes^{64,65} : une adhésion réversible est tout d'abord observée, régie par des interactions faibles entre le support et les bactéries ; l'accrochage deviendrait irréversible à partir du moment où les bactéries fixées sécrètent des polymères extracellulaires, qui assurent la cohésion du biofilm.

➤ Si les conditions physico-chimiques à l'interface métal-solution sont favorables, la croissance et la multiplication des bactéries colonisatrices, sous la forme de micro-colonies, se poursuit pour atteindre un état stationnaire, rythmé par des étapes de détachement et de nouvelles adhésions assurant ainsi l'évolution de différentes populations bactériennes au sein d'un biofilm mature. A cela, il faut ajouter la présence de micro-algues⁵⁹, lorsque le milieu est éclairé.

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

- La température de l'eau de mer joue un rôle certain dans la formation d'un biofilm puisqu'elle intervient dans la vitesse de croissance bactérienne, les cinétiques des réactions chimiques et enzymatiques, la concentration en oxygène dans l'eau de mer.

- Le pH intervient dans les mécanismes d'adsorption des bactéries puisqu'il semble modifier les double-couches électrostatiques du support et des bactéries^{66,67}.

- Pour se développer, les bactéries ont besoin de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène, éléments à la base de la vie de la plupart des organismes vivants. Les matières organiques dissoutes dans l'eau de mer (acides organiques, acides aminés, oses, polysaccharides...) constituent donc une source nutritive essentielle. Ces substances jouent également un rôle important dans la formation du film primaire.

- La composition chimique du support, et notamment sa toxicité, influence la vitesse de colonisation des bactéries et leur morphologie⁶⁸. L'adhésion des micro-organismes est favorisée par les irrégularités présentes à la surface des métaux immergés⁶⁹ : les joints de grains dans les films d'oxydes recouvrant les aciers inoxydables présentent une énergie de surface élevée améliorant l'attachement et le développement des bactéries.

- Les conditions hydrodynamiques sont importantes puisqu'elles déterminent non seulement les caractéristiques du transfert de matière (nutriments, bactéries...) vers le biofilm, mais également les forces de cisaillement⁷⁰, influençant de ce fait l'épaisseur et la morphologie du biofilm. Selon Lewandowski et Walser⁷¹, l'épaisseur du biofilm est maximale dans des conditions hydrodynamiques transitoires, c'est à dire intermédiaires entre les régimes laminaire et turbulent. Lorsque l'écoulement est faible, la vitesse de colonisation de la surface est rapide et un état stationnaire est très vite atteint, l'apport de nutriments étant limité. Au contraire, si le flux est important, le transfert de matière n'est plus limitant et la croissance des micro-organismes est très rapide, bien que l'attachement initial des cellules sur les surfaces soit rendu plus difficile. Lorsque les forces de cisaillement sont élevées, le biofilm est plus fin et plus dense⁷².

1.4.1.3. Propriétés physico-chimiques du biofilm

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

➤ *Morphologie du biofilm*

Les études récentes, basées sur l'emploi de techniques microscopiques (Microscope Electronique à Balayage MEB, Microscope Electronique à Transmission MET, Microscope Laser à Balayage Confocal MLBC, Microscope à Force Atomique MFA) montrent que les biofilms n'ont pas une structure plane et régulière où les cellules seraient réparties de façon homogène, comme il était couramment écrit. Au contraire, les biofilms adoptent des structures complexes constituées de cellules et d'amas de bactéries (micro-colonies), répartis aléatoirement dans un réseau de polymères fortement hydratés décrivant des pores ou des canaux⁷³⁻⁷⁷. Costerton⁷⁸ a d'ailleurs proposé un modèle pour décrire le biofilm.

L'épaisseur d'un biofilm est très variable puisque la structure d'un biofilm est elle-même non uniforme. Selon Characklis⁷², un biofilm peut s'étendre de quelques micromètres à plusieurs centimètres suivant le milieu de croissance, la nature des bactéries, le support, l'âge... Des épaisseurs de 30 à 70 μm ont été mesurées par microscopie sur des échantillons de platine immergés entre 2 et 24 mois en eau de mer (Baie de Delaware, USA)⁷⁹. Les films microbiens développés sur des supports en or après 10 jours en eau de mer circulante (Brest) atteignent des épaisseurs de 4 à 8 μm , comme l'ont montré des techniques électrochimiques et des observations au MLBC⁵⁷.

➤ *Composition du biofilm*

Un biofilm est composé principalement de cellules bactériennes et de polysaccharides extracellulaires⁸⁰ ; sa particularité est d'être fortement hydraté puisque la teneur en eau atteint 80 à 95 %. Les exopolysaccharides sont majoritairement composés de sucres courants comme le glucose, le galactose, le mannose, le rhamnose ou encore de l'acide glucuronique^{80,81}. Selon la nature des cellules excréant les EPS, de l'acide uronique, des hexoamines ou des protéines sont également décelés. La nature des bactéries fixées et leur densité peuvent être très diverses. Selon

Fera⁸², les formes sphériques (coques) et en bâtonnets (bacilles) constituent les premiers types bactériens à se fixer ; ensuite se développent des formes filamenteuses pédonculées.

Lorsque le biofilm s'est développé à la lumière, on y détecte aussi des micro-algues, essentiellement sous la forme de diatomées^{59,83-85}. La présence d'algues microscopiques implique une activité photosynthétique et donc une production d'oxygène.

Un biofilm ainsi constitué peut délimiter des zones où les conditions chimiques à l'interface métal-biofilm sont différentes de celles observées dans le milieu environnant. L'activité métabolique des micro-organismes modifie en effet la composition chimique au voisinage de la surface. Grâce notamment à l'utilisation de micro-électrodes^{77,86-88}, introduites dans le biofilm, des informations ont été recueillies sur les teneurs en oxygène dissous, en protons, en cations métalliques...

Les concentrations en oxygène dissous peuvent être très variables dans le biofilm : des zones anoxiques sont observées à côté de régions aérées^{77,87}. L'hétérogénéité morphologique du biofilm (pores et amas) liée à la complexité du métabolisme des micro-organismes explique ces résultats : l'oxygène est susceptible d'être consommée par les bactéries (aérobies), ce qui entraîne un appauvrissement local en O₂ ; parallèlement, la présence de microalgues (biofilm formé en zone éclairée) assure une production de O₂ via la photosynthèse. On admet généralement que la concentration en O₂ dans les pores est la même que dans la solution.

Des modifications locales du pH sont susceptibles de se produire puisque des acides sont produits lors du métabolisme de certaines bactéries : c'est le cas des bactéries sulfo-oxydantes qui excrètent de l'acide sulfurique⁸⁹. Dans l'ensemble, les résultats obtenus en eau de mer naturelle sont très variables : certains auteurs observent des zones du biofilm où le pH est acide⁹⁰ alors que d'autres ne notent pas de différences avec le pH de l'eau de mer⁸⁵. Selon Little et al.⁹¹, il existerait dans les biofilms développés en l'absence de lumière, des régions plutôt acides et d'autres à caractère basique.

Les biofilms seraient également susceptibles de contenir du peroxyde d'hydrogène issu du métabolisme des micro-organismes^{87,92,93}. Il est en effet connu que certains organismes marins produisent du H₂O₂ à partir de l'oxygène dissous. Des biologistes s'intéressant aux marées rouges toxiques ont montré que certains phytoplanctons, type *Chattonella Marina*, forment du H₂O₂ ainsi que l'ion superoxyde^{94,95}. Oda et al.⁹⁵ ont mentionné que ces espèces

possèdent des compartiments pouvant accumuler H₂O₂. Selon Palenik et Morel⁹⁶, H₂O₂ provient de la dégradation d'amines primaires sous l'action d'amine oxydases des phytoplanctons marins. La respiration cellulaire de bactéries marines aérobies telles que la *Pseudomonas nautica* 617, engendre une production de H₂O₂ par l'intermédiaire d'une oxydase⁹⁷.

Les polysaccharides sont connus pour leurs propriétés complexantes vis à vis des métaux (zinc, cuivre, fer...). La chélation de ces derniers est susceptible de se faire via une interaction entre les charges négatives des polymères et les charges positives des cations métalliques présents dans le milieu^{98,99}. Des éléments tels que Cu, Mg, Ca, Pb, Fe, Zn, Ni, Cd et Cr, sous leurs formes ioniques, peuvent être fixés par les EPS^{100,101}. Ainsi, de faibles concentrations en manganèse et en fer (25 µM) ont été détectées par des méthodes voltammétriques à une microélectrode Hg-Au introduite dans un biofilm marin (20 à 400 µm d'épaisseur) développé sur une plaque en platine⁸⁷. Ces dépôts de manganèse et de fer avaient également été identifiés au MEB-EDAX⁷⁹. Cependant, les teneurs en métaux contenus dans un biofilm dépendent de sa nature ce qui explique là encore l'hétérogénéité des résultats. Le biofilm apparaît également enrichi en sulfure, potassium ou encore calcium⁹¹.

➤ **Transport de matière dans le biofilm**

Parce que le biofilm a une structure polymérique plus ou moins dense, on lui attribue souvent un rôle de barrière de diffusion aux transports de matière par diffusion (nutriments, cellules, oxygène....etc). Il est cependant très difficile de modéliser des profils de concentration types dans le biofilm car les paramètres à prendre en compte sont multiples (diffusion moléculaire, vitesse de consommation par les micro-organismes...etc). Les travaux récents de Xu et al.⁸⁷ ont montré que la distribution des espèces chimiques dans le film microbien n'est pas uniforme, ce qui confirme l'hétérogénéité des biofilms (clusters microbiens, pores interstitiels...). Le flux de matière dans le biofilm est commandé par la géométrie et l'orientation des pores¹⁰². Les valeurs des coefficients de diffusion répertoriées dans la littérature sont souvent très différentes selon les auteurs, probablement parce que les biofilms examinés n'étaient pas les mêmes (nature, âge, épaisseur, densité, structure...)¹⁰³ ou/et parce que la méthode expérimentale permettant le calcul est différente. Pour l'oxygène, les coefficients de diffusion dans un biofilm représentent 40 à 100% de leurs valeurs dans l'eau¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Plus récemment, De Beer et al.⁷⁶ et L'Hostis⁵⁷ ont montré que les coefficients de diffusion dans les biofilms ne sont pas très différents de ceux mesurés dans le milieu environnant. Ce résultat n'est pas surprenant si on considère que le biofilm est constitué de 80 à 95 % d'eau et qu'il comporte des pores dans

lesquels l'eau circule librement. Selon Mattila et al¹⁰⁷, le recouvrement partiel de la surface par le biofilm rend l'oxygène directement accessible à la surface.

Du fait de la nature polymérique du biofilm, on lui attribue aussi des propriétés viscoélastiques^{80,108}.

Le biofilm est donc non uniforme, fortement hydraté, constitué d'amas bactériens, de micro-algues, de polymères extracellulaires et de pores. Ses propriétés sont liées au pouvoir chélatant des EPS, à l'activité métabolique des micro-organismes vivant dans le biofilm et créant une interface métal-biofilm où les conditions chimiques sont différentes du reste de la solution. Ce dernier point nous amène à nous interroger sur les conséquences de la présence d'un biofilm marin sur l'évolution du métal. C'est ce qui est abordé dans le paragraphe suivant.

1.4.2. Comportement des aciers inoxydables en eau de mer

1.4.2.1. Corrosion des aciers inoxydables en eau de mer

Les aciers inoxydables exposés à l'eau de mer naturelle sont sujets à de la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse ou la corrosion sous contrainte ou encore la corrosion bactérienne, également appelée corrosion influencée par les micro-organismes (CIM). Ces formes de corrosion sont largement décrites dans les publications scientifiques^{2,109,110}. Le choix d'un acier inoxydable devant être immergé en eau de mer est donc important ; cela nécessite une bonne connaissance des propriétés du matériaux à l'égard de la corrosion dans le milieu d'exposition. A cet effet, il existe des recommandations et des tests spécifiques permettant de prévoir la tenue de l'alliage à la corrosion^{111,112}.

➤ *Corrosion par piqûres*

C'est une forme de corrosion insidieuse et très destructrice où des vitesses de corrosion très élevées peuvent conduire à la perforation des structures. La corrosion par piqûres résulte

d'une rupture locale de la couche d'oxydes, amorcée par des ions Cl^- . Plusieurs mécanismes de piqûres ont été proposés²⁸. L'amorçage dépend de la stabilité du film d'oxydes, de l'épaisseur du film, de la composition de l'alliage, de l'agressivité du milieu... La propagation de la piqûre s'effectue à partir de la rupture locale du film, où le métal actif est exposé au milieu environnant. Expérimentalement, la détermination du potentiel de piqûres est délicate car la dispersion des résultats est importante. C'est pourquoi, l'approche statistique est préconisée¹¹³⁻¹¹⁶. Il a été démontré que le potentiel de piqûres augmente avec le temps d'immersion en eau de mer¹¹⁷. Les alliages 304L ou 316L sont très sensibles à la corrosion par piqûres

➤ *Corrosion caverneuse ou par crevasses*

Ce type de corrosion est spécifique des zones confinées à la jonction de deux structures, sous un joint ou un dépôt... ; les échanges convectifs avec la solution y sont réduits, ce qui limite localement la concentration en oxygène dissous et favorise la diminution du pH ; celui-ci atteint alors une valeur critique (pH de dépassivation) en dessous de laquelle le film n'est pas stable. Le métal se dissout à l'état actif entraînant une accumulation de cations métalliques neutralisés par la pénétration des ions chlorures. Un couplage galvanique s'établit alors : la caverne est le siège de la réaction anodique (oxydation du métal) alors que le reste de la surface constitue le siège de la réaction cathodique (réduction de l'oxygène)⁶. Selon plusieurs études¹¹⁸⁻¹²⁰, les biofilms marins augmentent la vitesse de propagation de la corrosion par crevasse sur des alliages peu résistants (316L, 904L...). La résistance des aciers inoxydables à la corrosion par crevasse a été étudiée notamment lors du projet européen " Marine Science and Technology" MAST II¹²¹ : l'alliage 316L est très sensible à cette forme de corrosion alors que les aciers inoxydables alliés (austénitiques et duplex austénitiques-ferritiques) sont plus résistants.

➤ *Corrosion sous contrainte*

L'action conjuguée de contraintes mécaniques et d'un milieu agressif conduit à l'apparition de fissures, qui peuvent avoir un caractère intergranulaire, transgranulaire ou mixte. En milieu chloruré, la corrosion sous contrainte peut apparaître sous la forme de piqûres ; elle survient lorsque le potentiel du métal atteint une valeur critique confondue avec le potentiel de piqûre.

➤ *Corrosion influencée par les micro-organismes (CIM)*

De tous les micro-organismes pouvant provoquer la corrosion, les plus répandus sont les bactéries anaérobies réductrices des sulfates ou des thiosulfates. Celles-ci se développent en milieu désaéré ou sous des dépôts, dans les vases. Une large description des cas de corrosion attribués à la CIM sur différents matériaux, et surtout sur les aciers inoxydables, est disponible dans la littérature spécialisée¹²²⁻¹²³. Différents mécanismes sont proposés pour expliquer les processus intervenant dans la CIM : formation de cellules de concentration (oxygène, pH, cations métalliques), production de métabolites agressifs par les micro-organismes (acides organiques ou inorganiques). Mais, les mécanismes ne sont pas complètement connus.

1.4.2.2. Evolution du potentiel de corrosion

Dans cette partie, nous emploierons indifféremment les termes de potentiel de corrosion ou de potentiel d'abandon. Déjà défini dans le paragraphe 1.1, ce potentiel caractérise un métal en équilibre avec un milieu donné. Le potentiel est mesuré entre une électrode de travail (matériau en acier inoxydable) et une électrode de référence au calomel saturée (ECS), dans un milieu donné (eau de mer). C'est une grandeur qui est très utilisée en milieu marin pour suivre l'évolution des matériaux métalliques tels que les aciers inoxydables et pour évaluer les risques de corrosion^{1,109,123}. Les études relatives à l'évolution du potentiel d'abandon des aciers inoxydables en eau de mer naturelle sont nombreuses.

Il est maintenant admis qu'une augmentation du potentiel d'abandon des aciers inoxydables se produit lorsque ceux-ci sont immergés en eau de mer naturelle circulante. Les travaux du programme européen MAST II^{124,125}, réalisés en collaboration avec des laboratoires ouverts sur différentes mers, ont en effet clairement démontré que l'élévation du potentiel d'abandon est indépendante de la situation géographique, de la saison, de la composition et de la microstructure de l'alliage. Le potentiel atteint est de l'ordre de 0,3 à 0,4 V/ECS après 30 jours d'immersion. Cette étude confirme les observations de Mollica et Trevis¹²⁶ qui ont été les premiers à relier l'élévation du potentiel d'abandon et établissement d'un biofilm. Par la suite, l'augmentation du potentiel d'abandon d'échantillons en acier inoxydable a été relatée dans de nombreux travaux, quelle que soit la composition de l'alliage exposé^{117,127-134}. Il a été constaté que le temps précédant l'augmentation du potentiel (temps d'incubation) et la vitesse

d'augmentation de celui-ci sont influencés par la vitesse de circulation de l'eau, la saison, la température...

Selon les résultats comparatifs du programme MAST II^{124,125}, le temps d'incubation varie de 1 à 15 jours suivant le site d'exposition, ce qui semble s'expliquer par les différences de température, de salinité, de matières organiques des eaux tests. Il a été montré que la température du milieu est un paramètre important : au-delà de certaines températures (33°C¹³¹ ou 40°C¹³⁵⁻¹³⁷), l'augmentation du potentiel d'abandon ne se produit pas, probablement parce que les bactéries n'ont pas d'influence à température élevée sur la corrosion du matériau, sans pour autant que cela empêche la formation d'un biofilm. En revanche, Little et al¹³⁸ ont montré que des bactéries thermophiles pouvaient stimuler la corrosion à des températures supérieures à 80°C. Dans le cas d'une eau de mer dont la température est proche de zéro (Antarctique), Alabiso et ses collaborateurs¹³⁹ ont constaté que l'augmentation du potentiel d'abandon est très modérée puisqu'il ne s'élève jamais au dessus de 100 mV/ECS, quelle que soit la nuance de l'alliage. La température de l'eau a une influence sur la concentration en oxygène dissous : en effet, plus elle est élevée et plus la teneur en O₂ est faible³⁶, ce qui peut avoir des répercussions sur le pouvoir oxydant du milieu et par conséquent sur l'évolution de la couche d'oxydes des aciers inoxydables. Shams El Din et al.¹³⁷ ont d'ailleurs attribué l'augmentation du potentiel, qui se produit pendant les premiers jours d'immersion, à la formation d'un film d'oxydes stable.

En ce qui concerne l'influence de la vitesse de circulation de l'eau de mer sur l'évolution du potentiel de corrosion, les résultats sont controversés. Selon Mollica et Trevis¹²⁶, l'augmentation de ce potentiel est faible lorsque la vitesse d'écoulement de l'eau est importante (aciers inoxydables 316L et 304 immergés pendant 30 jours, vitesses de circulation : 0,35 à 5,2 m s⁻¹) : aux débits élevés, le temps avant augmentation du potentiel est plus long et le degré d'anoblissement semble plus faible. Des mêmes observations ont été faites lors du programme européen¹²⁵. Les vitesses d'écoulement élevées semblent donc défavoriser la fixation des bactéries. Cependant, ces résultats ne font pas l'unanimité puisqu'ils sont contredits par quelques auteurs, qui constatent que la vitesse de circulation d'eau (de 0,05 à 4,2 m s⁻¹) est sans effet sur l'évolution du potentiel des alliages ; au bout de 50 jours, ce dernier atteint 300 mV/ECS^{130,131}. L'équipe de Mattila¹⁰⁷ ne constate pas d'augmentation du potentiel de corrosion (alliage 316L) pour de faibles débits d'eau de mer (inférieurs à 1 cm s⁻¹), ce qu'ils expliquent par le fait que le biofilm est faiblement attaché à la surface. Lorsque la circulation de l'eau est arrêtée, le potentiel

chute d'environ 100 mV en 4 jours¹²⁹ : l'eau est dite "biologiquement morte" puisque l'apport de matière organique et biologique a été stoppée.

Bien que l'augmentation du potentiel ait été observée dans les travaux cités précédemment, certains auteurs ne partagent pas cet avis puisqu'ils n'observent pas d'augmentation significative du potentiel^{91,140}. Leurs résultats, concernant des alliages 316 ou 304 immergés dans l'océan Pacifique ont été contestés par Bardal et al¹⁴¹ et par les travaux des participants au programme européen MAST^{124,125}. Cette divergence pourrait avoir pour origine l'éclairement pendant l'exposition des aciers. Là encore, les constats sur l'effet de la lumière divergent d'une étude à l'autre. Alors que les travaux du programme MAST^{124,125} et ceux de Bardal et al.¹⁴¹ ne montrent aucune influence de l'éclairement, Dexter et Zhang¹⁴² constatent que le potentiel d'abandon est plus élevé, de 100 à 200 mV, lorsque les échantillons sont au contact d'une eau de mer non éclairée. Cette différence peut être expliquée par la présence d'algues sur les surfaces éclairées et donc d'une activité photosynthétique susceptible de modifier le pH, les concentrations en dioxyde de carbone et oxygène dans le biofilm. Les travaux de Motoda⁸³ montrent que l'augmentation du potentiel d'abandon est plus rapide en l'absence de lumière, mais le potentiel final est le même avec ou sans éclairage. A l'inverse, selon les travaux de Little et al.⁸⁵, le maintien à l'obscurité ne produit pas d'élévation du potentiel des aciers inoxydables, résultat également observé sur du titane¹⁴³, bien que les surfaces soient couvertes d'un biofilm. Les auteurs ne donnent pas d'explications, mais on peut penser que le biofilm obtenu était suffisamment épais et dense pour créer des conditions favorables au développement de bactéries anaérobies sulfato-réductrices. Ringas et al.¹⁴⁴ ont en effet constaté une diminution du potentiel d'abandon des aciers inoxydables en présence de bactéries sulfato-réductrices. Lorsque l'influence de la lumière naturelle (alternance jour-nuit) est analysée¹⁴⁵, l'enregistrement du potentiel montre des valeurs plus élevées le jour et une diminution la nuit. Mansfeld et ses collaborateurs¹⁴⁰ n'observent pas d'effet de la luminosité sur le potentiel, ce dernier conservant une valeur faible comprise entre -100 et 0 mV/ECS. Compte tenu des différents résultats, il est difficile d'avoir une opinion claire sur l'influence de l'éclairement. Il est cependant possible que ces divergences soient dues à des conditions d'exposition différentes.

Dans toutes les expériences décrites précédemment, l'accent a été mis sur l'influence du biofilm et des micro-organismes (bactéries, micro-algues) sur l'augmentation du potentiel d'abandon des aciers inoxydables. La majorité des travaux réalisés dans des eaux de mer dépourvues de micro-organismes (artificielle et naturelle) confirment le rôle du biofilm dans l'augmentation du potentiel d'abandon des alliages^{128,130,146,147}. Dans tous les cas cités, excepté celui des expériences de Dupont¹⁴⁶, une augmentation modérée du potentiel se produit ; la valeur finale est comprise entre 0 et 100 mV/ECS, c'est à dire qu'elle demeure inférieure de 200 à 300 mV à celle mesurée en milieu naturel. Cette évolution pourrait résulter de la formation d'une couche d'oxydes stable au contact de l'eau de mer. Dupont¹⁴⁶, lui ne constate pas de variation du potentiel dont une valeur reste voisine de -180 mV/ECS. Les résultats de Little et al.⁹¹ sont toujours en contradiction puisque le potentiel mesuré en milieu stérile est supérieur à celui observé en milieu naturel.

Toujours dans l'optique d'étudier l'influence du biofilm sur le vieillissement des aciers inoxydables, Scotto et al.¹²⁸ ont montré que le potentiel d'abandon chute lorsque de l'azote de sodium, inhibiteur de l'activité respiratoire est ajouté au milieu. Cette observation n'est cependant pas étonnante et n'apporte sans doute aucune information relative à l'effet du biofilm, car cette espèce chimique possède des propriétés réductrices, ce qui suffit à expliquer la chute du potentiel. Dans une eau de mer préalablement irradiée (10^5 lux)¹⁴⁸, il n'y a pas d'élévation du potentiel ; les conditions d'irradiation ne sont pas très précises mais ce procédé ne semble pas avoir d'influence sur la densité de bactéries à la surface des aciers.

Finalement, on peut retenir des innombrables travaux publiés que l'évolution du potentiel de corrosion des aciers inoxydables en eau de mer naturelle est affectée par la composition chimique du milieu mais aussi par le développement d'un biofilm sur la surface. Des valeurs de potentiel d'abandon comprises entre 0,2 et 0,45 V/ECS sont ainsi généralement mesurées en milieu naturel, alors qu'elles ne dépassent pas 0,1 V/ECS en eau de mer dépourvue de micro-organismes.

Bien que l'étude des aciers inoxydables en eau de mer naturelle suscite l'attention de nombreux chercheurs, les mécanismes expliquant l'anoblissement du potentiel d'abandon ne sont toujours pas élucidés. Cependant, des hypothèses ont été formulées sans toutefois être validées. Dexter¹⁴⁹⁻¹⁵¹ les a d'ailleurs clairement exposées en se référant à la théorie du potentiel mixte appliqué à un métal passif¹⁵². Il peut y avoir différentes causes à l'augmentation

du potentiel d'abandon. Elle peut en effet être due à une modification de la branche anodique, correspondant à l'oxydation du métal. Selon Scott¹²⁸ et Varjonen¹⁵³, cette hypothèse est peu probable car le courant de passivation n'évolue guère avec la formation d'un biofilm. Une augmentation du potentiel réversible de O₂ n'est pas envisageable. On peut donc penser que l'augmentation du potentiel d'abandon peut provenir plus vraisemblablement d'une évolution des processus cathodiques de réduction de l'oxygène. La réaction étant gouvernée par la cinétique, les facteurs susceptibles de la diminuer (espèces adsorbées...) ou de la catalyser sont innombrables, notamment en présence d'un biofilm. Le paragraphe suivant présente un bilan des expériences réalisées sur l'évolution de la réduction de O₂ sur des aciers inoxydables vieillis en eau de mer.

1.4.2.3. Evolution des processus de réduction de O₂ sur des aciers inoxydables en fonction du vieillissement en eau de mer

Il est clair que l'état de surface des aciers inoxydables joue un rôle important dans les processus de réduction de O₂ (§1.3.3.). Le développement d'un biofilm lors de l'exposition de ces matériaux à l'eau de mer (§1.4.1.) induit des modifications certaines comme nous venons de le voir dans l'étude du potentiel d'abandon. Quelles sont les conséquences de ces modifications sur la réduction de O₂?

Avant de présenter plus en détail les travaux sur les processus cathodiques à la surface des aciers inoxydables, précisons que l'étude de la réaction de réduction de O₂ en fonction du vieillissement des alliages est abordée de différentes manières suivant les auteurs :

- (1) en traçant des courbes intensité-potentiel dans la région où l'oxygène est réduit (potentiodynamique).
- (2) en mesurant le courant lorsque l'alliage est polarisé (potentiostatique); l'acier inoxydable est soit polarisé pendant l'exposition, soit après le vieillissement.
- (3) en enregistrant le courant d'un couple galvanique formé entre l'acier inoxydable (cathode) et un autre métal (anode : zinc, cadmium, fer, étain, molybdène...etc). Le potentiel du couple est choisi de façon à « contrôler » la zone de réduction de O₂. L'alliage est donc polarisé pendant la durée du vieillissement.

On remarque aussi que les mesures sont réalisées directement dans le milieu de vieillissement, stagnant ou en circulation, ou dans une cellule indépendante. L'aération du milieu est plus ou moins bien contrôlée. Les électrodes sont immobiles. Compte tenu des multiples

conditions d'analyse de la réduction de O₂, il est parfois difficile de comparer les expériences entre elles.

Mollica et Trevis¹²⁶ sont parmi les premières personnes à s'être intéressées à l'évolution de cette réaction. Ils ont constaté que les processus sont modifiés lors du vieillissement des aciers inoxydables, quelle que soit la composition chimique de l'alliage : la vague de réduction de l'oxygène est déplacée vers des potentiels plus élevés (entre 0 et 0,3 V/ECS) et l'amplitude du courant augmente ; les expressions de "dépolarisation cathodique" et de "catalyse de la réduction de O₂ par le biofilm" sont alors employées. Des conclusions similaires ont été formulées dans les années 80 par d'autres auteurs^{128,129,149}. La vitesse de circulation de l'eau de mer affecte le courant de réduction de O₂^{126,130} : une vitesse de circulation élevée semble retarder le phénomène de déplacement du potentiel. Mais, le mécanisme de réduction de l'oxygène n'a pas été réellement étudié ; il est généralement admis que O₂ est réduit en eau selon le processus à 4 électrons (§1.3.2.2.). Motoda et al.⁸³ ainsi que Shams El Din et al.¹³⁷ sont un peu plus précis dans l'analyse : ils distinguent une nouvelle vague de réduction vers 0 V/ECS dont l'amplitude croît avec le vieillissement de l'alliage, alors que la vague initiale (vers -0,6 V/ECS) ne subit pas de variations importantes. Les études les plus récentes^{137,154} évoquent la possibilité d'une modification de la vitesse, donc du mécanisme de réduction de O₂, avec le vieillissement de la surface. Au moyen de la technique de l'électrode vibrante (SVET), Mollica et al.¹⁵⁴ ont établi une cartographie de la densité de courant, au potentiel de -0,8 V/ECS, sur des surfaces en acier inoxydable couvertes ou non de biofilm ; ils ont déduit que la réduction de O₂ à la surface d'une électrode vieillie en eau de mer naturelle se produit selon deux cinétiques différentes, une lente et une rapide, sur des zones distinctes. Selon Shams El Din et al.¹³⁷, le processus de réduction de O₂, initialement à 4 électrons se transforme en une réaction à 2 fois 2 électrons quand l'alliage a vieilli en milieu naturel ; ce résultat est cependant douteux car le rapport des courants des deux vagues n'est pas de 2 comme il devrait l'être.

De façon à établir un lien avec l'effet du biofilm, quelques expériences ont été effectuées en eau de mer artificielle^{129,130,155} et en eau mer naturelle filtrée (0,2µm)¹⁴⁹. Tous les auteurs concluent que la présence de micro-organismes dans le milieu d'exposition des alliages entraîne des modifications de la réaction de réduction de O₂. Là également, les travaux ne donnent aucune information sur les mécanismes, mais se contentent de souligner l'absence d'évolution de la vague cathodique avec le temps d'exposition des alliages dans le milieu artificiel.

On remarque que dans toutes les expériences citées, les conditions hydrodynamiques sont trop mal définies pour permettre une étude correcte des mécanismes de réduction de O₂. Les méthodes électrochimiques couramment employées à cet effet sont l'électrode à disque tournant (EDT) ou l'électrode tournante à disque et à anneau (ETDA); le transport de matière à l'électrode est alors stationnaire¹⁵⁶. Des méthodes coulométriques¹⁵⁷ pourraient également apporter des renseignements précieux sur le mécanisme mis en jeu.

1.4.2.4. Hypothèses proposées pour expliquer l'évolution du comportement électrochimique des aciers inoxydables en eau de mer naturelle

De nombreuses hypothèses ont été formulées pour expliquer l'évolution de la réaction de réduction de O₂ des aciers inoxydables en eau de mer naturelle. L'effet catalytique des complexes organométalliques^{130,149} a été évoqué, compte tenu des propriétés complexantes des EPS vis à vis des cations métalliques (Cu²⁺, Fe²⁺ ...). Ces derniers pourraient activer la réduction de O₂¹⁵⁸ à la manière des complexes type métallo-porphirine issus du système respiratoire des organismes vivants du biofilm¹²³. Eashwar et Maruthamuthu¹⁵⁹ émettent l'hypothèse d'une production de sidérophores également appelés sidéochromes, complexes à base de fer, formés à partir de chélatants organiques excrétés par des organismes aérobies et/ou anaérobies. Les réflexions de Salvago et al.¹⁵⁵ rajoutent à la liste des hypothèses la possibilité d'une action par des polypyrroles, ces derniers ayant la propriété de catalyser la réduction de O₂¹⁶⁰. L'idée d'une influence des oxydes manganiques est également étudiée par quelques équipes^{161,162}, des dépôts de manganèse ayant été mis en évidence dans des biofilms recouvrant des surfaces de platine^{79,87}. Scotto et al.^{128,163} suggèrent une action catalytique des enzymes produites dans le biofilm (métabolisme des bactéries) : le transfert électronique de la surface vers l'enzyme est susceptible d'être facilité par des médiateurs⁴³ (polypeptides¹⁶⁴, protéines⁴⁶). Cependant, aucune des hypothèses n'a été vérifiée expérimentalement. De ce fait, elles doivent être analysées avec précaution. Chandrasekaran et Dexter⁹² ont suggéré que du peroxyde d'hydrogène pouvait être produit, dans le biofilm, par des organismes de ce milieu complexe. En effet, la présence du peroxyde d'hydrogène dans des biofilms formés sur des plaques de platine a été mise en évidence en utilisant un test colorimétrique spécifique des espèces peroxydes, et elle a été ensuite confirmée par une analyse voltammétrique. De faibles teneurs en peroxyde d'hydrogène ont été détectées à l'aide de microélectrodes introduites dans le biofilm^{87,93}, mais

les auteurs ne donnent pas de concentration précise. Certains organismes marins produisent en effet du peroxyde d'hydrogène (voir §1.4.1.3). Il est donc tout à fait possible d'envisager une action de H_2O_2 . Par ailleurs, l'acidification au sein du biofilm, que nous avons déjà évoquée (§1.4.1.3), est retenue par certains auteurs¹⁶⁵ pour expliquer les modifications du comportement électrochimique. Eashwar et ses collaborateurs^{159,166} rejettent la théorie d'une acidification locale : selon leurs résultats, l'anoblissement ne se produit qu'en présence de lumière, et, est de ce fait lié à l'existence de diatomées qui au contraire augmentent le pH. De plus, ils pensent que le pouvoir tampon de l'eau de mer est suffisamment fort pour maintenir la neutralité (pH 8).

Il faut savoir que les explications mentionnées ci-dessus sont pour la plupart encore hypothétiques ou au stade de l'étude. Beaucoup de travaux consistent à simuler les modifications naturelles du comportement électrochimique des alliages en plaçant ces derniers dans un milieu artificiellement transformé. L'influence du peroxyde d'hydrogène a ainsi été exploitée par Chandrasekaran et Dexter⁹², qui montrent qu'en eau de mer additionnée de peroxyde d'hydrogène (8 mmol l^{-1}) et d'acide chlorhydrique (pH=3), le potentiel d'abandon d'électrodes de platine atteint la même valeur qu'en eau de mer naturelle ($0,4 \text{ V/ECS}$). Apparemment, le peroxyde seul ne permet pas une augmentation suffisante du potentiel d'abandon. Cette idée a ensuite été reprise par Dupont¹⁴⁶, qui constate une première augmentation du potentiel de corrosion les échantillons en acier inoxydable ($0,25 \text{ V/ECS}$) après 2 heures de contact avec H_2O_2 (9 mmol l^{-1}) ; le potentiel s'élève à environ $0,5 \text{ V/ECS}$ lorsqu'on ajoute ensuite de l'acide gluconique (6 mmol l^{-1}) dans ce même milieu. Il n'est cependant pas étonnant de faire un tel constat connaissant les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène ($E^\circ_{(H_2O_2/H_2O)} = 1,77 \text{ V/ENH}$) et l'évolution attendue à la suite de l'addition de protons, d'après l'équation de Nernst. Dupont et al.¹⁶⁷ attribuent l'augmentation du potentiel d'abandon des aciers inoxydables à la production de H_2O_2 et d'acide gluconique pendant la dégradation du glucose sous l'effet de la glucose oxydase. L'influence du pH a aussi été étudiée par Salvago et ses collaborateurs¹⁶⁸. Ils concluent qu'après un contact de 72 heures avec une eau de mer artificielle acidifiée (HCl), les processus cathodiques sur les alliages (254SMO) ainsi exposés sont semblables à ceux observés après vieillissement en milieu naturel (25 à 60 jours). Récemment, Olesen et al.¹⁶² ont démontré qu'un dépôt d'oxydes de manganèse formé par des bactéries mangano-oxydantes (milieu de culture) sur des aciers inoxydables induit une augmentation du potentiel d'abandon ($0,375 \text{ V/ECS}$).

En fait, Il est vraisemblable que l'évolution du comportement électrochimique des aciers inoxydables ne relève pas simplement d'un évènement unique, mais plutôt d'une combinaison de différents paramètres interférant avec la surface de l'alliage. Il est probable que les oxydes de surface sont alors affectés par la présence du biofilm, ce dernier induisant des modifications chimiques à l'interface métal-biofilm (§1.4.1.3.). A ce jour, les travaux se rapportant à l'évolution du film d'oxydes en fonction du temps d'immersion en eau de mer sont peu nombreux^{35,169,170}. Les analyses de surface par XPS^{169,170} montrent qu'effectivement le film superficiel d'un alliage 316L se modifie : composé d'oxydes de fer III et d'oxydes et d'hydroxydes de chrome III répartis de façon homogène avant immersion, le film se stratifie après 14 jours en eau de mer naturelle, les oxydes de fer migrant dans la zone externe du film.

Ce dernier point montre l'importance des oxydes recouvrant les aciers inoxydables et la nécessité d'accorder plus d'intérêt à leur évolution avec le temps d'immersion en eau de mer.

Chapitre 2

Conditions Expérimentales

2.1. Eaux de mer et dispositifs expérimentaux

2.1.1. Eau de mer naturelle

L'eau de mer naturelle est pompée au large de Sainte Anne du Portzic dans la rade de Brest, zone soumise à l'influence des marées et des apports d'eau douce. Cette eau est ensuite acheminée sur le centre d'Ifremer, filtrée grossièrement et stockée dans un château d'eau avant d'être distribuée vers notre laboratoire. Le temps de stockage maximum est de 24 heures. Les variations moyennes des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer, au cours d'une année, sont rassemblées dans le tableau 2.1. Ces paramètres varient selon les saisons.

Température / °C	10 à 20
pH	8 à 8,3
Salinité / ‰	32 - 36
Conductivité / mS cm⁻¹	32 à 45
Oxygène dissous / mol l⁻¹	3,4 10 ⁻⁴ à 2,2 10 ⁻⁴

Tableau 2.1: Paramètres physico-chimiques de l'eau de mer naturelle au laboratoire.

Variations observées au laboratoire au cours d'une année

Les caractéristiques physico-chimiques ont été contrôlées régulièrement à l'aide des méthodes suivantes :

- pH : électrode combinée et pHmètre Tacussel,
- Salinité et conductivité : salinomètre Guidline
- Oxygène dissous : méthode de Winkler ou sonde à oxygène WTW

Selon une étude réalisée par l'Ifremer pendant une période de 5 ans (1974-1979) sur l'eau de la station de Sainte Anne du Portzic¹⁷¹, les paramètres physico-chimiques cités ont une bonne reproductibilité d'année en année. La température et la conductivité sont les paramètres les plus affectés par les variations saisonnières, alors que le pH, la salinité et l'oxygène dissous présentent moins de variations. La concentration en oxygène diminue lorsque la température et la salinité augmentent.

En ce qui concerne les composés d'origine minérale dissous dans l'eau de mer naturelle, nous nous sommes référés aux valeurs fournies par l'ouvrage d'Aminot et Chaussepied³⁶ ; le tableau 2.2 réunit l'ensemble des composés répertoriés selon leur abondance.

Composé dissous (total)	Concentration mg kg⁻¹	Concentration mol kg⁻¹
Chlorure	19400	5,5 10 ⁻¹
Sodium	10800	4,7 10 ⁻¹
Sulfate	2700	2,8 10 ⁻²
Magnésium	1300	5,3 10 ⁻²
Calcium	410	1,0 10 ⁻²
Potassium	400	1,0 10 ⁻²
Bicarbonate	142	2,3 10 ⁻³
Bromure	62	7,7 10 ⁻⁴
Acide Borique	26	4,2 10 ⁻⁴
Strontium	8	9,1 10 ⁻⁵
Fluorure	1,3	6,8 10 ⁻⁵
Lithium	0,185	2,7 10 ⁻⁵
Rubidium	0,120	1,4 10 ⁻⁶
Iode	0,06	2,4 10 ⁻⁷
Zinc	0,01	1,5 10 ⁻⁷
Cuivre	0,001	1,6 10 ⁻⁸
Mercure	0,00001	4,9 10 ⁻¹¹

Tableau 2.2: Composition chimique minérale de l'eau de mer naturelle selon Aminot et Chaussepied.³⁶

La matière organique dans l'eau de mer est plus difficile à analyser du fait de sa concentration plus faible que celle des éléments minéraux ; les différentes formes constituant cette matière organique sont de ce fait difficiles à isoler. Par filtration (porosité 0,5µm), il est cependant possible de séparer les matières dissoutes des matières organiques particulaires. Selon Thurman¹⁷², les matières organiques dissoutes sont constituées de polysaccharides (2,5-25mg l⁻¹), d'oses (0,25-0,75 mg l⁻¹), d'acides aminés (50-200µg l⁻¹), d'acides organiques (5-50 µg l⁻¹) et aromatiques (< 1 µg l⁻¹), d'acides gras (1-20 µg l⁻¹). Les matières particulaires, quant à elles, sont

principalement constituées d'animaux et végétaux et de leurs résidus. L'eau de mer côtière, comme de nombreux milieux naturels, est de nature et de composition variable dans le temps comme dans l'espace ; c'est une caractéristique que l'on doit avoir présente à l'esprit lorsque l'on souhaite caractériser ce fluide ou en examiner les effets sur une réaction ou tout autre phénomène.

2.1.1.1. Eau de mer naturelle circulante

Pour les expériences en eau de mer naturelle circulante, nous avons utilisé deux dispositifs de circulation, exposés à la luminosité du laboratoire :

-une cellule en verre transparent (Prémont) d'un volume voisin de 3,7 litres pouvant accueillir 16 électrodes de type "clous" (voir § 2.2.1.) et dans laquelle les échantillons sont positionnés parallèlement au flux de l'eau de mer (débit est de 2 l min^{-1}). Une photographie de la cellule est présentée sur la figure 2.1.

Figure 2.1 : Photographie de la cellule en verre
(Prémont)

-un bac à circulation, d'un volume de 45 litres, permettant de mettre au contact de l'eau de mer des électrodes de différentes formes et aires, telles des électrodes à disque tournant, des plaques ou des lamelles de verre ; la vitesse de circulation de l'eau de mer est de l'ordre de 2 l min^{-1} . La direction du flux d'eau de mer par rapport aux surfaces des électrodes n'est pas contrôlée.

2.1.1.2. Eau de mer naturelle stagnante

Le montage dit à "eau de mer naturelle stagnante" consiste en une cellule pouvant contenir 5 litres d'eau de mer naturelle. Un bullage d'air permet de maintenir le milieu en équilibre avec l'atmosphère. La température de l'eau est celle de l'air ambiant (20°C). L'eau n'est pas renouvelée, mais agitée par le bullage d'air.

2.1.2. Eau de mer artificielle

L'eau de mer artificielle a été préparée selon la norme ASTM D1141-90. Nous avons préparé tout d'abord 1 litre d'une solution n°1 et 1 litre d'une solution n°2 contenant :

<i>Solution n°1 :</i>	-MgCl ₂ , 6H ₂ O	555,6 g l ⁻¹
	-CaCl ₂ (anhydre)	57,9 g l ⁻¹
	-SrCl ₂ , 6H ₂ O	2,1 g l ⁻¹
	-Eau ultra pure milliQ	qsp 1l

<i>Solution n°2 :</i>	-KCl	69,5 g l ⁻¹
	-NaHCO ₃	20,1 g l ⁻¹
	-KBr	10,0 g l ⁻¹
	-H ₃ BO ₃	2,7 g l ⁻¹
	-NaF	0,3 g l ⁻¹
	-Eau ultra pure milliQ	qsp 1l

245,34 g de NaCl et 40,94 g de Na₂SO₄ anhydre sont ensuite dissous dans 8 à 9 litres d'eau ultra pure, auxquels sont ajoutés 200 ml de solution n°1 et 100 ml de solution n°2, avant d'amener le volume final à 10 litres. Le pH est enfin ajusté à 8,2 par addition de soude 0,1 mol l⁻¹.

La composition chimique finale de l'eau de mer artificielle ainsi constituée est donnée dans le tableau 2.3.

Composé	Concentration	
	en mol l ⁻¹	en g l ⁻¹
NaCl	4,2 10 ⁻¹	24,53
MgCl ₂	4,8 10 ⁻²	5,20
Na ₂ SO ₄	2,9 10 ⁻²	4,09
CaCl ₂	1,0 10 ⁻²	1,16
KCl	9,3 10 ⁻³	0,695
NaHCO ₃	2,4 10 ⁻³	0,201
KBr	8,5 10 ⁻⁴	0,101
H ₃ BO ₃	4,4 10 ⁻⁴	0,027
SrCl ₂	1,6 10 ⁻⁴	0,025
NaF	7,1 10 ⁻⁵	0,003

Tableau 2.3 : Composition chimique de l'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141-90).

2.1.2.1. Eau de mer artificielle non stérile

L'appellation d'eau de mer artificielle non stérile sera employée pour désigner de l'eau de mer artificielle initialement filtrée (unité de filtration 0,2 µm munie d'un réservoir de 150 ml, Fisher Scientific) et stagnante, mais conservée sans précautions particulières quant à la stérilité. Ce milieu est dépourvu de bactéries marines, mais, en revanche, nous avons dénombré jusqu'à 8 10⁵ bactéries cultivables par ml d'eau après 9 jours. Deux types de colonies bactériennes dominantes, provenant de l'air et non identifiées, peuplent le milieu. Un bullage d'air filtré (filtre à air 0,2 µm, Millex-FG50, Millipore) assure un apport d'oxygène dans le volume d'eau (5 litres).

2.1.2.2. Eau de mer artificielle stérile

La stérilité de l'eau de mer a été obtenue par des passages au travers de filtres de porosité 0,2 µm (unité de filtration 0,2 µm munie d'un réservoir de 150 ml, Fisher Scientific). Ce procédé est suffisant pour stériliser l'eau de mer. Les flacons, la cellule et les électrodes (enrobées de Téflon) ont été autoclavés. L'introduction de l'eau de mer stérile (0,5 l) dans la cellule a été faite sous hotte à flux laminaire. Un bullage d'air filtré (0,2 µm) est maintenu pendant toute la durée de l'expérience. La stérilité du milieu est contrôlée en fin d'expériences en réalisant des cultures sur milieux gélosés.

2.2. Matériaux et traitements de surface

2.2.1. Les aciers inoxydables

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé trois nuances d'acier inoxydable courantes dans la construction de structures marines : un acier inoxydable austénitique 316L et deux alliages superausténitiques, le 904L et le 654 SMO. La composition chimique de ces différents alliages est présentée dans le tableau 2.4.

UNS ¹	AISI ₂	nom commercial	Mn	S	Si	Cr	Mo	Cu	Al	Ni	Fe
S31603	316L	-	1,19	0,017	0,45	16,40	1,98	0,46	0,01	11,01	68,50
N08904	904L	Uranus B6 CLi ³	1,82	-	0,37	20,49	4,82	1,48	0	25,15	45,87
32654	-	654SMO Avesta	3,53	0,001	0,13	24,69	7,38	0,45	-	21,99	41,83

Tableau 2.4: Composition chimique des aciers inoxydables (% massique).

1: Unified Numbering System, 2 : American Iron and Steel Institute, 3 : Creusot Loire Industrie

Ces trois alliages se distinguent notamment par leur teneur en chrome et en molybdène. Comme il a été indiqué dans le chapitre 1, le chrome a la propriété de stabiliser le film passif². Le molybdène renforce également la passivité. Il faut également noter que le soufre est un

élément qui facilite la germination des piqûres. L'acier inoxydable 654SMO, riche en chrome et en molybdène présente de bonnes résistances à la corrosion en eau de mer, contrairement au 316L qui est très sensible à la corrosion par apparition de piqûres et de cavernes. L'alliage 904L, également fortement allié en chrome, résiste en général mieux à la corrosion que le 316L mais moins bien cependant que le 654SMO. Dans certains cas, il a cependant été remarqué que le 904L possède une faible résistance à la corrosion par crevasses¹⁷³.

Les échantillons utilisés sont de formes variables, adaptées aux tests réalisés :

➤ les *tiges* sont recouvertes d'une gaine thermorétractable (Raychem SCL-1/2-0) (Figure 2.2a) ou enrobées dans une résine époxy, ou encore recouvertes d'un tube de Téflon (Figure 2.2b) délimitant un disque. Ces dernières électrodes ont été utilisées comme électrodes à disque tournant (a et b) ainsi que lors de l'observation au microscope à épifluorescence (b).

➤ les *disques interchangeables* en alliage 904L adaptés à l'électrode tournante à disque et à anneau sont recouverts de Téflon.

➤ des "*clous*" (Figure 2.2c) qui sont enrobés dans une résine époxy type Presi Mercapex IP ; ils sont spécialement adaptés à l'utilisation dans la cellule de verre Prémont (§ 2.1.1.1) pour la réalisation des mesures de potentiel d'abandon en continu. Ils ont également été soumis aux analyses de surface XPS.

➤ les *plaques* en alliage 654SMO d'épaisseur 3 mm et de dimensions variables :

-5 x 5 cm : le biofilm formé sur ces plaques a été collecté et soumis à la détection du peroxyde d'hydrogène ;

-6 x 2,5 cm : ces supports ont permis la numérisation bactériologique et les mesures de H₂O₂ sur des biofilms collectés;

-2 x 2,5 cm : les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur ces plaques.

Le tableau 2.5 rassemble les données sur l'aire des échantillons.

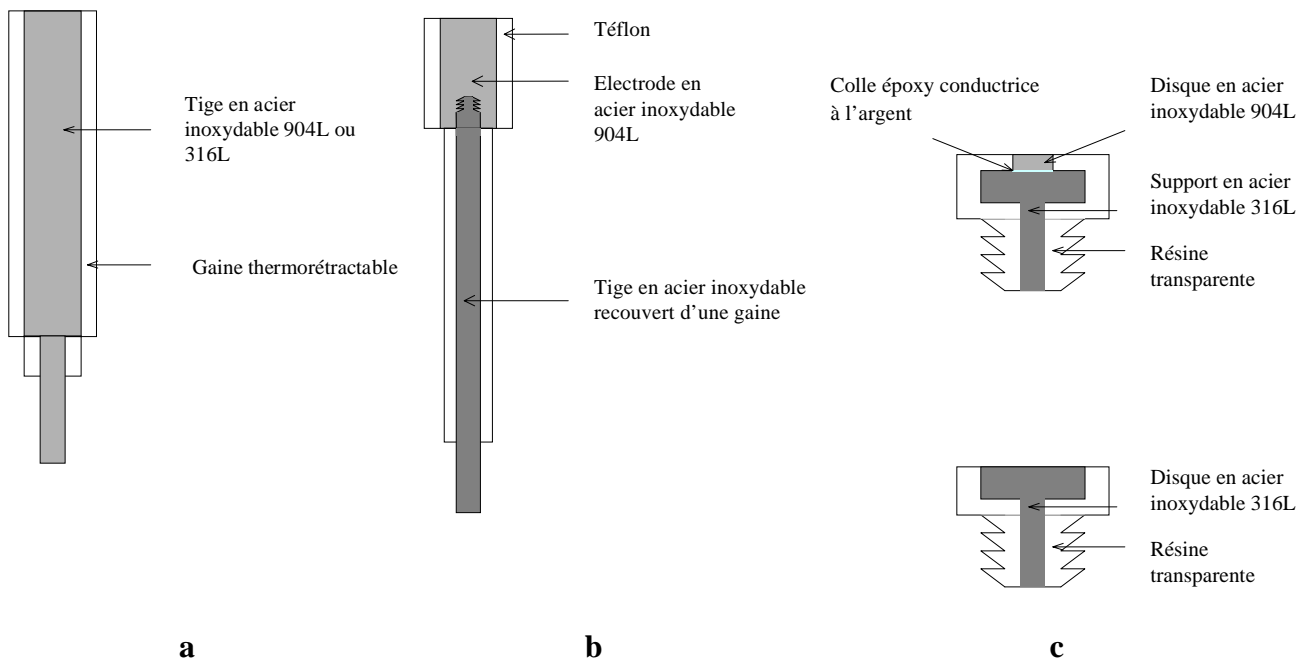


Figure 2.2: Représentations schématiques des tiges (a, b) et des clous (c) en acier inoxydable.

nuance	316L		904L			654SMO	
géométrie	tige	clou	tige	clou	disque	plaque	clou
aire / cm ²	0,283	2,0	0,502	0,502	0,196	5 / 15 / 25	2,0

Tableau 2.5: Géométrie et aire des électrodes en fonction de la nuance de l'acier inoxydable.

2.2.2. Traitements de surface

Lors de ce travail, nous avons été amenés à expérimenter différents traitements de la surface des aciers inoxydables, pour obtenir des surfaces polies, pré-réduites, passivées, traitées chimiquement par HF-HNO₃ ou par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et stérilisées par autoclavage. Ces traitements sont décrits ci-dessous :

La *surface polie* est obtenue par utilisation d'abrasifs. L'électrode 'brute', après avoir été enrobée, subit une première série de polissages au papier abrasif SiC (du grain 400 jusqu'au grain 4000) de façon à éliminer les défauts de surface (piqûres). Elle est ensuite polie

successivement à l'alumine 3 μm et 1 μm . Entre chacune des étapes de polissage, l'électrode est nettoyée à l'eau distillée dans un bain à ultrasons et finalement séchée à l'air comprimé.

La *surface préréduite* est obtenue par prétraitement cathodique, consistant en une polarisation de 10 minutes à -1,1 V/ECS dans de l'eau de mer désaérée (azote), sur une surface préalablement polie.

Les surfaces que nous désignerons par le qualificatif "*passivé*" sont des électrodes polies puis polarisées à un potentiel auquel les surfaces sont oxydées. Différents potentiels (de 0 à 0,8 V/ECS) ainsi que des durées de polarisation variables (de 20 s à 2 heures) ont été testées lors de ce travail.

Les surfaces peuvent être *traitées chimiquement* de deux façons :

-*par contact avec HF et HNO₃*

L'électrode, dont la surface a été polie, est plongée dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 2% et d'acide nitrique à 20% pendant 20 minutes. Elle est ensuite rincée par de l'eau distillée avant d'être placée 20 minutes au contact d'une solution d'acide nitrique à 20%. L'électrode est alors rincée à l'eau distillée et séchée 24 heures à l'air. Ce traitement a été recommandé par J.P. Audouard (Creusot Loire Industrie) lors d'une communication personnelle.

- *par contact avec le peroxyde d'hydrogène*

Ce traitement consiste à mettre une électrode préalablement polie au contact d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration variable (10^{-6} à $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), obtenue par dilution d'une solution commerciale de H_2O_2 à 30% (Prolabo,) dans de l'eau de mer artificielle filtrée (0,2 μm). Les temps de contact avec les solutions de peroxyde d'hydrogène vont de 4 heures à 1 semaine. D'après les valeurs des potentiels redox standard (chapitre 1), l'eau oxygénée se dismute en solution aqueuse, mais cette réaction est très lente en l'absence de catalyseurs. Il nous a donc paru important d'examiner la stabilité du peroxyde d'hydrogène en solution dans l'eau de mer. Pour ce faire, la mise au point d'une méthode de dosage en eau de mer était nécessaire. Après quelques tentatives de dosage de H_2O_2 non satisfaisantes (dosage spectrophotométrique par le permanganate et dosage colorimétrique par de l'iode)¹⁷⁴, nous avons finalement adapté à l'eau de mer une méthode de dosage volumétrique par les sels cériques¹⁷⁴. Le protocole de dosage est décrit dans le paragraphe 2.7.1. La décomposition de H_2O_2 en eau de

mer naturelle est assez lente : la perte est de 18% en 24 heures et de 38 % en 48 heures pour des concentrations supérieures à 10^{-4} mol l⁻¹. Nous avons par ailleurs constaté que la concentration en H₂O₂ décroît plus vite lorsque des électrodes en acier inoxydable (3 électrodes de surfaces identiques : 0,502 cm²) sont placées au contact de solutions de H₂O₂ : la diminution atteint alors 40% en 24 heures et 80% en 4 jours ; ceci a été observé pour des concentrations initiales de $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} mol l⁻¹ en H₂O₂. Pour compenser cette perte résultant de la dismutation, lorsque les temps de contact dépassent 24 heures, la concentration initiale est rétablie en rajoutant du peroxyde d'hydrogène.

Lorsque cela est souhaité, les électrodes polies ou traitées chimiquement par HF-HNO₃ sont stérilisées dans un autoclave (SMI, AVX 90.EI) porté à 120°C, sous une pression de 1 bar pendant 20 minutes (atmosphère sèche).

2.3. Techniques électrochimiques

Lors des études de la réduction de l'oxygène en eau de mer, une cellule conventionnelle à trois électrodes a été utilisée. Selon les besoins, un barbotage d'azote (qualité U de l'Air Liquide), d'oxygène (qualité I de l'Air Liquide 99,5%) ou d'air filtré (0,2 µm) peut être réalisé dans la solution préalablement à la mesure. La concentration en oxygène dissous d'une solution saturée en oxygène à la pression atmosphérique est 10^{-3} mol l⁻¹ ; elle est de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ pour une saturation en air à la pression atmosphérique et à 20°C.

Une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) sert d'électrode de référence. La contre-électrode est une grille de platine ou une feuille de graphite.

2.3.1. Mesure du potentiel de corrosion

Les mesures du potentiel de corrosion ont été enregistrées de façon continue pour les expériences menées dans la cellule de verre Prémont, grâce à un voltmètre 7065 Solartron (Schlumberger) relié à un système d'acquisition automatique. Des mesures ponctuelles au moyen d'un voltmètre à haute impédance d'entrée ont été faites dans les autres dispositifs

expérimentaux. Toutes ces mesures sont faites par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS).

2.3.2. Les méthodes voltampérométriques

➤ *L'électrode à disque tournant (EDT)*

Les mesures électrochimiques réalisées au moyen de l'électrode à disque tournant ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat EG&G 273 piloté par le logiciel M352. L'électrode de travail est constituée d'un disque d'acier inoxydable (904L ou 316L) dont la présentation est décrite dans le paragraphe 2.2.1. Un rotateur relié au contrôleur de vitesse (AE instrument) assure la rotation à vitesse contrôlée de l'électrode de travail. Des vitesses de rotation de 0 à 2000 tr min⁻¹ ont été appliquées. Le balayage en potentiel s'effectue généralement à partir du potentiel d'abandon (surface polie, traitée chimiquement ou vieillie en eau de mer) ou du potentiel de passivation (surface passivée) vers des valeurs plus négatives. Pour la surface préréduite, le balayage s'effectue du potentiel de préréduction (-1,1 V) vers des valeurs plus positives. Les vitesses de balayages sont de 2 ou 5 mV s⁻¹ en voltampérométrie à balayage linéaire et 50 mV s⁻¹ en voltammétrie cyclique.

L'électrode à disque tournant est une méthode hydrodynamique assurant le transfert convectif des réactifs et des produits de la solution vers l'électrode. Les vitesses de transfert de masse à l'électrode sont beaucoup plus grandes que celles résultant de la diffusion naturelle. L'intérêt réside dans le fait que l'état stationnaire est atteint rapidement et que les mesures peuvent être effectuées avec une bonne précision.

Cette technique, pour laquelle les équations hydrodynamiques ont pu être résolues de façon rigoureuse, permet la caractérisation des processus électrochimiques (mécanismes et cinétique) aux électrodes. Levich¹⁵⁶ a établi une formule donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective :

$$i_{\text{Levich}} = 0,620 \sqrt{\frac{2\pi}{60}} nF[\text{O}_2] D^{2/3} \nu^{-1/6} N_r^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

- i_{Levich} : densité de courant (A cm^{-2}),
 n : nombre d'électrons de la réaction d'électrode
 F : constant de Faraday (96485 C mol^{-1})
 $[\text{O}_2]$: concentration en oxygène dissous dans la solution (mol cm^{-3})
 D : coefficient de diffusion de l'oxygène dissous dans l'électrolyte ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
 ν : viscosité cinématique ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
 N_r : vitesse de rotation (tr min^{-1})

Lorsque la vitesse de la réaction électrochimique n'est pas gouvernée seulement par le transport de matière, mais qu'elle est également limitée par une réaction dont la cinétique est lente, l'expression du courant devient :

$$1/(i-i_0) = 1/i_k + 1/i_{\text{Levich}} = 1/i_k + B^{-1} N_r^{-1/2} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

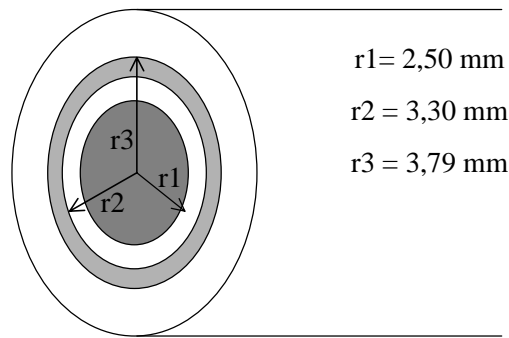
$$B = 0,620 \sqrt{\frac{2\pi}{60}} nF[\text{O}_2] D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

- i : densité de courant total (A cm^{-2})
 i_0 : densité de courant résiduel (A cm^{-2})
 i_k : densité de courant cinétique (A cm^{-2})
 i_{Levich} : densité de courant limite de diffusion (A cm^{-2}) décrit dans l'équation 2.1.

► *L'électrode tournante à disque et à anneau (ETDA)*

Un bi-potentiostat type EG&G 366A, relié à un enregistreur XY modèle T2Y SEFRAM, a été utilisé pour les mesures effectuées avec l'électrode tournante à disque et à anneau (ETDA). L'électrode de travail, une électrode à disque en acier inoxydable interchangeable ($0,196 \text{ cm}^2$) et à anneau de platine ($0,110 \text{ cm}^2$), est schématisée sur la figure 2.3.

L'électrode (Pine Instrument type AFMTI35) est adaptée au rotateur, lui-même relié à son asservissement (modèle EG&G 636).



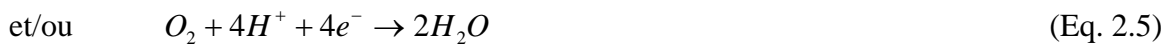
$$r1 = 2,50 \text{ mm}$$

$$r2 = 3,30 \text{ mm}$$

$$r3 = 3,79 \text{ mm}$$

Figure 2.3 : Schéma de l'électrode tournante à disque interchangeable et à anneau de platine.

Lors de l'électroréduction de l'oxygène sur le disque, on peut observer les réactions suivantes :



Sur l'anneau, polarisé au potentiel d'oxydation de H_2O_2 , un courant est engendré si la réduction de O_2 produit H_2O_2 :

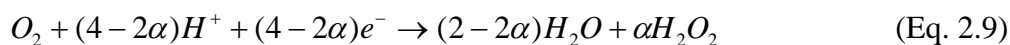


Le coefficient de collection est : $N_o = I_a/I_d$ (I_a étant le courant d'anneau et I_d le courant de disque). N_o est mesuré expérimentalement en réduisant $Fe(CN)_6^{3-}$ au disque et en oxydant $Fe(CN)_6^{4-}$ provenant de cette réduction à l'anneau. On obtient ainsi $N_o(\text{exp}) = 0,245$. Cette valeur est proche de la valeur calculée à partir des paramètres géométriques de l'électrode $N_o(\text{théo}) = 0,250$.

L'ETDA est un outil qui permet donc de mesurer la quantité de H_2O_2 produite pendant la réduction de O_2 . La fraction α de H_2O_2 formée à l'électrode en acier inoxydable et détectée sur l'anneau de platine est obtenue à partir des équations 2.7 et 2.8¹⁷⁵. α est égal à 1 lorsque le mécanisme fait intervenir 2 électrons et il est nul lorsque l'oxygène est réduit en eau.



Le bilan global de ces deux réactions, qui peuvent être simultanées, est :



Le paramètre α est calculé à partir du courant de disque I_d , du courant d'anneau I_a et du coefficient de collection N_0 , comme le montrent les équations 2.10 et 2.11. I_d correspond au courant mesuré lorsque O_2 est réduit selon les processus à 4 électrons ($\alpha = 0$) et à 2 électrons ($\alpha = 1$) :

$$I_d = I_{od}(1-\alpha) + I_{od} \alpha/2 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$$I_a = N_0 I_{od} \alpha/2 \quad (\text{Eq. 2.11})$$

I_{od} représente le courant limite que l'on observerait au disque si la réduction se faisait entièrement par un mécanisme à 4 électrons. Les équations 2.10 et 2.11 nous permettent le calcul de α , la fraction d'oxygène réduite en peroxyde d'hydrogène et de n , le nombre apparent d'électrons consommés par molécule d'oxygène.

$$\alpha = \frac{2I_a}{N_0 I_d + I_a} \quad (\text{Eq. 2.12}) \quad \text{et} \quad n = \frac{4I_d}{I_d + I_a / N_0} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$\text{car} \quad n = 4 - 2\alpha$$

► *La micro-électrode (M.E.)*

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des micro-électrodes à bandes de platine (Goodfellow 99,5%, épaisseur 7,5 μm et longueur 5 mm) de deux géométries différentes et conçues par nos soins, selon les techniques mises au point par Bartelt et al.¹⁷⁶ :

-une ME à 1 bande de platine (Figure 2.4 a et b) : la feuille de platine est collée entre 2 lames de verre et enrobée dans un résine époxy type Mercaprex IP,

-une ME à 3 bandes de platine (Figure 2.4c) : les 3 feuilles de platine, séparées par des films en plastique transparent de 50 μm sont collées entre 2 lames de verre et enrobées dans la résine époxy. Cette ME a été conçue avec une cellule adaptée, permettant de faire des mesures sur de faibles volumes d'électrolyte (de 0,5 à 3 ml) ; l'une des bandes de platine joue le rôle d'électrode de travail et les deux autres celui de contre-électrode.

Les mesures électrochimiques effectuées avec ces micro-électrodes ont été assurées par un potentiostat Autolab type PGSTAT 30 piloté par ordinateur (logiciel GPES 4.6). La cellule électrochimique est placée dans une cage de Faraday.

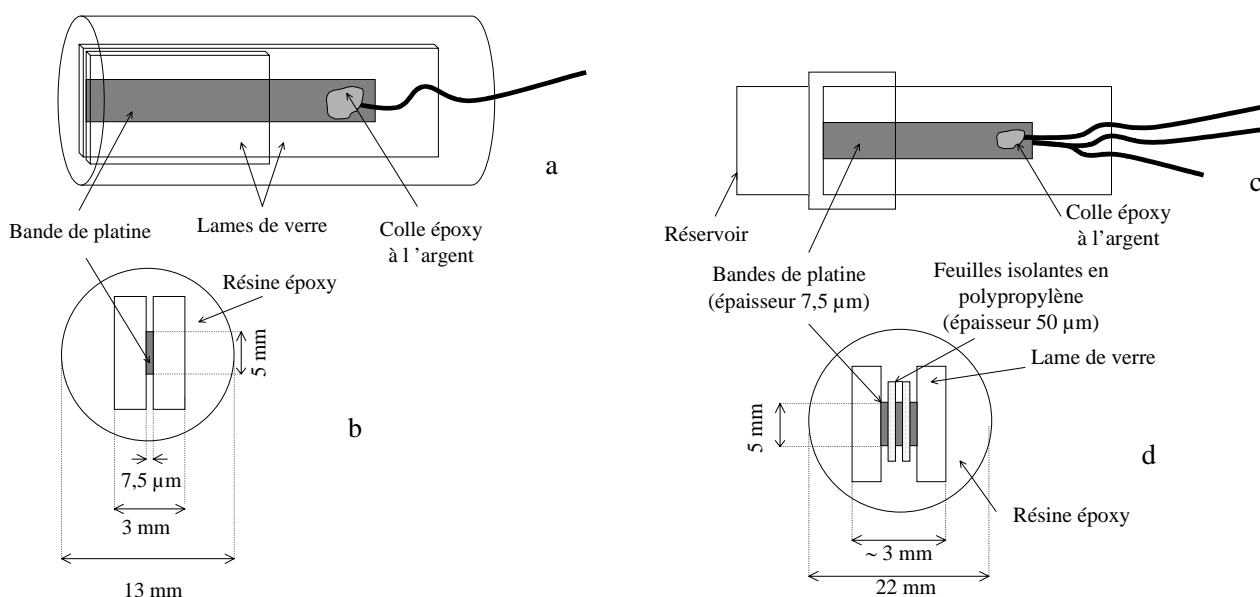


Figure 2.4 : Représentations schématiques des ultra micro-électrodes à bande de platine :

ME 1 bande : a (vue perspective) et b (vue de dessus) ;

ME 3 bandes : c (vue de profils) et d (vue de dessus).

La résolution des équations de diffusion cylindrique au voisinage des électrodes à bandes a été étudiée par Amatore¹⁷⁷ ; elles sont relativement complexes. Cependant, il existe une relation exprimant le courant sur une bande à l'état quasi-stationnaire (Equation 2.14) :

$$i = \frac{2\pi n D F C l}{\ln\left(\frac{64 D t}{w^2}\right)} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

i	courant (A)
n	nombre d'électrons
F	constante de Faraday (96485 C mol ⁻¹)
D	coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹)
C	concentration de l'espèce en solution (mol cm ⁻³)
l	largeur de la bande (cm)
w	épaisseur de la bande (cm)
t	temps (s)

2.3.3. Les méthodes chronocoulométriques

Les mesures chronocoulométriques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT 30 piloté par le logiciel GPES 4.6. L'électrode de travail est une électrode à disque tournant ; l'électrode de référence est une ECS et la contre-électrode un fil de titane platiné.

Cette technique permet de distinguer la charge consommée par les réactions impliquant la surface de l'électrode (réduction des oxydes) de celle résultant des réactions électrochimiques d'espèces transportées à l'électrode par diffusion, l'oxygène dans le cas suivant.

L'expérience chronocoulométrique la plus simple correspond aux conditions de Cottrell, c'est à dire à une limitation de la vitesse de la réaction par la diffusion naturelle en solution. L'électrode indicatrice plane est immergée dans la solution et portée au potentiel où se produit la réaction électrochimique de réduction de O_2 . Cette méthode a été appliquée en utilisant deux variantes : la *chronocoulométrie classique* et la *chronocoulométrie en présence d'une couche mince de solution*.

Dans ce cas de la *chronocoulométrie classique*, l'électrode en acier inoxydable est immergée dans un grand volume d'électrolyte (150 ml) saturé soit en azote soit en air. Cette électrode est portée à des potentiels appropriés. Des chronocoulogrammes ont été enregistrés aussi bien à une électrode immobile que tournante (200 tr min^{-1}).

La *chronocoulométrie en présence d'une couche mince de solution* a pour objectif de réaliser l'électrolyse complète de l'espèce (O_2) contenue dans un volume précis (de l'ordre du microlitre) au contact de l'électrode. Comme le montre la figure 2.5, ce volume est délimité en disposant une feuille de Kapton, de $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de même dimensions que le diamètre externe de l'enrobage de l'électrode (16 mm), entre la surface de l'acier inoxydable et un support solide (lame de verre posée sur une demi-bille de verre). Une fenêtre circulaire de 4 mm de diamètre est ouverte au centre de la feuille de Kapton ; elle est munie d'un canal assurant la continuité entre le microvolume et le reste de la solution. L'ensemble est immergé dans de l'eau de mer saturée en azote ou en oxygène. De façon à améliorer la reproductibilité des résultats, la pression à laquelle est soumis l'ensemble placé entre l'électrode et le support de verre est contrôlée par un capteur de force.

Le volume délimité de cette manière a été mesuré expérimentalement lors de la réduction d'une solution de $Fe(CN)_6^{3-}$ ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ dans l'eau de mer saturée en azote) au potentiel de

-0,55 V sur une surface en acier inoxydable 904L polie. La charge $Q/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est obtenue. La même expérience, cette fois réalisée dans l'eau de mer saturée en azote, sans $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, permet d'atteindre la charge Q/N_2 relative à la réduction des oxydes de surface. La charge correspondant à la réduction pure de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est donc $Q/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} - Q/\text{N}_2$.

En utilisant la loi de Faraday : $Q = n F C V$ (Eq. 2.15)

où : Q charge en coulomb (C)
 n nombre d'électrons
 F constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)
 C concentration de l'espèce en solution (mol l⁻¹)
 V volume de la solution (l)

Il est possible de déterminer le volume V de la solution. Ce volume a été estimé à 1,50 ± 0,07 µl. Connaissant ce volume, il est possible de déterminer le nombre d'électrons n consommés lors d'une réaction.

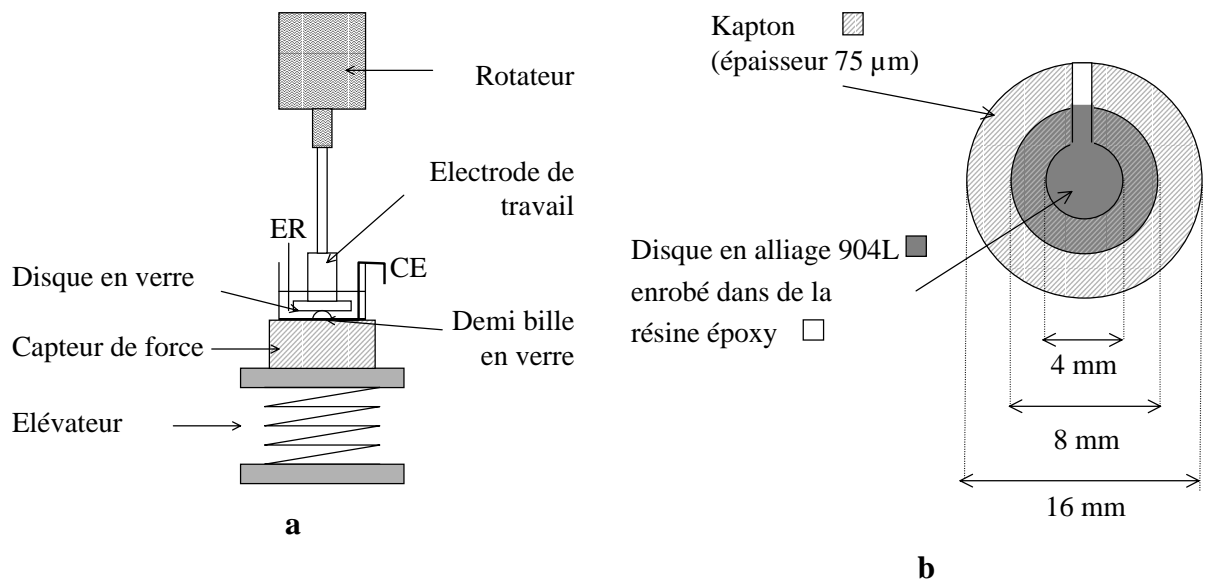


Figure 2.5 : Représentations schématiques du montage pour la chronocoulométrie en couche mince. **a** : vue générale du montage, **b** : surface du disque en acier inoxydable délimitée par le Kapton.

2.4. Spectroscopie de photoélectrons XPS (ou ESCA)

Les analyses par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Un spectromètre Vacuum Generators ESCALAB MARK II a été utilisé pour les analyses. La source de rayons X est la raie $K\alpha$ du magnésium (1253,6 eV). Les références utilisées sont l'or et le cuivre caractérisés par les niveaux d'énergies $Cu\ 2p_{3/2} = 932,7\ eV$ et $Au\ 4f_{7/2} = 83,9\ eV$. La pression partielle régnant dans la chambre d'analyse est inférieure à 10^{-9} mbar. La caractérisation des films d'oxydes a été faite en utilisant la technique d'analyse à angle variable. En faisant varier l'angle entre la surface de l'échantillon et celle de l'analyseur, il est possible d'obtenir des informations sur une stratification éventuelle des composés présents à la surface. Des mesures ont été réalisées à 90° et 45° : une profondeur d'environ $60\ \text{Å}$ est atteinte lorsque l'angle est de 90° ; elle est de $40\ \text{Å}$ à 45° . Des spectres ont été enregistrés à faible résolution, sur un large domaine d'énergie permettant de localiser les pics caractéristiques (Figure 2.6), et à haute résolution dans des régions correspondant aux pics principaux des éléments étudiés : Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p. Les spectres obtenus, après soustraction du fond continu, selon la méthode de Shirley, sont déconvolués à l'aide des fonctions mathématiques de Gauss et de Lorentz. Les compositions et les épaisseurs des films d'oxydes sont déterminées selon des calculs décrits par De Vito et Marcus¹⁴.

Figure 2.6 : Spectre large en énergie d'un échantillon en acier inoxydable 316L préalablement traité chimiquement par HF-HNO₃.

2.5. Techniques d'observation et de caractérisation du biofilm

2.5.1. La microscopie à épifluorescence

Le dénombrement des bactéries (vivantes et mortes) présentes sur une surface ou dispersées dans une solution, a été réalisé par comptage des cellules fluorescentes après coloration au DAPI (4,6-diaminophénylindole) ou à l'acridine orange une méthode dérivée de celle qui a été décrite par Hobbie et al¹⁷⁸. L'acridine orange se fixe à l'ADN et à l'ARN alors que le DAPI se lie spécifiquement à l'ADN ; c'est pourquoi, il n'est pas possible de différencier les bactéries mortes et vivantes.

➤ *Dénombrement de cellules présentes sur des surfaces*

L'échantillon à observer est immergé pendant au moins 3 heures dans une solution de formol à 2,5% filtrée (0,2 μm) avant d'être rincé dans des bains de salinité décroissante (eau de mer stérile -eau ultrapure milliQ). L'échantillon est ensuite plongé dans une solution de DAPI (4 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) ou d'acridine orange (0,1 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) pendant 10 minutes puis séché près d'une flamme. L'observation au microscope (grossissement 40 ou 100) se fait en immersion dans une huile non fluorescente. Une densité bactérienne surfacique est alors obtenue en réalisant 25 comptages aléatoires sur des zones définies.

➤ *Dénombrement de cellules présentes dans un volume d'eau de mer*

La coloration est réalisée en additionnant 1 ml de DAPI (10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) à 9 ml d'échantillon. Il est possible de conserver l'échantillon d'eau par addition de formaldéhyde (2,5%). Après 30 minutes de contact à l'obscurité, l'échantillon est filtré sur un filtre isopore noirci au noir d'Irgalan. Celui-ci est rincé avec de l'eau ultrapure milliQ filtrée, puis séché près de la flamme et déposé entre une lame et une lamelle de verre avec de l'huile non fluorescente. L'observation est réalisée au microscope à épifluorescence. Le comptage est effectué sur 25 champs choisis aléatoirement et d'aire connue. La densité bactérienne volumique peut être déterminée par la formule suivante :

$$n = \frac{N \times A}{V} \times \alpha \quad (\text{Eq. 2.16})$$

avec n : nombre de bactéries par ml
 N : nombre moyen de bactéries par champ
 V : volume filtré (ml)
 A : surface du filtre / surface du champ
 α : coefficient de dilution

2.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Des clichés du biofilm ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI S-3200 N. Il est nécessaire d'effectuer une préparation de surface avant l'observation. Les surfaces sont plongées dans une solution de glutaraldéhyde (2,5 %). Les échantillons subissent ensuite des étapes de désalinisation dans des bains d'eau de mer naturelle filtrée (0,2 μm) et d'eau ultrapure MilliQ v/v : 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Une déshydratation est alors effectuée dans des mélanges éthanol / eau ultrapure milliQ v/v : 0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10, 100/0. Les échantillons sont enfin métallisés par une fine couche d'or avant d'être observés.

2.5.3. Numération des microflores bactériennes cultivables

Les numérations ont été effectuées par le laboratoire d'études et d'analyses bactériologiques, Micromer (Brest) et portaient sur trois types de microflores bactériennes cultivables : aérobie, anaérobie facultative et anaérobie stricte (§ 1.4.1.1).

► *Décrochage du biofilm*

Le biofilm est décroché de la surface sur laquelle il s'est formé à l'aide d'un écouvillon stérile, puis mis en suspension dans 10 ml d'une solution de NaCl (20g l⁻¹) stérile dépourvue d'oxygène. L'utilisation d'une solution dépourvue d'oxygène vise à préserver au mieux la microflore anaérobie stricte, dont la survie peut être affectée par contact avec O₂. Une fraction de cette suspension est immédiatement utilisée pour effectuer les dénombrements des microflores bactériennes cultivables ; l'autre partie est fixée au formaldéhyde (2,5% en concentration finale).

➤ *Numération des microflores bactériennes cultivables*

Ces microflores ont été recherchées sur milieu de culture liquide (Marine Broth, DIFCO) ou gélosé (Marine Agar 2216E, DIFCO)¹⁷⁹. Ce milieu standardisé est peu sélectif et adapté à la croissance de la microflore hétérotrophe marine. Les techniques de numérations utilisées sont :

- l'étalement sur milieu gélosé (microflores aérobie et anaérobie facultative),
- la méthode du NPP (nombre le plus probable) en milieu liquide (microflore aérobie et anaérobie stricte).

2.5.4. Numération des microalgues

Les microalgues sont dénombrées directement sur la surface par microscopie photonique à épifluorescence en utilisant un filtre permettant d'observer la fluorescence naturelle de la chlorophylle *a*.

2.6. Dosage de l'oxygène dissous

2.6.1. Dosage volumétrique par la méthode de Winkler

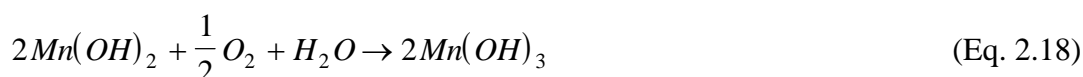
Pour le dosage de l'oxygène dissous, la méthode de Winkler demeure la méthode de référence³⁶.

Principe de la méthode :

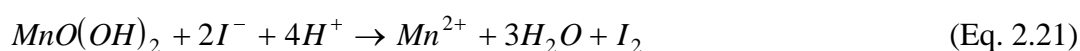
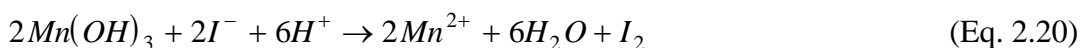
On ajoute à l'eau à analyser une solution de manganèse (II) que l'on précipite par une base forte :



L'oxygène dissous oxyde le manganèse(II) de l'hydroxyde précipité aux degrés d'oxydation III et IV :



Lorsque l'oxygène est totalement réduit, le milieu est acidifié et le précipité se dissout. Le manganèse est réduit au degré d'oxydation II par l'iodure introduit, dès le début de l'analyse, avec la solution de base forte :



Compte tenu de l'excès d'iodure, l'iode est solubilisé sous la forme de triiodure, I_3^- ; cette espèce est ensuite dosée par le thiosulfate :



Mode opératoire :

2 flacons en verre blanc à rodage normalisé sont remplis de la solution à analyser sans emprisonner de bulles d'air. Le volume de chaque flacon doit être connu avec précision (100 à 150 ml).

On introduit 1 ml d'une solution de Mn^{2+} (3 mol l^{-1}), $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck)

On ajoute 1 ml d'une solution basique d'iodure : $NaOH$ (8 mol l^{-1}), NaI (4 mol l^{-1}) (Fluka)

Le flacon est fermé avec un bouchon à base conique, veillant à ne pas introduire d'air ; la solution est agitée fortement. L'oxygène étant réduit, les échantillons peuvent être conservés au moins un mois immergés sous de l'eau, ce qui évite le dessèchement du rodage et la diffusion de l'oxygène atmosphérique.

Finalement, on introduit 1 ml d'une solution 5 M de H_2SO_4 . Le flacon est rebouché et le milieu agité jusqu'à dissolution complète du précipité.

Après avoir rejeté 20 ml de solution, le dosage est effectué par du thiosulfate 0,01 mol l^{-1} ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Fluka) à l'aide d'un doseur automatique (Metrohm E536 ~ 655 Dosimat). Le thiosulfate est étalonné avant chaque mesure par de l'iodate de potassium (KIO_3 , 1/60 mol l^{-1} Titrisol Merck)

2.6.2. Utilisation d'une sonde à oxygène

Une sonde à oxygène (TriOxmatic 600 WTW reliée à un oxymètre TriOxmatic 161T WTW) a été utilisée pour déterminer la concentration en oxygène dissous dans l'eau de mer. Le milieu doit être agité pendant la mesure. Le principe de la sonde est basé sur le modèle de l'électrode de Clark : une cellule électrochimique à trois électrodes est séparée du milieu de mesure par une membrane perméable à l'oxygène (Téflon ou Tefzel, 50µm) ; l'électrode de référence et la contre-électrode sont en argent et l'électrode de travail est en or. Pendant la mesure, un potentiel de -0,65 V est appliqué entre l'anode et la cathode. Cette sonde a notamment été très utile pour les expériences réalisées sous atmosphères contrôlées d'oxygène ($0 \leq [O_2] \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$). Elle est reliée à un ordinateur qui régule l'ouverture et la fermeture de vannes permettant l'arrivée d'azote et/ou d'oxygène dans la solution.

2.7. Méthodes de dosage du peroxyde d'hydrogène en eau de mer

2.7.1. Dosage volumétrique par les sels cériques

La méthode décrite par Charlot¹⁷⁴ est basée sur l'oxydation de H_2O_2 par les sels cériques selon la réaction suivante :



La fin de la réaction est mise en évidence au moyen de l'orthophénanthroline ferreuse.

Avant de tester la méthode en eau de mer naturelle, des essais préliminaires ont été réalisés en milieu H_2SO_4 1N, NaCl 0,7 mol l^{-1} tamponné à pH 8 et en eau de mer filtrée (0,7 µm). Ces essais étant concluants, la méthode de dosage de H_2O_2 en eau de mer naturelle a été réalisée de la même façon.

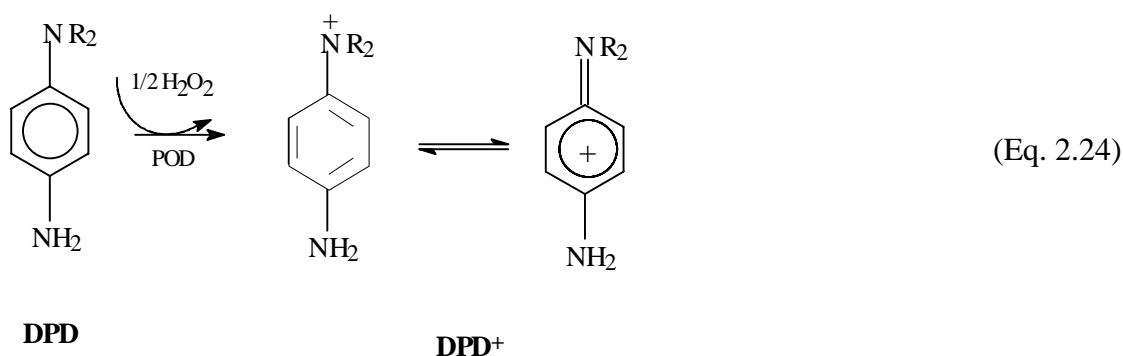
Cette méthode de dosage peut être utilisée pour doser le peroxyde d'hydrogène en eau de mer à condition que sa concentration soit supérieure à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

2.7.2. Dosage enzymatique par spectrophotométrie

Bien que plusieurs méthodes d'analyse de H_2O_2 à de faibles concentrations aient été développées au cours de ces dernières années¹⁸⁰⁻¹⁸², aucune d'entre elles n'est assez simple pour être utilisée couramment. De plus, ces différentes méthodes présentent de nombreuses interactions avec les espèces dissoutes, présentes dans les eaux naturelles. La méthode mise au point par Bader et al.¹⁸³ est simple. De plus, cette méthode met en jeu des équipements de laboratoire et des produits commerciaux utilisés couramment.

Elle est basée sur l'oxydation de la N,N diethyl-*p*-phenylènediamine (DPD) par H_2O_2 en présence de peroxydase de Raifort (POD).

La réaction conduisant à l'oxydation de la DPD catalysée par la POD est schématisée ci-après :



Ce radical cationique DPD^+ est stabilisé par résonance et forme une substance colorée assez stable qui présente deux maxima d'absorbance à 510 et 551 nm¹⁸⁴.

Mode opératoire :

27 ml d'eau sont introduits dans un bécher de 50 ml avec un barreau magnétique. Le pH est ajusté à 6 par addition d'une solution tampon ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de K_2HPO_4 et $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de KH_2PO_4) (Prolabo). A cette solution, on ajoute la DPD (Merck), dont la concentration dans la solution est $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, et 50 μl de POD (Boehringer, Mannheim, Grade II, lyophilisée, activité spécifique 100 unités mg^{-1}). Au bout de 10 s, la solution est transférée dans une cellule spectrophotométrique (trajet optique de 1 cm). Le spectre d'absorption est enregistré sur la gamme 450-650 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Jenway modèle 6400, dans les 60 secondes suivant l'ajout de POD. Au-delà de 60 s, la mesure est faussée par l'oxydation de la DPD au

contact de l'oxygène dissous et de lumière. Le coefficient d'extinction molaire, à 550 nm, est $\varepsilon = 17\,000 \text{ mol l}^{-1}$.

Cette méthode permet de mesurer la concentration du peroxyde d'hydrogène soit in situ (cellules en quartz de trajet optique 0,5 mm ayant séjourné dans le milieu naturel) soit dans le biofilm développé sur des plaques d'acier inoxydable ou sur des lamelles de verre. Dans ce cas, le biofilm est récupéré après passage de l'échantillon aux ultrasons (20 minutes), en plaçant les plaques ou les lamelles dans un bécher contenant 27 ml d'eau de mer naturelle.

Pour la détection de H_2O_2 dans des biofilms formés sur les parois des cellules spectrophotométriques à faible trajet optique, les réactifs ont été déposés directement dans la cellule : 100 μl de solution tampon pH 6, puis 50 μl de DPD et enfin 50 μl de POD. L'étalonnage est réalisé en ajoutant ces différents réactifs à 50 μl d'une solution de H_2O_2 dans l'eau de mer.

2.7.3. Utilisation de tests commerciaux

Le test Merckoquant (Merck, référence 1.10011.0001) a été utilisé pour observer la présence de peroxyde d'hydrogène sur des surfaces en acier inoxydable ou de verre couvertes d'un biofilm, après vieillissement en eau de mer naturelle. Ce test qui utilise une peroxydase et un indicateur coloré devenant bleu en présence de H_2O_2 est utilisable pour une gamme de concentration en H_2O_2 comprise entre $1,5 \cdot 10^{-5}$ et $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. D'après les informations fournies par le fabricant, aucune interférence due aux cations et anions de l'eau de mer n'est à craindre.

Le test est appliqué sur une zone de surface bien définie et la concentration en H_2O_2 est obtenue par comparaison visuelle avec une échelle de couleurs. L'information fournie de cette manière demeure d'ordre semi-quantitatif.

Chapitre 3

*Etude électrochimique de la réaction de réduction
de l'oxygène sur les aciers inoxydables,
selon le traitement de surface*

L'étude bibliographique (Chapitre 1), réalisée sur les processus de réduction de l'oxygène indique que la réaction est très sensible aux états de surface ; cela est d'autant plus évident lorsque les matériaux ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes, comme c'est le cas pour les aciers inoxydables. L'établissement de ce film de surface est très influencé par l'environnement dans lequel se trouve le métal, ce qui lui confère des caractéristiques variables (structure, composition, épaisseur...) ; des répercussions sur la réaction de réduction de l'oxygène à sa surface sont alors prévisibles, mais elles ne sont pas à l'heure actuelle réellement élucidées.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus lors de l'étude des mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène en fonction de différents états de surface des aciers inoxydables. Les effets du prétraitement cathodique, du polissage, de la passivation électrochimique et des traitements chimiques seront examinés. Les observations sur la réduction de l'oxygène seront discutées à la lumière des informations acquises, par ESCA, sur les caractéristiques des films d'oxyde.

3.1. Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène

Les termes de surface "pré-réduite", "polie", "passivée électrochimiquement" et "traitée chimiquement par HF-HNO₃ ou par le peroxyde d'hydrogène" sont employés dans cette partie. Ils désignent des états de surface bien définis dont l'obtention est détaillée dans l'exposé des conditions expérimentales (Chapitre 2, § 2.2.2). L'étude de la réduction de O₂ a été réalisée sur deux aciers inoxydables : le 904L et le 316L, dont les compositions respectives sont également présentées dans le chapitre 2 (§2.2.1.).

3.1.1. Réduction de l'oxygène sur un acier inoxydable 904L en fonction des traitements de surface

3.1.1.1. Surface préréduite

Le traitement cathodique de préréduction de la surface des aciers inoxydables permet de supprimer certains des oxydes superficiels formés au cours du polissage, particulièrement les oxydes de fer^{16,33}. Cette forme de polissage électrochimique est couramment employée pour obtenir des surfaces plus reproductibles, non seulement des aciers inoxydables mais aussi du platine ou de l'or.

➤ *Etude à l'électrode à disque tournant*

Des voltammogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de rotation de l'électrode afin de déterminer le nombre apparent d'électrons échangés par molécule de O₂ réduite sur des surfaces préréduites d'alliage 904L, en contact avec de l'eau de mer naturelle à 20°C et en équilibre avec l'atmosphère (Figure 3.1). On observe des vagues de réduction caractérisées par un potentiel de demi-vague de -0,5 V, dont le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. La figure 3.2 présente les variations du courant limite de diffusion, corrigé du courant résiduel, en fonction de $Nr^{1/2}$ (Nr : vitesse de rotation de l'électrode en tour par minute). Elles sont tracées pour 3 valeurs de potentiel -0,75, -0,80 et -0,85 V. Les valeurs théoriques pour un nombre d'électrons de 2 et de 4 échangés par molécule d'O₂ sont également représentées ; le calcul a été réalisé en utilisant une concentration en O₂ de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, un coefficient de diffusion égal à $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁵⁷ et une viscosité cinématique de $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La concentration en oxygène est déterminée par la méthode de Winkler (§2.6.1). La variation linéaire de $i = f(Nr^{1/2})$ indique que le transport de l'oxygène est le facteur limitant de la réaction pour des vitesses de rotation inférieures ou égales à 600 tr min^{-1} puisque la loi de Levich est suivie. Aux vitesses de rotation plus importantes, les points s'écartent légèrement de la droite, ce qui signifie que le processus n'est plus seulement gouverné par la diffusion pure mais qu'il y a compétition avec un autre phénomène limitant la cinétique d'un processus réactionnel à la surface de l'électrode.

Le traitement de Koutecky-Levich appliqué à la variation du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode apporte des informations sur la cinétique de la réduction. Les droites représentant l'évolution de $1/i$ en fonction de $1/Nr^{1/2}$ sont reportées sur la Figure 3.3 pour les 3 potentiels. L'ordonnée à l'origine permet de déterminer le courant cinétique qui est proche de zéro. Ceci signifie que les processus de réduction sont dominés par la diffusion à ces potentiels ; cela n'est pas étonnant car les potentiels sont situés sur le plateau de réduction. A partir des pentes des droites théoriques et expérimentales, il est possible d'estimer le nombre d'électrons impliqués dans la réduction de O_2 : celles-ci indiquent que le processus est majoritairement la réaction à 4 électrons. Babic et Metikos-Hukovic⁵³ font une observation identique sur les mécanismes de réduction de O_2 sur un alliage 304 préréduit de la même façon.

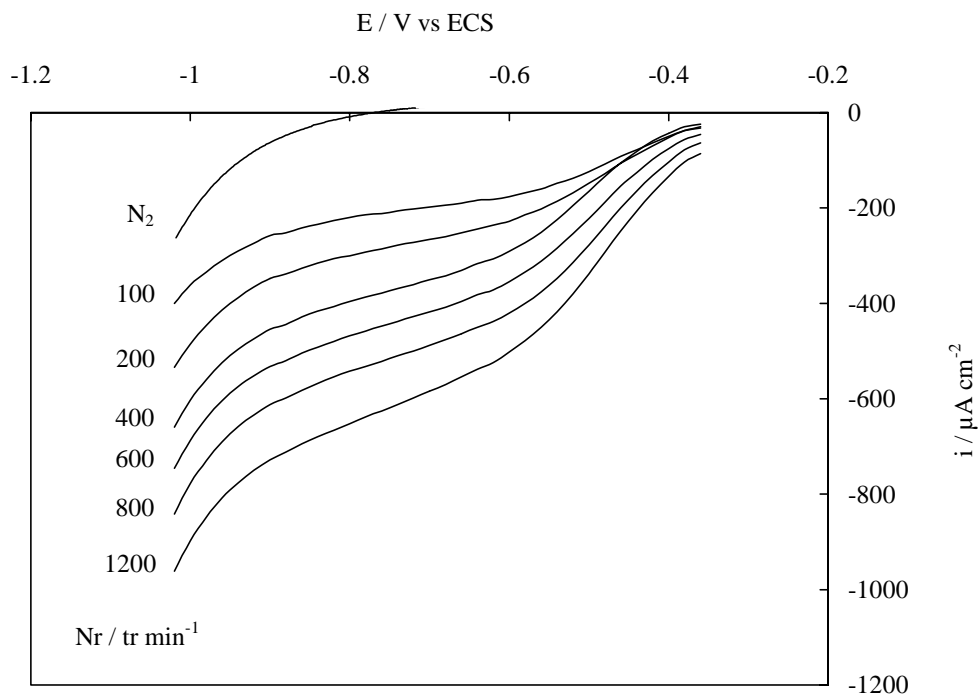


Figure 3.1: Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la réaction de réduction de O_2 sur acier inoxydable 904L préréduit.

Eau de mer naturelle à $20^\circ C$ saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

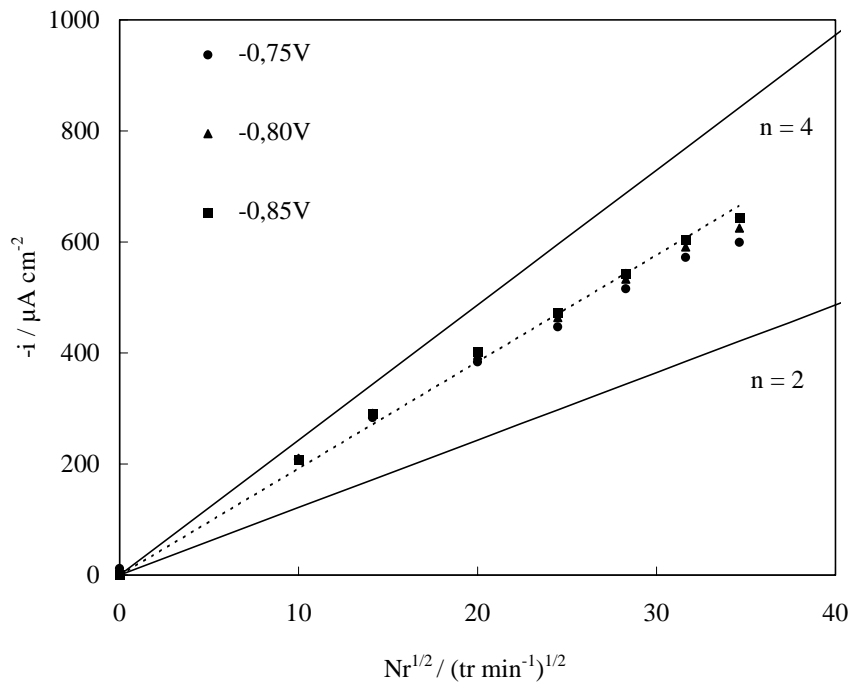


Figure 3.2 : Variation du courant de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L pré-réduit, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

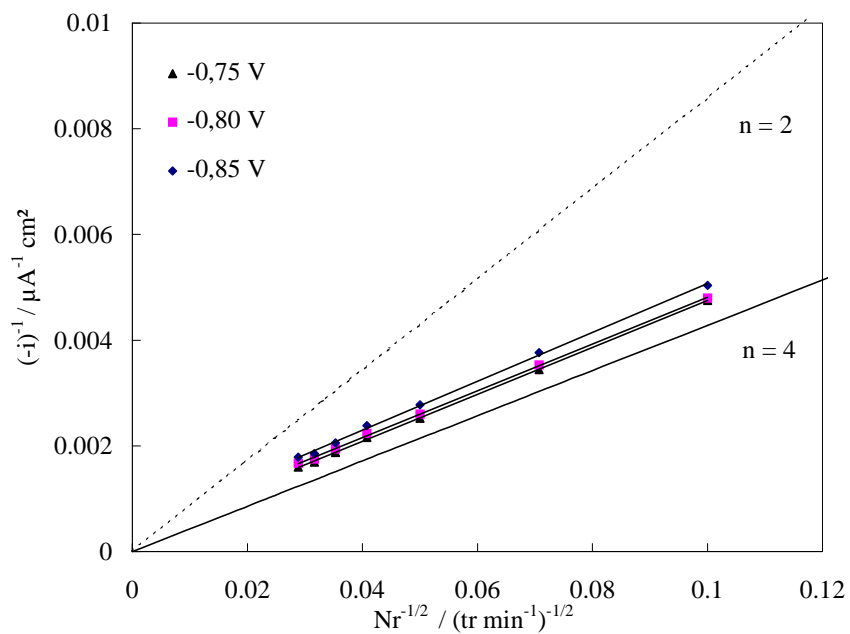


Figure 3.3 : Traitement selon Koutecky-Levich de la variation du courant de réduction de O_2 sur l'acier inoxydable 904L pré-réduit en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

Eau de mer naturelle à 20 °C saturée en air, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

➤ *Etude à l'électrode tournante à disque et à anneau*

L'électrode tournante à disque et à anneau (§ 2.3.2) permet de mesurer la quantité de peroxyde d'hydrogène produit pendant la réduction de O_2 . Cette technique analytique complète l'analyse des paramètres de la réaction électrochimique. Les résultats observés pour le courant de disque I_d et le courant d'anneau I_a sont présentés sur la figure 3.4, l'anneau étant porté au potentiel d'oxydation de H_2O_2 , soit 0,85 V. Un courant d'oxydation apparaît à l'anneau lors de la réduction de O_2 sur le disque ; il correspond à la réduction d'une fraction α de l'oxygène selon le mécanisme à 2 électrons : $\alpha = 0,20$ (§ 2.3.2). Cette expérience indique que le mécanisme de réduction de l'oxygène n'est pas simple, O_2 est réduit en eau ($4 e^-$) sur certains sites et simultanément en peroxyde d'hydrogène ($2 e^-$) en d'autres domaines de l'électrode. Néanmoins, le processus majoritaire de réduction de O_2 sur les surfaces pré-réduites est le mécanisme à 4 électrons.

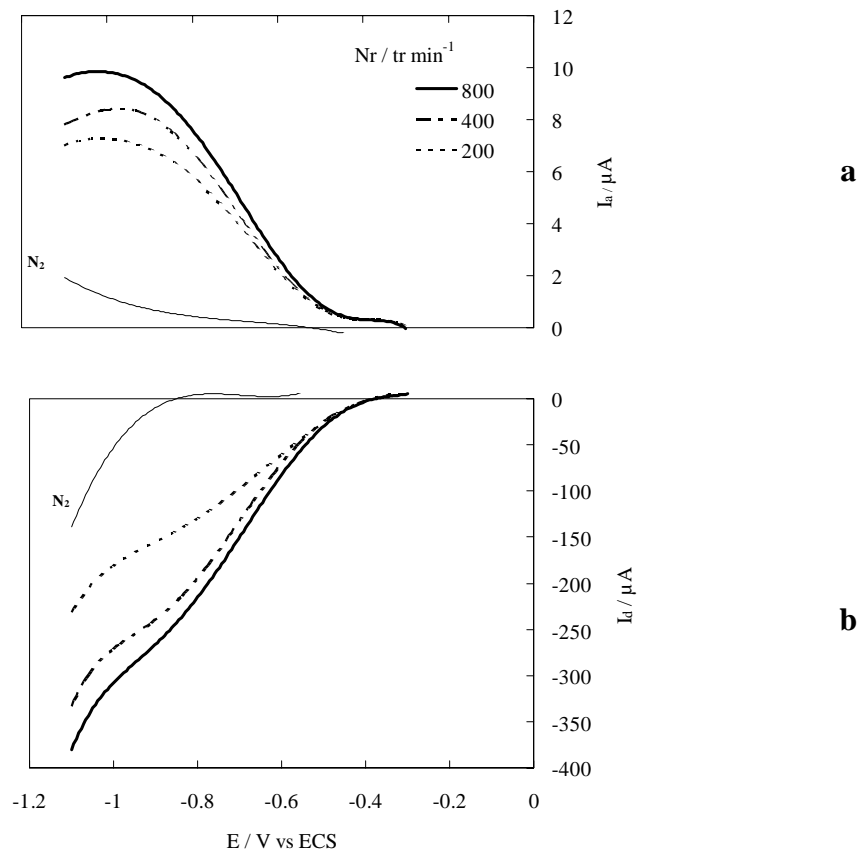


Figure 3.4: Réduction de l'oxygène sur un disque en acier inoxydable 904L pré-réduit en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

a : courant détecté à l'anneau, **b** : courant de réduction de O_2 ($[O_2] = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)

Eau de mer naturelle, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{anneau}} = 0,85 \text{ V}$.

Les expériences de Zecevic et al.⁴⁴ indiquent aussi une faible production de H₂O₂, correspondant à environ 0,5% du courant de disque, au cours de la réduction de O₂ à la surface d'une électrode en fer préréduit.

3.1.1.2. Surface polie

a. Analyse voltammétrique de la réduction de O₂

► Etude à l'électrode à disque tournant

Comme pour l'étude de la surface préréduite, nous avons tracé des voltammogrammes à différentes vitesses de rotation de l'électrode dans une eau de mer à 20°C saturée en air, sur une surface d'alliage 904L, immédiatement après le polissage. La figure 3.5 présente l'allure de ces courbes.

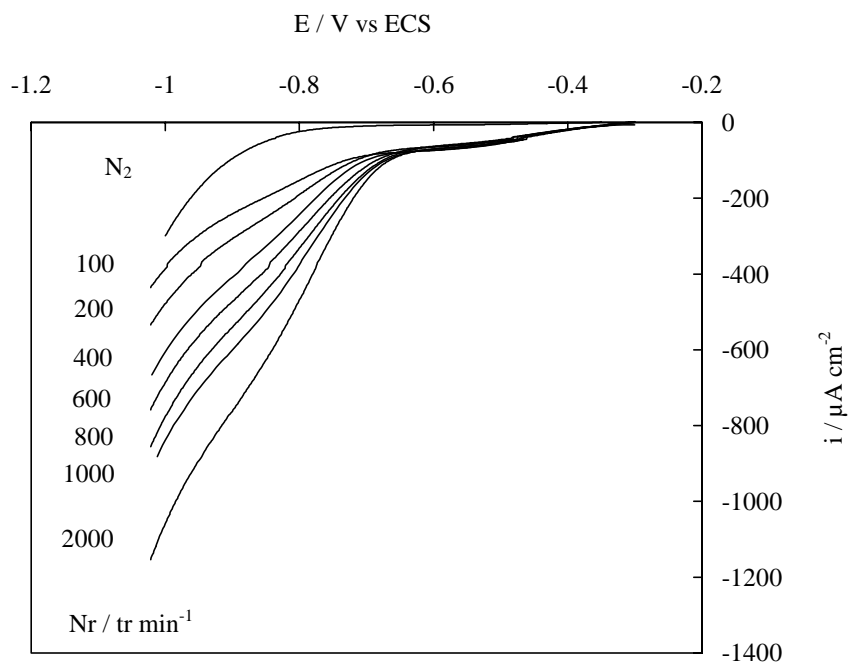


Figure 3.5 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la réaction de réduction de O₂ sur un acier inoxydable 904L poli.

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Quelle que soit la vitesse de rotation de l'électrode, le voltammogramme comporte deux vagues de réduction :

- un premier plateau de réduction dont le potentiel de demi-vague est $-0,45\text{ V}$ et dont le courant limite est indépendant de la vitesse de rotation ($-70\ \mu\text{A cm}^{-2}$). Cette vague, que nous désignerons par le terme de ‘prévague’ se situe dans le domaine de potentiel où sont habituellement réduits les oxydes ferriques^{16,29}.

- une seconde vague débutant à $-0,7\text{ V}$ apparaît ensuite : elle est caractérisée par un plateau mal défini mais dépendant de la vitesse de rotation, ce qui indique une limitation du courant par le transport de O_2 dans la solution. Son potentiel de demi-vague est de $-0,75\text{ V}$.

A partir de ces voltammogrammes, les courants limites expérimentaux mesurés au potentiel de $-0,9\text{ V}$ ont été comparés aux valeurs déduites de l'équation de Levich (après soustraction du courant résiduel). Ceci est représenté sur la figure 3.6. Les points s'alignent sur une droite dont la pente est intermédiaire entre celles des droites théoriques à 2 et à 4 électrons.

L'analyse des résultats selon le traitement de Koutecky-Levich, $1/i = f(Nr^{-1/2})$, montre que le nombre apparent d'électrons échangés par molécule de O_2 est $n = 2,7$ (Figure 3.7). L'électrode tournante à disque et anneau devrait apporter des informations complémentaires.

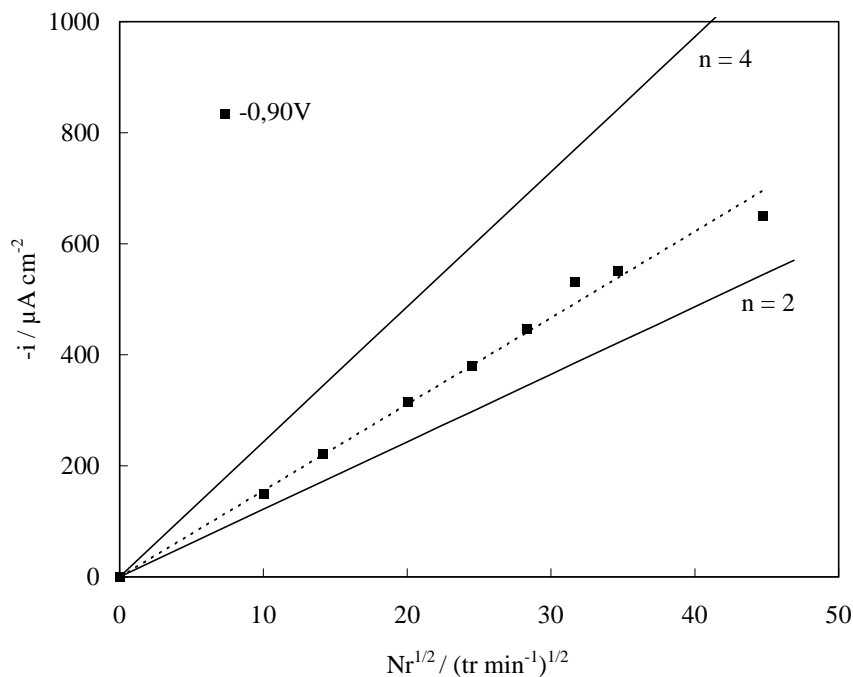


Figure 3.6 : Variation du courant de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L poli, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$.

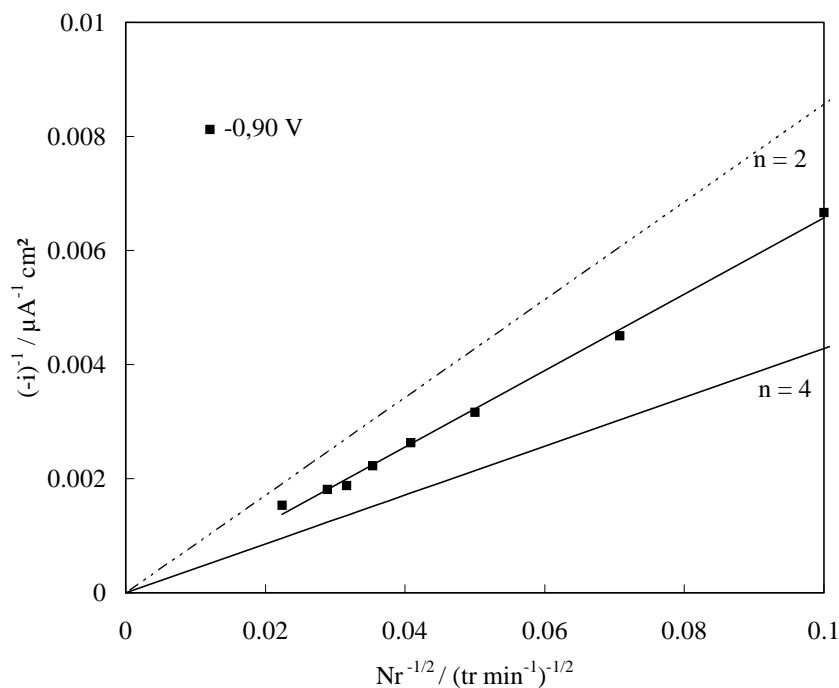


Figure 3.7 : Traitement selon Koutecky-Levich de la variation du courant de réduction de O_2 sur l'acier inoxydable 904L poli, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Si l'électrode polie est ensuite exposée à l'air, on observe une très nette évolution de l'allure des voltammogrammes de la réduction de O_2 (Figure 3.8). Des courbes de polarisation ont été enregistrées après 24 heures et 2 mois d'exposition à l'air ambiant ; elles ont été comparées à la courbe obtenue sur une surface fraîchement polie. On remarque une diminution de l'intensité de la vague de réduction de O_2 ($E_{1/2} = -0,75 \text{ V}$), dès 24 heures d'exposition. Après deux mois, la vague limitée par le transport de O_2 en solution a disparu ; on observe seulement la vague dont le potentiel $E_{1/2}$ est de $-0,45 \text{ V}$ et dont le courant limite ($-70 \mu\text{A cm}^{-2}$) est insensible à la vitesse de rotation de l'électrode. Ce plateau est confondu avec la pré vague, caractéristique des courbes intensité-potential observées sur des surfaces fraîchement polies (Figure 3.5). De ces observations, on peut conclure que la surface oxydée à l'air, notamment celle exposée 2 mois, est peu active lors de la réduction de O_2 ; le courant mesuré est très inférieur à celui qui est limité par le transport de l'oxygène dans la solution (Figure 3.6) ; un autre phénomène, plus lent, limite donc la vitesse de la réaction de réduction de O_2 .

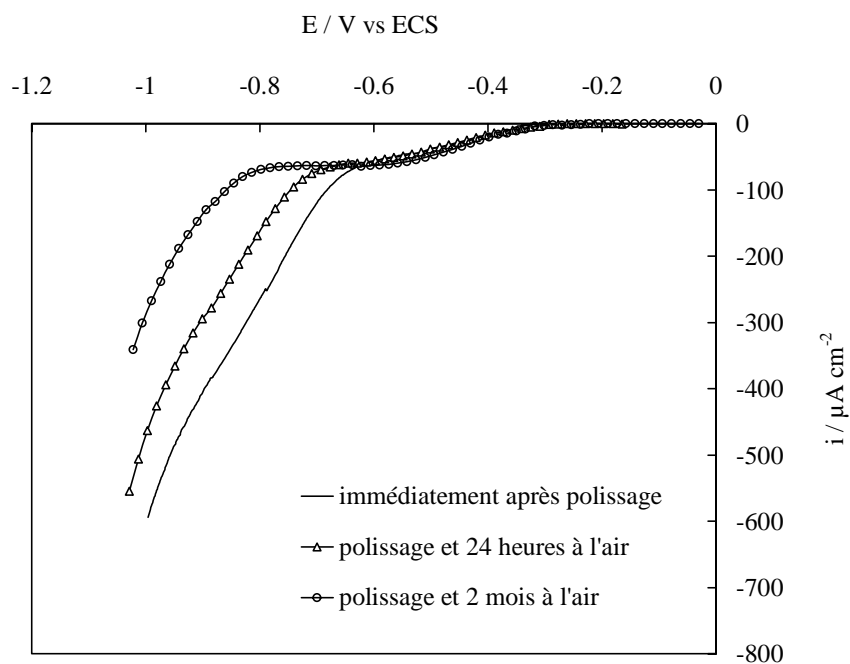


Figure 3.8 : Réaction de réduction de O_2 sur acier inoxydable 904L poli après exposition de la surface à l'air. Eau de mer naturelle à $20^\circ C$ saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

➤ *Etude à l'électrode tournante à disque et à anneau*

Les résultats obtenus au moyen de la technique de l'électrode tournante à disque et à anneau (Figure 3.9) montrent une production de peroxyde d'hydrogène pendant la réduction de O_2 sur la surface polie. La quantité d'oxygène réduit selon le mécanisme à 2 électrons est environ de 10% ; le processus dominant est le mécanisme à 4 électrons. Cependant, ce résultat est imparfait car la reproductibilité des expériences n'est pas satisfaisante. Il est en effet permis d'envisager que l'état de surface des échantillons d'acier inoxydable poli est difficilement reproductible. Si on considère le nombre d'électrons estimé d'après le traitement de Koutecky-Levich (environ 3), la fraction de O_2 réduit selon un mécanisme à 2 électrons aurait dû être de 50% et le courant d'anneau de l'ordre de $40 \mu A$ à 400 tr min^{-1} , dans la mesure où le coefficient de collection est de 0,25 (§2.3.2). Comme ce n'est pas le cas, il est donc probable que l'anneau de platine a été pollué par des composants de l'eau de mer (sulfures...), d'autant plus qu'aucun nettoyage électrochimique de l'anneau n'a été effectué pour ne pas perturber l'environnement autour du disque. Par ailleurs, l'interchangeabilité du disque d'acier ne permet pas de mettre exactement au même niveau la surface du disque et celle de l'anneau, ce qui doit perturber les transferts de matière d'une électrode vers l'autre.

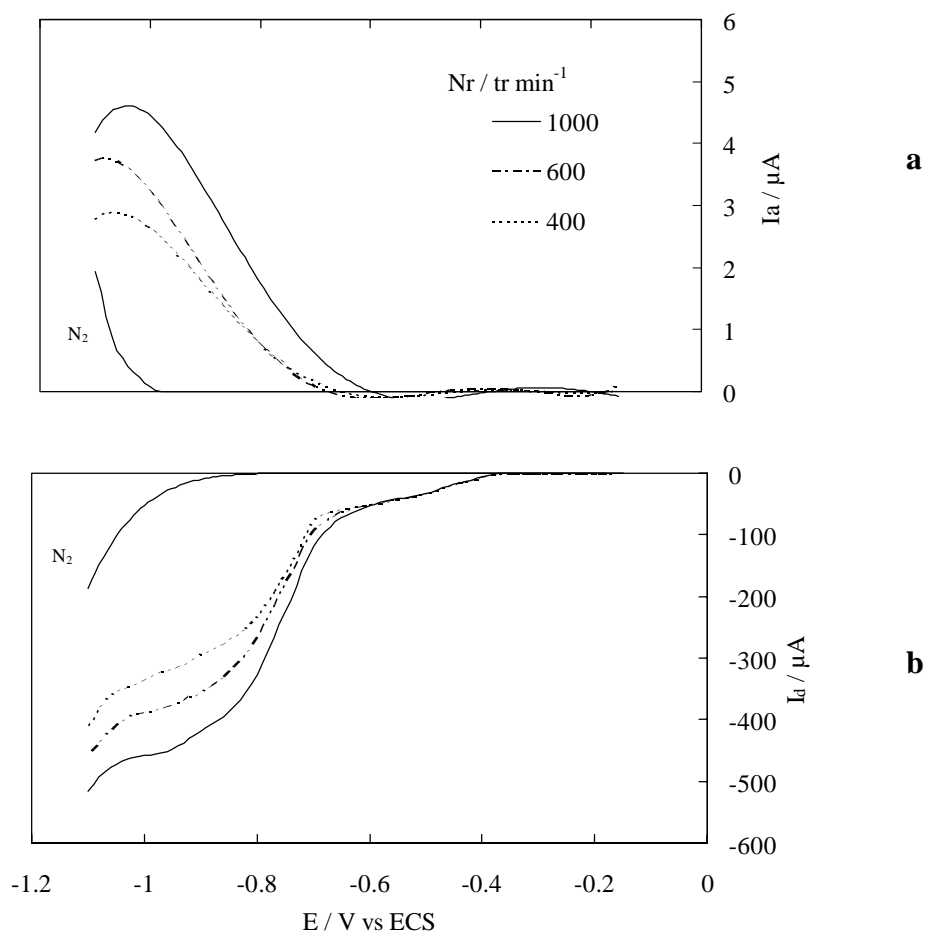


Figure 3.9 : Réduction de l’oxygène sur un disque en acier inoxydable 904L poli en fonction de la vitesse de rotation de l’électrode.

a : courant détecté à l’anneau, **b :** courant de réduction de O_2 ($[O_2] = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)

Eau de mer naturelle, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{anneau}} = 0,85 \text{ V}$.

➤ *Influence de la concentration en oxygène dissous*

En étudiant l’influence de la concentration en oxygène dissous dans l’électrolyte sur la réaction de réduction à la surface de l’alliage poli, on peut espérer obtenir des informations complémentaires sur la cinétique. Le courant de réduction de l’oxygène, à $-0,9 \text{ V}$, croît proportionnellement à l’augmentation de la teneur en oxygène du milieu (Figure 3.10). Par ailleurs, il est important de souligner que le courant limite de la prévalgue ($-0,6 \text{ V}$), qui évolue moins que le courant limite de la vague observée à des potentiels inférieurs, est cependant une fonction linéaire de la teneur en O_2 dans l’électrolyte de mesure. Cette observation, liée au fait que la prévalgue est indépendante de la vitesse de rotation de l’électrode, et donc du transport de O_2 en solution, semble indiquer une limitation du processus de réduction de O_2 par sa diffusion à

travers les oxydes de surface. On peut également penser que les caractéristiques des oxydes formés à la surface de l'alliage, dès le contact avec le milieu, sont dépendantes de la teneur en oxygène de la solution.

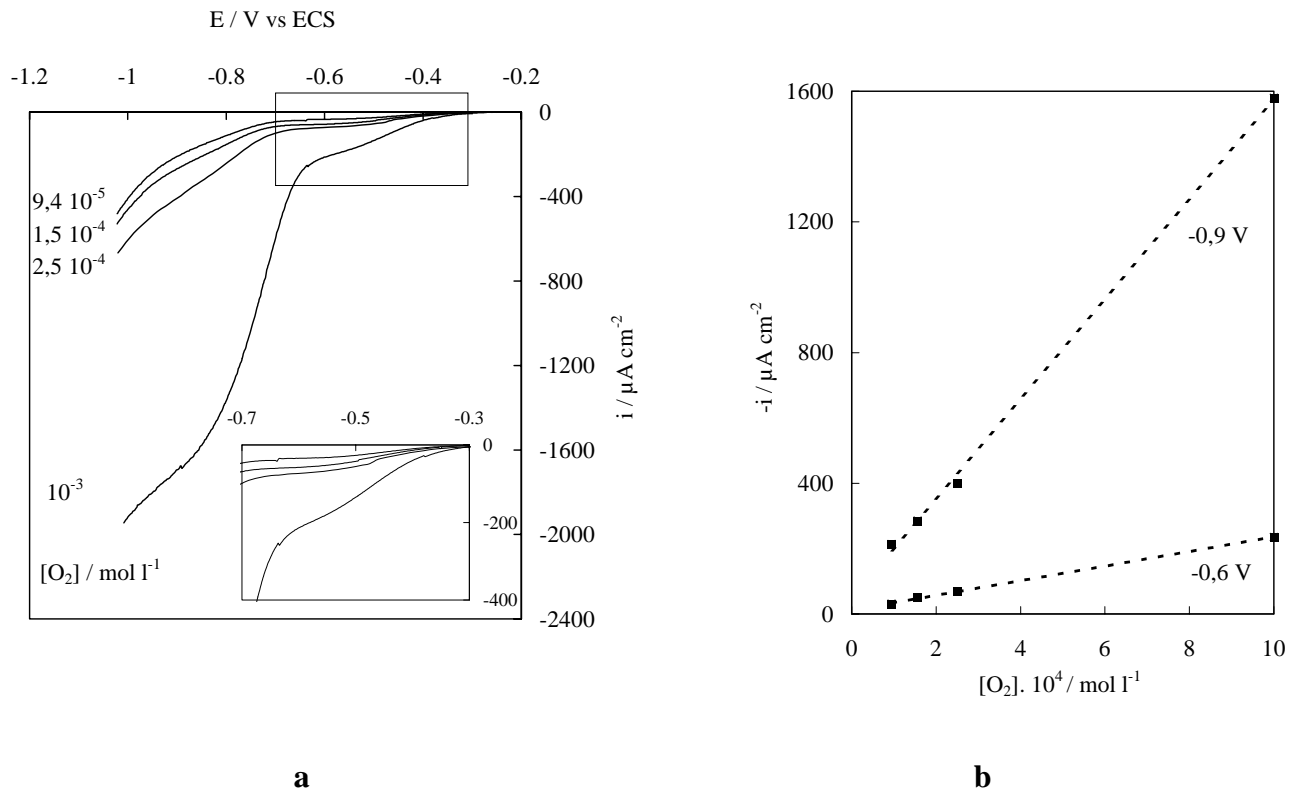


Figure 3.10 : Influence de la concentration sur la réaction de réduction de O_2 à l'électrode tournante en acier inoxydable 904L polie.

Eau de mer naturelle à 20°C . **a** : voltammogrammes, $N_r = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, **b** : $i = f([\text{O}_2])$.

Dans le but de compléter l'étude des mécanismes de réduction de O_2 sur une surface polie et de déterminer avec précision le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de O_2 , des techniques coulométriques ont également été utilisées.

b. Etude chronocoulométrique de la réduction de O_2

La chronocoulométrie en présence d'une couche mince de solution (§ 2.3.3) permet d'estimer le nombre moyen d'électrons impliqués dans la réaction de réduction de O_2 , à partir de mesures de charges dans des volumes de solution limités et bien définis ($1,5 \mu l$). L'électrode est ainsi portée au potentiel auquel se produit la réduction de O_2 . Des chronocoulogrammes à deux potentiels $-0,85 V$ et $-0,6 V$, ont été enregistrés sur des surfaces en acier inoxydable 904L polies. Les expériences ont été réalisées dans des eaux de mer saturées soit en azote soit en oxygène comme le montrent les figures 3.11 et 3.12.

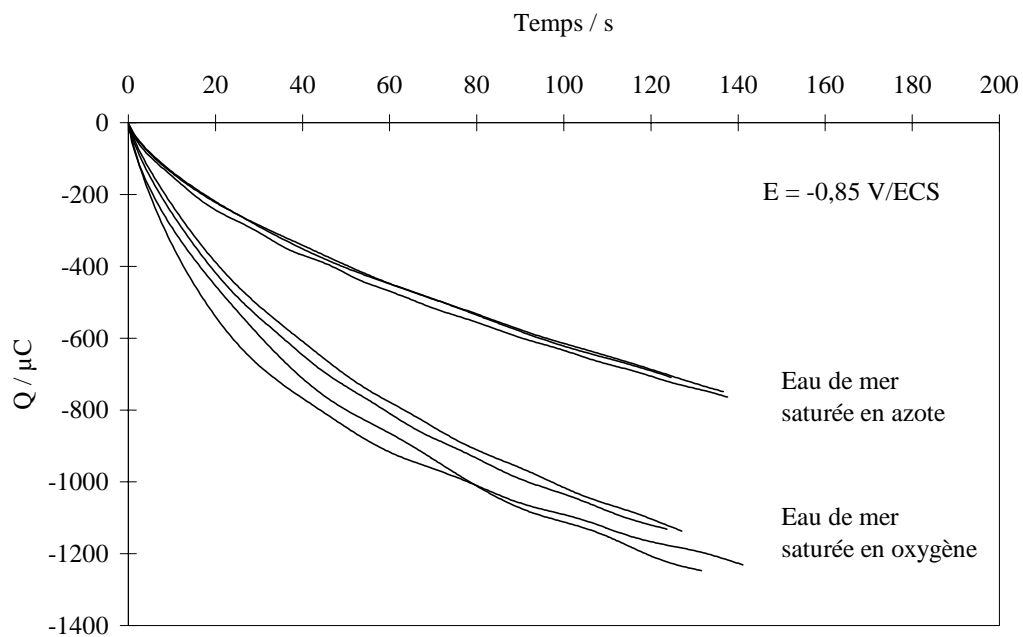


Figure 3.11 : Chronocoulométrie en couche mince de la réduction de O_2 sur différentes électrodes en acier inoxydable 904L poli. Eau de mer naturelle.

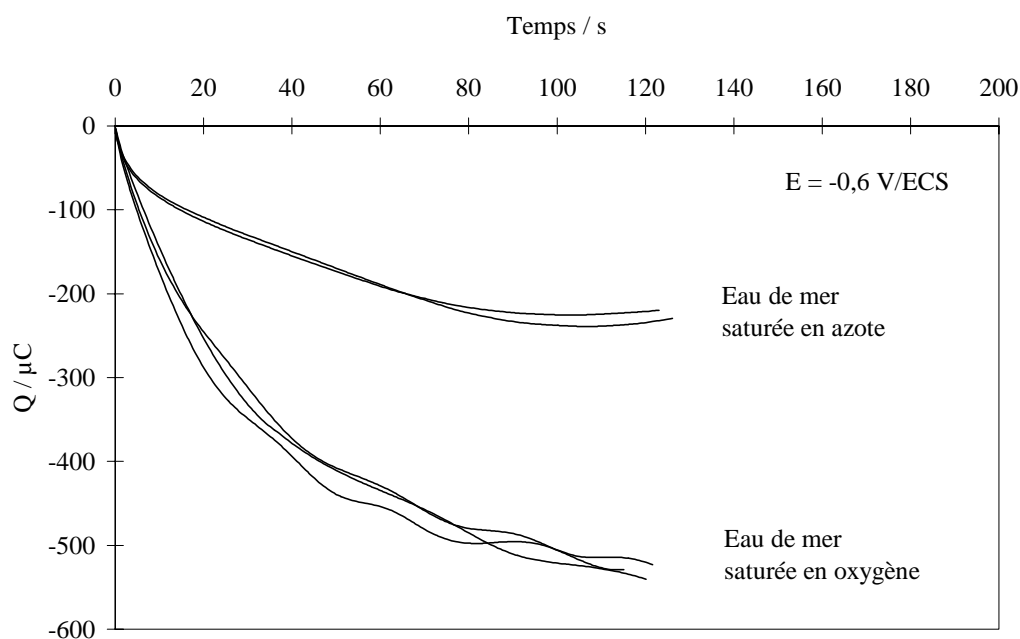


Figure 3.12 : Chronocoulométrie en couche mince de la réduction de O₂ sur différentes électrodes en acier inoxydable 904L poli. Eau de mer naturelle.

Pour calculer le nombre d'électrons impliqués dans la réduction de O₂, il est nécessaire de déduire la charge correspondant à la réduction des oxydes, cette dernière étant mesurée sous azote. A l'aide de la loi de Faraday, nous avons alors pu évaluer le nombre moyen apparent d'électrons nécessaire à la réduction d'une molécule d'oxygène. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 3.1.

Potentiel (V vs ECS)	Charge échangée en solution saturée en O ₂ , Q / μC	Charge échangée en solution saturée en N ₂ , Q / μC	Nombre d'électrons / molécule de O ₂
-0,85	1065 ± 35	614 ± 10	3,1 ± 0,2
-0,60	512 ± 8	230 ± 5	2,0 ± 0,3

Tableau 3.1 : Mesure des charges et du nombre d'électrons lors de la réduction de O₂ sur des surfaces polies d'acier inoxydable 904L en fonction du potentiel.

Les charges sont mesurées après 100 s.

Le nombre d'électrons échangés au potentiel de $-0,85$ V est de $(3,1 \pm 0,2)$, ce qui confirme les conclusions que nous avons émises lors de l'analyse par électrode tournante (3.1.2.1.). Au potentiel de $-0,6$ V, correspondant à la prévalence où se réduisent les oxydes de fer trivalent, l'oxygène est réduit selon le mécanisme à 2 électrons, qui conduit au peroxyde d'hydrogène. Compte tenu des observations précédentes, O_2 et les oxydes de surface sont réduits simultanément. Ce résultat doit être comparé aux mesures apportées par la technique de l'électrode à disque et à anneau : dans ce cas, au potentiel de $-0,6$ V, on ne détecte pas de H_2O_2 à l'anneau de platine de l'électrode. Rappelons cependant que les échelles de temps ne sont pas les mêmes dans les deux techniques employées : en chronocoulométrie, l'information est recueillie pendant une expérience dont la durée est de l'ordre de la minute alors que, au cours de la mesure réalisée avec l'électrode à disque et à anneau, le temps nécessaire au transport des espèces produites sur le disque vers l'anneau est infiniment plus court, tout au moins pour ce qui concerne le transport des espèces en solution. On doit donc conclure que le peroxyde d'hydrogène produit à la surface de l'électrode ne diffuse que très lentement à travers la couche d'oxyde. On ne peut négliger, en outre, que la dismutation de H_2O_2 puisse se produire plus rapidement au contact de l'oxyde que dans l'eau ; toutefois, si cela se produit, cette dismutation n'affecte pas le processus de réduction, puisque le nombre d'électrons mesuré est égal à 2.

L'étude électrochimique de la réduction de O_2 sur une surface d'acier inoxydable polie montre que les processus de réduction sont différents suivant le potentiel :

- à $-0,6$ V, la réduction nécessite deux électrons ; le processus est limité par la diffusion de O_2 dans les oxydes ;
- à $-0,9$ V, le mécanisme fait intervenir simultanément les processus à 2 et 4 électrons ; il est limité par le transport de matière dans la solution.

3.1.1.3. Surface passivée

Après avoir examiné les processus de réduction de l'oxygène sur les surfaces pré-réduites et polies, nous nous sommes intéressés aux effets de la passivation électrochimique de la surface des aciers inoxydables.

a. *Analyse voltamétrique de la réduction de O₂*

La voltammétrie cyclique a permis d'identifier les vagues d'oxydation et de réduction des oxydes de surface des aciers inoxydables lors d'un balayage de -0,4 V jusqu'à -1 V, puis se poursuivant jusqu'à 0,8 V, en eau de mer saturée en azote (Figure 3.13). Après le premier balayage, un état stationnaire est atteint. Il est alors possible d'observer un pic de réduction vers -0,6 V (pic I) ; ce pic qui est plus nettement apparent lorsque l'électrode a été portée à 0,8 V, est caractéristique de la réduction des oxydes formés dans la zone anodique. Lors du premier cycle, on observe des courants d'oxydation de forte amplitude vers 0,6 V (pic III) et vers -0,3 V (pic II). Selon Boudin²⁹, la vague représentée par le pic II est caractéristique de l'oxydation de Fe⁰ en Fe^{II} et Fe^{III} et celle de Cr en Cr^{III} alors que la vague III correspondrait à l'oxydation des espèces Cr^{III} en Cr^{VI}.

A partir de ces observations, nous avons alors procédé à la passivation électrochimique de la surface des aciers inoxydables en portant l'électrode à différents potentiels anodiques, et examiné la réduction de O₂ sur les électrodes ainsi modifiées.

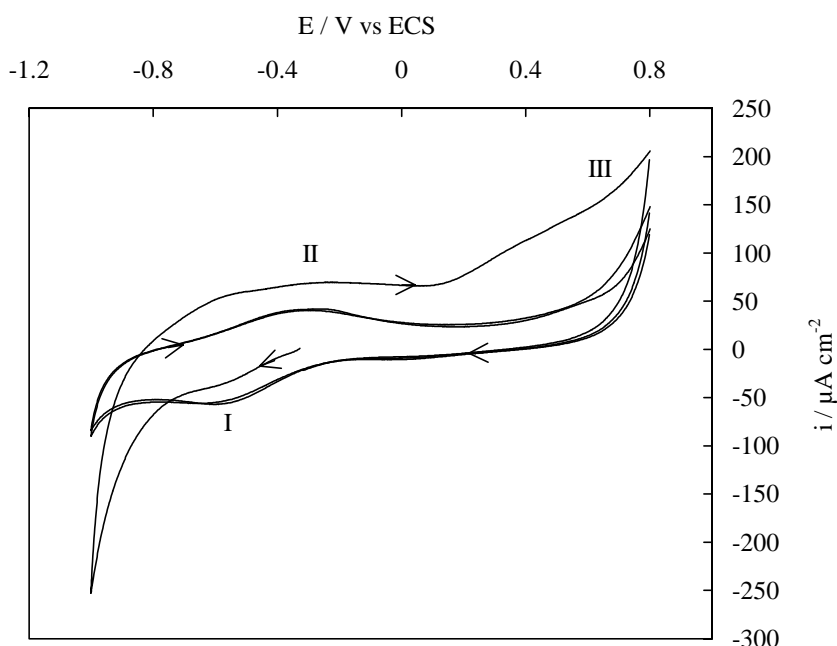


Figure 3.13 : Voltammétrie cyclique sur une électrode en acier inoxydable 904L polie, immobile.

Eau de mer naturelle à 20°C, saturée en azote, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

► *Effet du potentiel de passivation*

Afin d'examiner l'influence du potentiel de passivation sur la réaction de réduction de l'oxygène, des voltammogrammes ont été enregistrés pour une vitesse de rotation de l'électrode de 400 tr min^{-1} , dans une eau de mer saturée en air. Préalablement à ces mesures, la surface a été modifiée par traitement de passivation, dans une eau de mer saturée en azote, aux potentiels de 0,2 et 0,6 V. Le temps de passivation est de 5 minutes dans chacun des cas. Les voltammogrammes sont présentés sur la figure 3.14. La réduction de O_2 se manifeste alors par un pic situé à -0,6 V, quel que soit le potentiel de passivation. L'intensité du pic de réduction est environ deux fois plus importante lorsque l'électrode a été anodisée à 0,6 V. Par ailleurs, le mur correspondant à la réduction de l'eau est décalé vers des potentiels plus négatifs lorsque la surface subit une passivation au potentiel le plus élevé (0,6 V).

Signalons que l'allure des voltammogrammes de réduction de O_2 observés sur les surfaces passivées est totalement différente de celle que nous avons observée sur des surfaces préréduites et polies. On obtenait une vague présentant un plateau bien défini sur l'électrode préréduite (Figure 3.1) ; sur la surface polie, cette vague est précédée d'une pré vague, à -0,6 V (Figure 3.5), associée à la réduction des oxydes de fer trivalent et de l'oxygène selon le mécanisme à 2 électrons. La vague de réduction obtenue sur une surface passivée s'avère indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, comme nous l'avons observée pour la pré vague (§ 3.1.1.2.a). Une observation similaire avait été faite par Okuyama et Haruyama⁵⁵ pour des aciers inoxydables également passivés électrochimiquement. Nous avons précédemment formulé l'hypothèse d'une limitation du processus de réduction de O_2 par sa diffusion à travers les oxydes de surface et non plus par son transport dans la solution. Les oxydes formés par passivation électrochimique, tout comme ceux présents après un simple polissage, ont donc une importance considérable sur la réaction de réduction de l'oxygène.

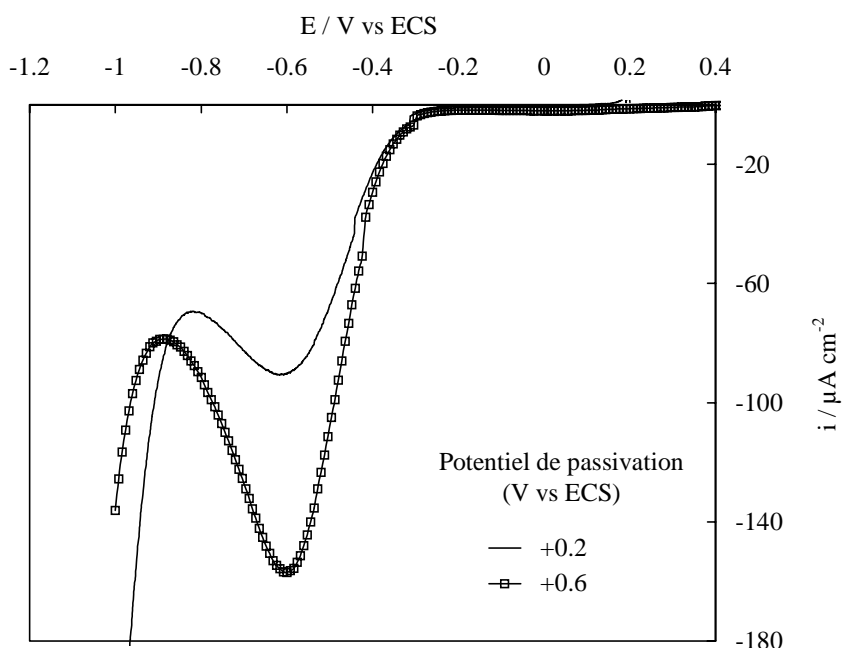


Figure 3.14 : Influence du potentiel de passivation sur la réaction de réduction de O₂ à une électrode tournante en acier inoxydable 904L passivée pendant 5 minutes.

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

➤ *Effet du temps de passivation*

Non seulement, la réaction de réduction de O₂ observée à -0,6 V est influencée par le potentiel de passivation de l'électrode, mais elle l'est aussi par le temps de passivation comme l'indique la figure 3.15. En effet, l'intensité du courant maximum de réduction augmente lorsque le temps de passivation de la surface croît de 5 à 60 minutes. Ce constat démontre que les caractéristiques des films (épaisseur, composition...) sont influencées par le temps de passivation de l'alliage. Ce résultat était prévisible car la croissance des oxydes est gouvernée par la cinétique de diffusion des cations métalliques, en particulier le fer, plus mobile que le chrome¹⁸. Pour des temps de passivation plus longs (2 heures), les courbes de polarisation présentent beaucoup de disparités d'une expérience à l'autre. Ceci pourrait certainement s'expliquer par la dissolution du fer dans la solution¹² ou la formation de piqûres, phénomène que nous avons effectivement observé au microscope.

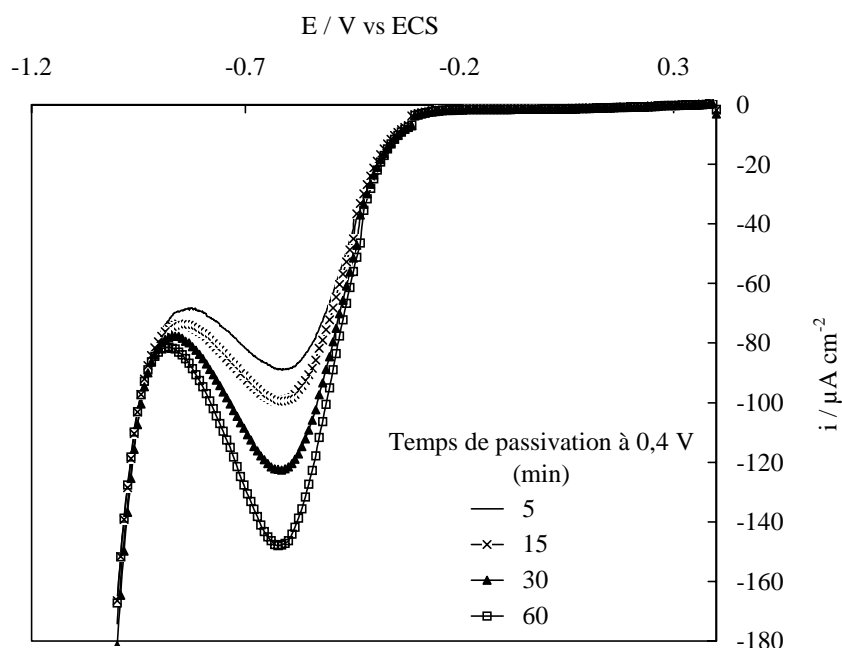


Figure 3.15: Influence du temps de passivation sur la réaction de réduction de O_2 à une électrode tournante en acier inoxydable 904L passivée à 0,4 V.

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Puisque l'oxygène et les oxydes de fer se réduisent dans la même gamme de potentiels, il nous a semblé nécessaire d'évaluer la part du courant lié à la réduction de ces oxydes. Des voltammogrammes ont alors été tracés, en eau de mer saturée en azote sur des électrodes préalablement passivées à 0,4 V, les temps de passivation allant de 1 min à 1 heure (Figure 3.16). L'augmentation du temps de passivation induit un déplacement du pic de réduction vers des potentiels plus négatifs et une légère augmentation du courant de réduction. Puisque les oxydes réduits entre -0,5 et -0,7 V sont, dans ce cas, essentiellement des oxydes de fer au degré d'oxydation III, l'augmentation du courant de réduction ne peut correspondre qu'à l'accroissement de l'épaisseur du film passif. Au delà d'une heure de passivation à 0,4 V (2 heures), la dissolution du fer dans la solution se produit certainement puisque nous avons observé des piqûres en surface.

Par ailleurs, le courant lié à la réduction de l'oxygène est environ 6 fois supérieure à celui engendré par la réduction des oxydes, comme le montrent les voltammogrammes obtenus sous atmosphère d'azote (Figure 3.16) et sous air (Figure 3.15). Cependant, il faut garder à l'esprit que les oxydes formés par passivation sont susceptibles de se modifier lors du contact avec la solution d'analyse qui contient de l'oxygène.

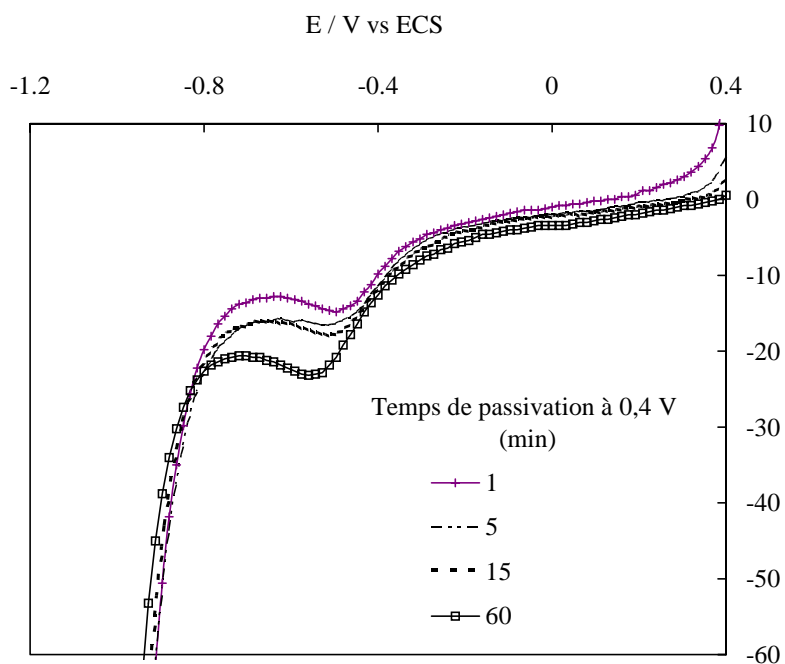


Figure 3.16 : Influence du temps de passivation sur la réaction de réduction de l’oxygène à une électrode tournante en acier inoxydable 904L passivée à 0,4 V.
Eau de mer naturelle saturée en azote, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$.

► *Effet de la concentration en oxygène dissous*

L’intensité des courants de réduction à $-0,6 \text{ V}$ est affectée par la concentration en oxygène dissous dans le milieu d’analyse (Figure 3.17a, b). Plus précisément, le courant de réduction mesuré au sommet du pic, vers $-0,65 \text{ V}$, est proportionnel à la teneur en oxygène dans l’électrolyte. Cette constatation révèle un phénomène limité par le transport de O_2 à travers les couches d’oxydes, ce que nous avons déjà observé pour la pré vague de réduction du voltammogramme obtenu à une électrode d’acier polie.

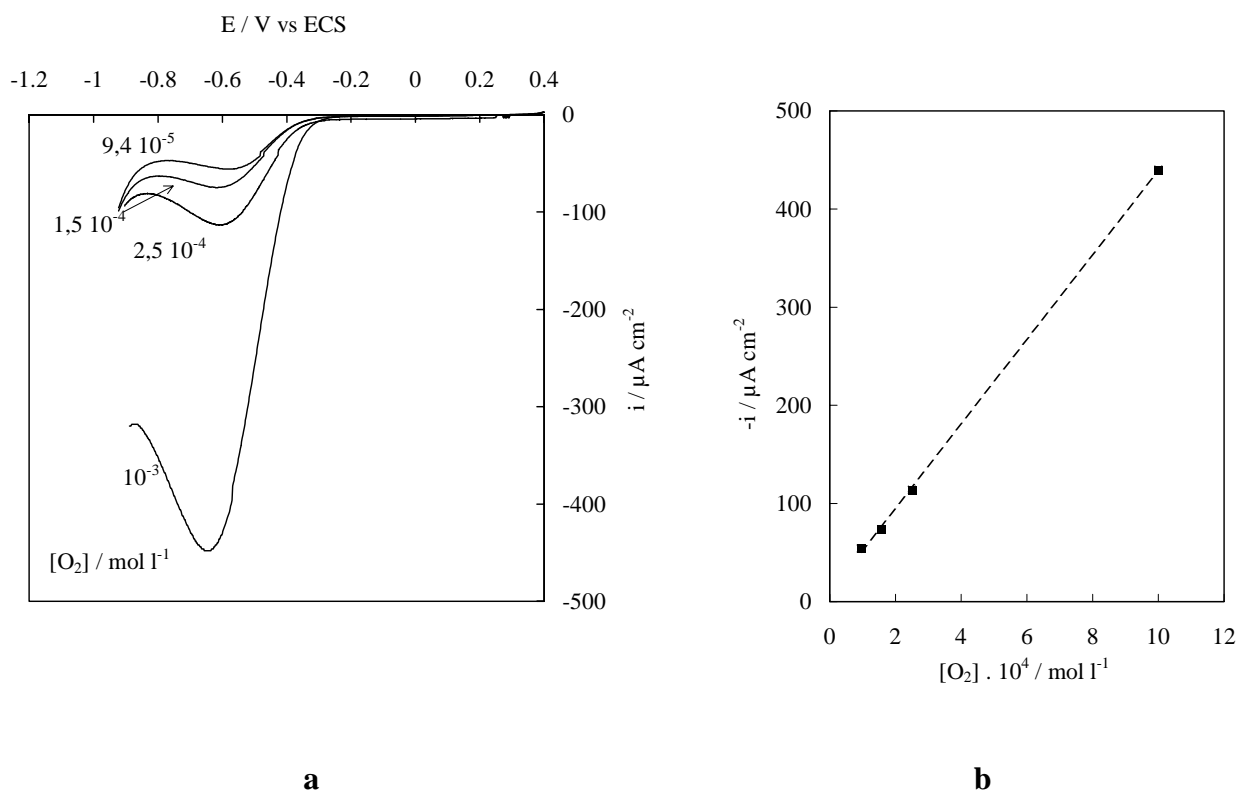


Figure 3.17 : Influence de la concentration en oxygène dissous sur la réaction de réduction de O_2 à l'électrode tournante en acier inoxydable 904L passivée 5 min à 0,4 V.

Eau de mer naturelle à 20°C. **a** : voltammogrammes, $N_r = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, **b** : $i = f([\text{O}_2])$.

Les méthodes voltammétriques ont montré que la réaction de réduction de O_2 est limitée par sa diffusion au travers des oxydes formés lors de la passivation électrochimique. Par contre, elles ne permettent pas de déterminer le nombre apparent d'électrons consommés lors de la réduction de O_2 . La chronocoulométrie devrait apporter plus de précisions sur le mécanisme de réduction de O_2 .

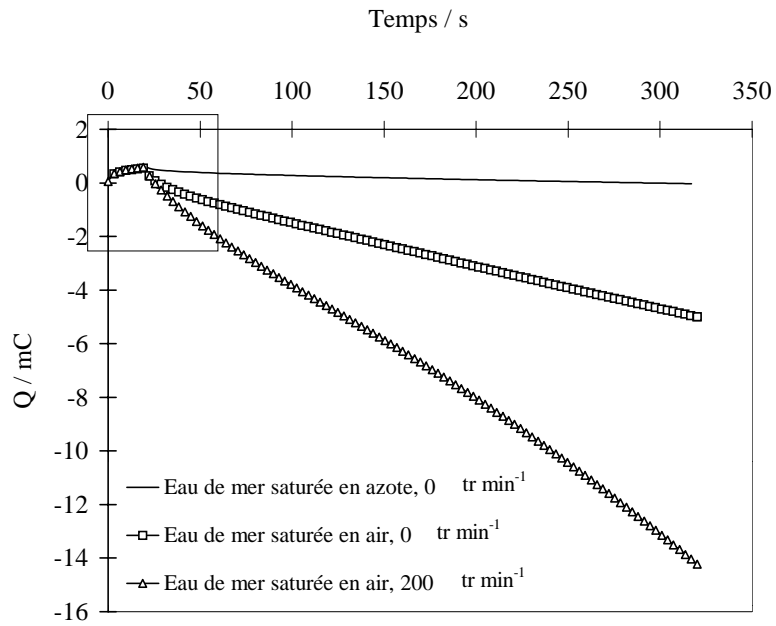
b. Etude chronocoulométrique de la réduction de O_2

La chronocoulométrie doit permettre de distinguer l'écoulement des charges résultant de la réduction des oxydes de surface de celles dues à la réduction de l'oxygène dissous.

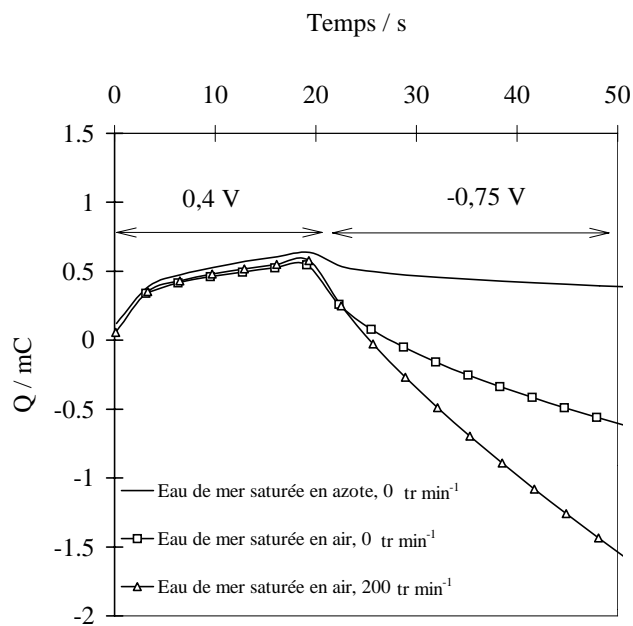
Les chronocoulogrammes sont présentés sur la figure 3.18. L'électrode (immobile ou en rotation) est tout d'abord portée au potentiel de 0,40 V pendant 20 secondes, de façon à former

des oxydes en surface : la charge électrique consommée est positive (Figure 3.18). Immédiatement après cette passivation, l'électrode est polarisée au potentiel de -0,75 V, auquel est réduit l'oxygène. Ces expériences ont été réalisées en eau de mer dépourvue d'oxygène puis dans une eau de mer saturée en air, afin de caractériser respectivement la réduction des oxydes et celle de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. En eau de mer saturée en air, l'électrode est soit immobile soit en rotation (200 tr min^{-1}), la rotation étant appliquée de façon à ce que le transport de O_2 vers l'électrode soit stationnaire.

On remarque que la charge échangée pendant la passivation à 0,4 V est une fonction croissante du temps, pratiquement indépendante de la teneur en oxygène de la solution (Figure 3.18 a et b). La formation des oxydes est rapide et on peut donc penser qu'ils sont de même nature. Il a en effet été montré que l'oxygène incorporé dans les films produits par passivation électrochimique provient non pas de l'oxygène moléculaire dissous dans le milieu, mais de l'oxygène de l'eau⁷. Dès que l'électrode est portée au potentiel de -0,75 V, une charge négative est consommée par le processus cathodique ; elle est bien évidemment fortement dépendante du transport de l'oxygène vers l'électrode. La charge négative s'écoulant lors de la réduction en eau de mer dépourvue en O_2 est très faible comparée à celle échangée lors de la réduction en présence de O_2 : elle est due à la réduction des oxydes engendrés lors de la passivation. On constate aussi que les oxydes se réduisent très lentement. Lorsque l'électrode est en rotation (200 tr min^{-1}), l'apport de O_2 est important et la charge consommée est en conséquence plus grande qu'à l'électrode immobile. Le flux de O_2 arrivant à l'électrode en rotation est cependant plus faible que celui calculé selon l'équation de Levich : on mesure environ $-90 \mu\text{A cm}^{-2}$, alors que les courants théoriques de diffusion sont de -330 et $-165 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivement pour 4 et 2 électrons échangés par molécule de O_2 à 200 tr min^{-1} . Il est donc clair qu'une limitation de la diffusion de O_2 a lieu sur les surfaces passivées. Ces expériences montrent que l'oxygène et les oxydes sont réduits simultanément au début de la polarisation à -0,75 V, mais il est également probable que tous les oxydes ne sont pas réduits.



a



b

Figure 3.18 (a, b) : Chronocoulométrie de la réduction de O_2 sur une électrode en acier inoxydable 904L passivée 20 s à 0,4V, immobile ou en rotation (200 tr min^{-1}).

Eau de mer naturelle saturée en azote et saturée en air à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $E = -0,75 \text{ V/ECS}$.

Cependant, la réduction de l'oxygène est limitée par ces oxydes, comme le montrent les chronocoulogrammes obtenus lors de la réduction de O_2 sur des surfaces qui ont été passivées à différents potentiels, de 0 à 0,6 V, pendant une durée de 5 minutes (Figure 3.19). On constate en effet que la charge consommée lors de la réduction est d'autant plus faible que le potentiel de

passivation est élevée et que les pentes des chronocoulogrammes sont toujours inférieures à celles correspondant à la réduction sur une surface polie. On remarque qu'une passivation établie entre les potentiels de 0 et 0,4 V entraîne une limitation de plus en plus importante de la diffusion de O_2 , ce qui n'est plus le cas au-delà de 0,4 V. Ceci suggère que les caractéristiques (épaisseur ou structure) des oxydes sont différentes suivant le potentiel appliqué : il semblerait que les modifications se produisant dans le film passif ne sont pas de même nature en dessous et au dessus de 0,4 V. Il est connu que les caractéristiques des films passifs dépendent du potentiel de passivation : Di Paola²¹ a d'ailleurs mis en évidence sur des aciers austénitiques et ferritiques, un potentiel critique de 0,4 V en dessous duquel, le chrome est l'élément majeur du film, alors qu'au delà de cette valeur, il est constitué de fer et de chrome. Cette expérience conforte notre observation.

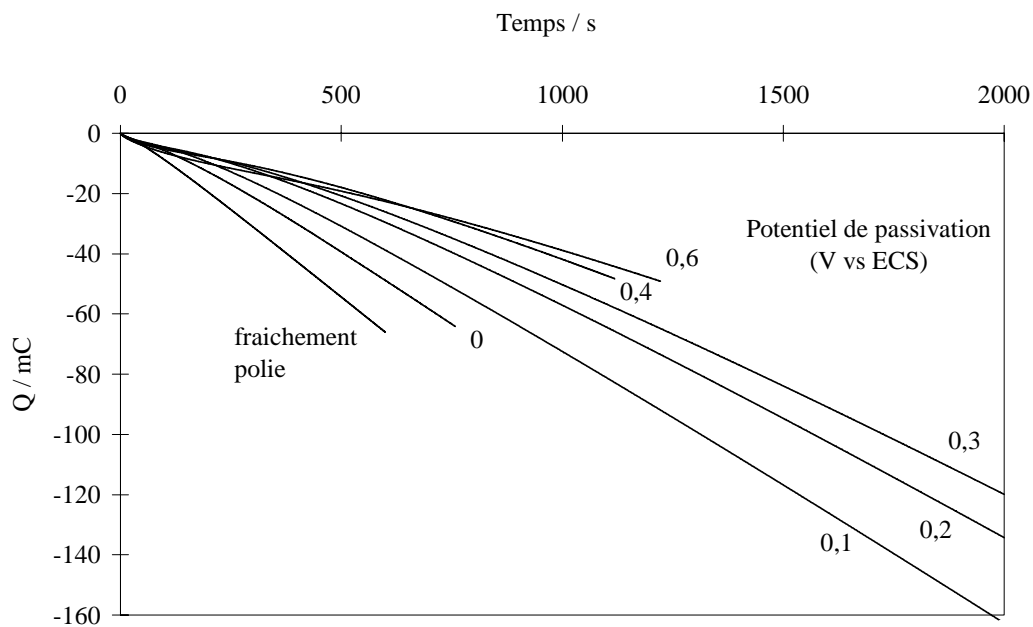


Figure 3.19 : Influence du potentiel de passivation sur la réduction de O_2 à une électrode en acier inoxydable 904L.

Eau de mer naturelle saturée en air à 20 °C, $Nr = 200 \text{ tr min}^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, temps de passivation : 5 min à chacun des potentiels. $E = -0,75 \text{ V vs ECS}$.

La chronocoulométrie classique a permis une comparaison de la réduction de O_2 et de celle des oxydes sur des surfaces passivées. Il est cependant difficile d'évaluer les charges consommées respectivement par les deux processus de réduction car le flux d'oxygène vers l'électrode est constant et la charge une fonction croissante du temps. C'est pourquoi, nous

avons eu recours à la chronocoulométrie en présence d'une couche mince de solution, c'est à dire d'une quantité limitée et connue d'oxygène.

La réduction des oxydes et de l'oxygène contenu dans un volume de solution bien connu et limité (1,5 μ l) a ainsi été effectuée en portant le potentiel de l'électrode à -0,6 V. La figure 3.20 présente des chronocoulogrammes enregistrés sur des surfaces passivées (5 minutes à 0,4 V), en eau de mer naturelle saturée en azote puis en oxygène. Les expériences ont été multipliées de façon à contrôler la reproductibilité des résultats. On constate une disparité relativement grande lors des manipulations réalisées en milieu saturé en oxygène. La figure 3.20 permet de comparer les charges échangées lors de la réduction des oxydes et celles consommées pour la réduction conjointe de O₂ et des oxydes après 100 secondes d'électrolyse. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.2. Le calcul du nombre apparent d'électrons échangés lors de la réduction de O₂ est alors possible : $n = 2,3 \pm 0,3$. La réduction de O₂ sur des surfaces passivées se produit presque exclusivement selon le mécanisme à 2 électrons, si l'on tient compte de l'incertitude sur la mesure.

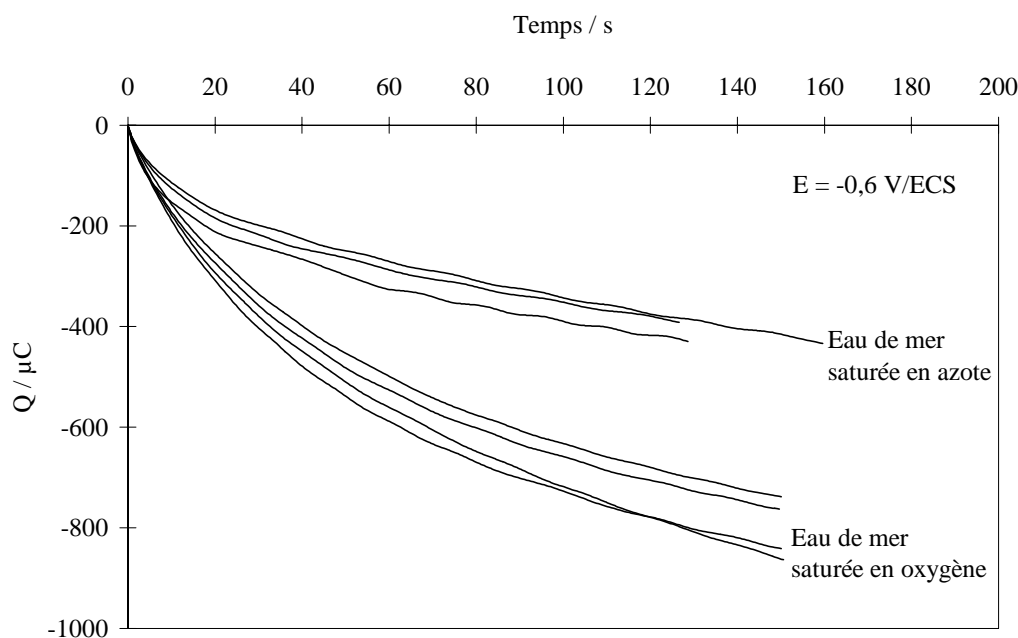


Figure 3.20 : Chronocoulométrie en couche mince. Réduction de l'oxygène à une surface en acier inoxydable 904L passivée (5 min à 0,4V). Eau de mer naturelle.

Potentiel (V vs ECS)	Charge échangée en solution saturée en O ₂ Q / μC	Charge échangée en solution saturée en N ₂ Q / μC	Nombre d'électrons / molécule de O ₂
-0,6	736 \pm 44	394 \pm 17	2,3 \pm 0,3

Tableau 3.2 : Mesure des charges et du nombre d'électrons lors de la réduction de O₂ à une surface d'acier inoxydable 904L passivée 5 minutes à 0,4 V.

Les charges sont mesurées après 100 s.

3.1.1.4. Surface traitée chimiquement

Les agents chimiques, tels que des acides ou des oxydants puissants, utilisés dans des traitements de décapage ne sont pas sans influence sur l'évolution des surfaces des aciers inoxydables. Le traitement par HF-HNO₃ est employé à l'échelle industrielle pour décaper les aciers inoxydables : HF agit comme complexant des ions Fe³⁺ et Cr³⁺ et provoquerait donc la destruction du film passif ; HNO₃ est au contraire un agent qui permet aussi la dissolution des dépôts de surface, mais qui est également passivant¹⁸⁵. Le peroxyde d'hydrogène est également employé dans des procédés de traitement de surface des aciers inoxydables (procédé UG3P¹⁸⁵).

La réaction de réduction de O₂ sera donc étudiée tout d'abord sur des surfaces passivées par contact avec un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique, puis sur des surfaces modifiées par contact avec le peroxyde d'hydrogène.

a. Surface traitée par HF/HNO₃

► Etude voltammétrique de la réduction de O₂

La figure 3.21 présente les voltammogrammes obtenus sur une surface d'acier inoxydable modifiée par un traitement chimique (HF-HNO₃). Les mesures ont été réalisées en eau de mer saturée en azote, puis saturée en air ([O₂] = 2,5 10⁻⁴ mol l⁻¹), l'électrode étant animée d'une rotation (400 tr min⁻¹). On remarque que la réduction de O₂ est représentée par un plateau mal défini dont le potentiel de demi-vague est approximativement de -0,45 V. L'intensité du courant

est très inférieure au courant limité par le transport en solution de O_2 : $-25 \mu A cm^{-2}$ à $-0,75 V$, alors que les valeurs théoriques calculées selon l'équation de Levich sont -242 et $-484 \mu A cm^{-2}$ respectivement pour 2 et 4 électrons.

La superposition des vagues de réduction obtenues sur des surfaces pré-réduites, polies et passivées (Figure 3.22) montre que la réduction de O_2 est nettement plus lente sur une surface traitée par HF-HNO₃. Les oxydes ainsi formés semblent jouer un rôle de barrière à la diffusion de O_2 vers la surface de l'alliage.

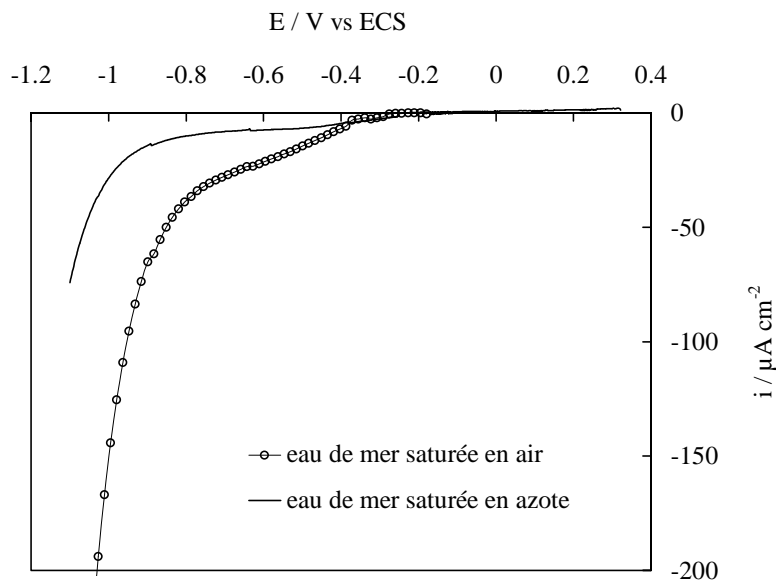


Figure 3.21 : Réduction de l'oxygène à une électrode tournante en acier inoxydable 904L traitée chimiquement par HF-HNO₃.

Eau de mer naturelle à 20°C, $v = 5 mV s^{-1}$, $Nr = 400 tr min^{-1}$.

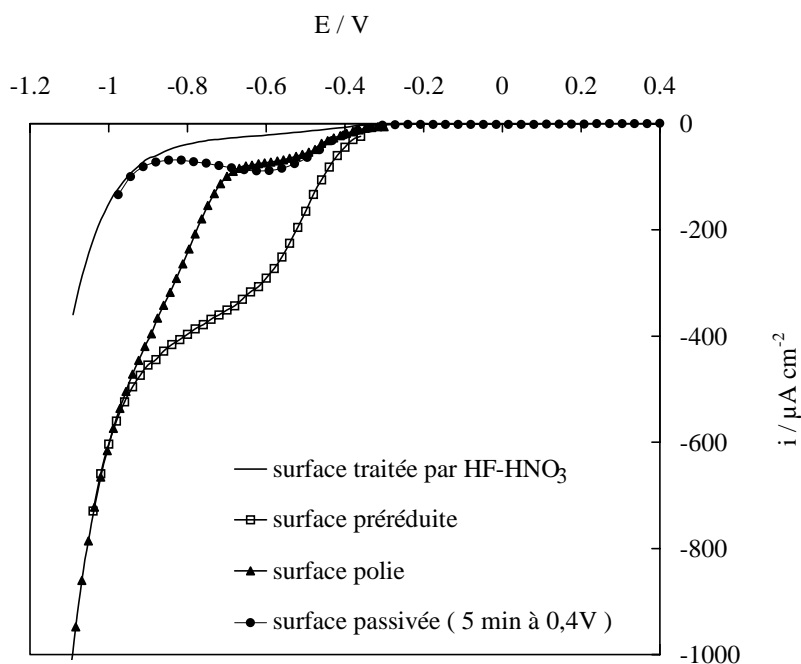


Figure 3.22 : Réduction de l’oxygène à une électrode tournante en acier inoxydable 904L traitée chimiquement par HF-HNO₃. Comparaison avec des surfaces préréduite, polie et passivée (5 min à 0,4 V).

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

➤ *Etude chronocoulométrique de la réduction de O₂*

Les résultats obtenus par chronocoulométrie pour les échantillons traités par HF-HNO₃ sont présentés sur la figure 3.23. Ils ont été obtenus à une électrode en rotation (200 tr min⁻¹), dans un milieu saturé en air. L’apport de O₂ à la surface est donc constant pendant l’électrolyse à -0,75 V. On remarque globalement que la vitesse de la réduction est très différente selon l’état de surface, la plus faible étant observée sur la surface traitée par HF-HNO₃. Pendant les 50 premières secondes de l’électrolyse, l’écoulement des charges est assez peu différent sur les diverses surfaces, ce qui suggère une cinétique de réduction de O₂ et des oxydes de surface semblable. Au-delà, la charge consommée sur une surface polie augmente brutalement, alors qu’elle reste modérée et identique sur les surfaces passivées et traitées chimiquement par HF-HNO₃ jusqu’à 100 secondes. Après ce délai d’électrolyse, la charge déployée sur une surface passivée est différente de celle observée sur la surface traitée par HF-HNO₃. Cette constatation indique une limitation importante de la réduction de O₂ sur la surface traitée chimiquement par HF-HNO₃.

En conclusion, les oxydes formés lors d'un traitement chimique par HF-HNO₃ constituent une barrière très efficace à la diffusion de O₂ vers la surface de l'électrode. Ce traitement devrait donc améliorer la résistance du matériau à la corrosion.

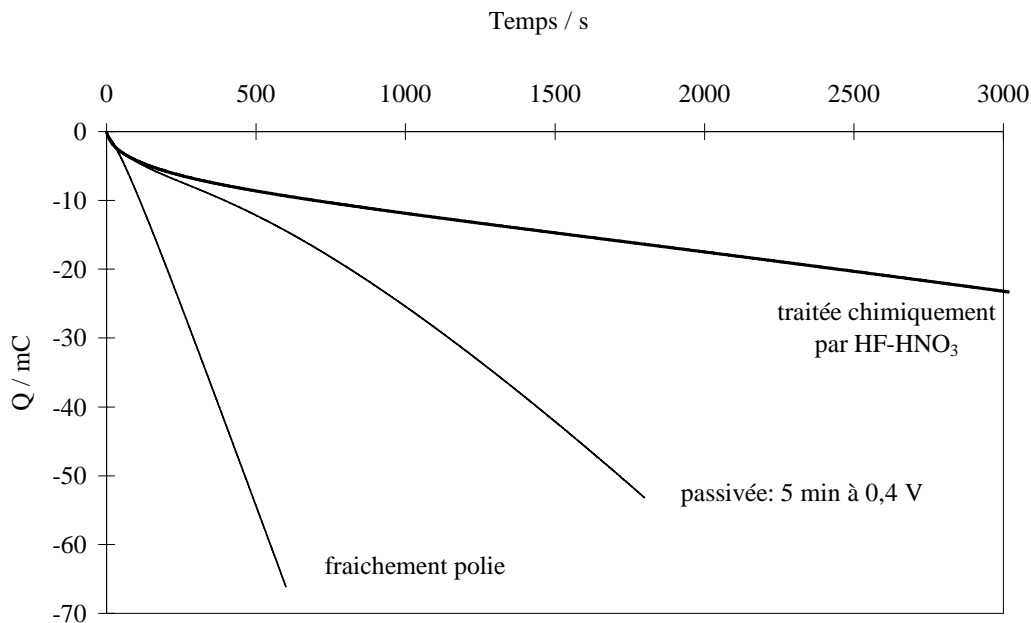


Figure 3.23: Chronocoulométrie de la réduction de O₂ à une électrode en acier inoxydable 904L traitée chimiquement par HF-HNO₃. Comparaison avec des surfaces polie et passivée (5 min à 0,4 V). Eau de mer naturelle saturée en air à 20 °C, $N_r = 200 \text{ tr min}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $E = -0,75 \text{ V/ECS}$.

b. Effet du contact avec le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant qui modifie les surfaces des aciers inoxydables¹⁸⁵. Les mécanismes se produisant entre le fer et le peroxyde d'hydrogène sont très complexes : en solution aqueuse, Fe²⁺ est oxydé en Fe³⁺ par le peroxyde d'hydrogène, selon la réaction complexe de Fenton¹⁸⁶ ; H₂O₂ en présence d'ions Fe³⁺ est susceptible de se décomposer selon des mécanismes proposés par Haber et Weiss¹⁸⁷. Comme cela a été mentionné dans le chapitre 2 (§2.2.2.), nous avons en effet constaté que le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau de mer plus rapidement lorsque des électrodes en acier inoxydable sont placées dans le milieu. On peut donc s'attendre à des interactions complexes entre la surface d'un acier inoxydable, milieu hétérogène, et le peroxyde d'hydrogène.

➤ *Evolution du potentiel de corrosion*

Lorsqu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène dans de l'eau de mer artificielle, on observe une rapide augmentation du potentiel de corrosion de l'électrode d'acier inoxydable préalablement polie; il est donc certain que H_2O_2 agit comme un oxydant. La figure 3.24 le montre clairement, pour une concentration de H_2O_2 de $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$: le potentiel augmente instantanément jusqu'à 0,05 V puis plus lentement jusqu'à 0,18 V après 4 heures de contact avec H_2O_2 . Le potentiel d'une électrode ainsi traitée et mise au contact d'une eau de mer artificielle ne contenant pas de H_2O_2 prend une valeur stable de -0,01 V.

L'évolution du potentiel de corrosion sur une durée plus longue (1 semaine), dans des solutions d'eau de mer artificielle à 2 concentrations en peroxyde d'hydrogène est représentée sur la figure 3.25, parallèlement au potentiel mesuré dans le milieu sans H_2O_2 . Les concentrations en H_2O_2 ($3,2 \cdot 10^{-3}$ ou $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) ont été maintenues constantes par ajout de peroxyde d'hydrogène tous les deux jours. On remarque que le potentiel de corrosion augmente très rapidement dès le contact avec l'eau de mer à laquelle a été ajouté le peroxyde, ceci quelle que soit la concentration. Après 24 heures de contact, le potentiel atteint une valeur stable différente selon la concentration en H_2O_2 : 0,25 V à $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ et 0,05 V à $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, supérieur à celui atteint dans le milieu dépourvu de H_2O_2 . Pour des teneurs intermédiaires en H_2O_2 , le potentiel final est également intermédiaire. Cependant, au-delà d'une concentration de $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le potentiel n'augmente quasiment plus ; il est de 0,25 V au contact d'une solution $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en H_2O_2 , dès 2 jours de contact.

Après un contact d'une semaine avec l'eau de mer artificielle à laquelle a été ajouté le peroxyde d'hydrogène, les électrodes sont immergées dans le même milieu, mais ne contenant pas de H_2O_2 : les potentiels mesurés sont alors de 0,16 V et 0,027 V, pour les électrodes ayant séjourné dans des eaux de mer artificielles contenant le peroxyde aux concentrations de $3,2 \cdot 10^{-3}$ et $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Ceci indique clairement que l'élévation du potentiel observée lorsque les électrodes sont plongées dans des milieux contenant H_2O_2 n'est pas due seulement à la modification du potentiel mixte résultant de la présence de l'oxydant, mais aussi à une transformation de la surface de l'électrode, qui garde donc la mémoire de son contact avec l'oxydant.

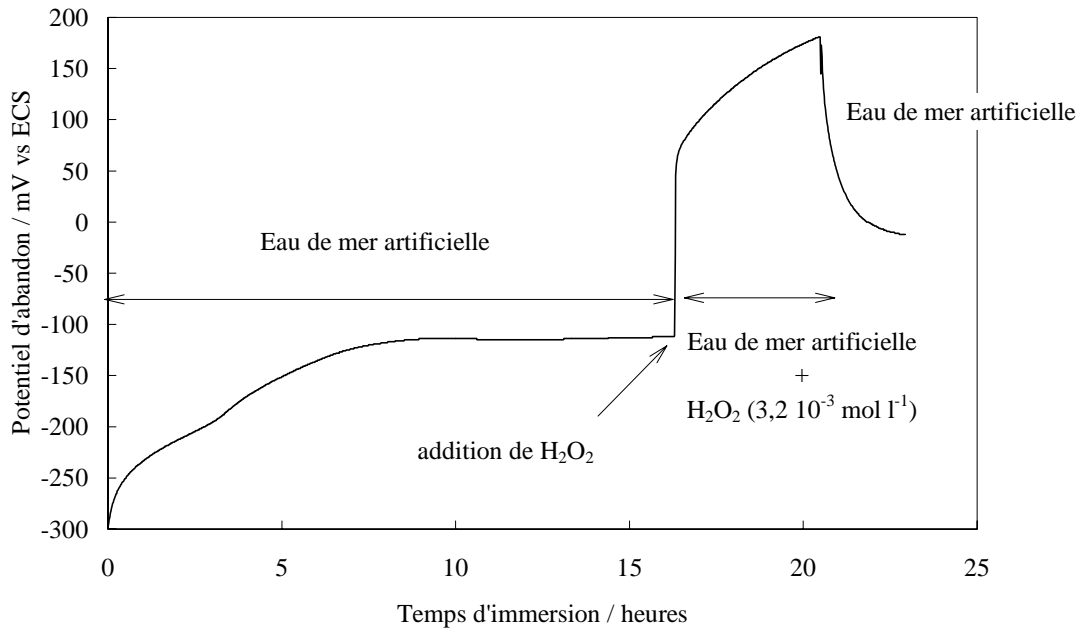


Figure 3.24 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode en acier inoxydable 904L préalablement polie, en fonction de l'addition de H₂O₂ dans de l'eau de mer artificielle.

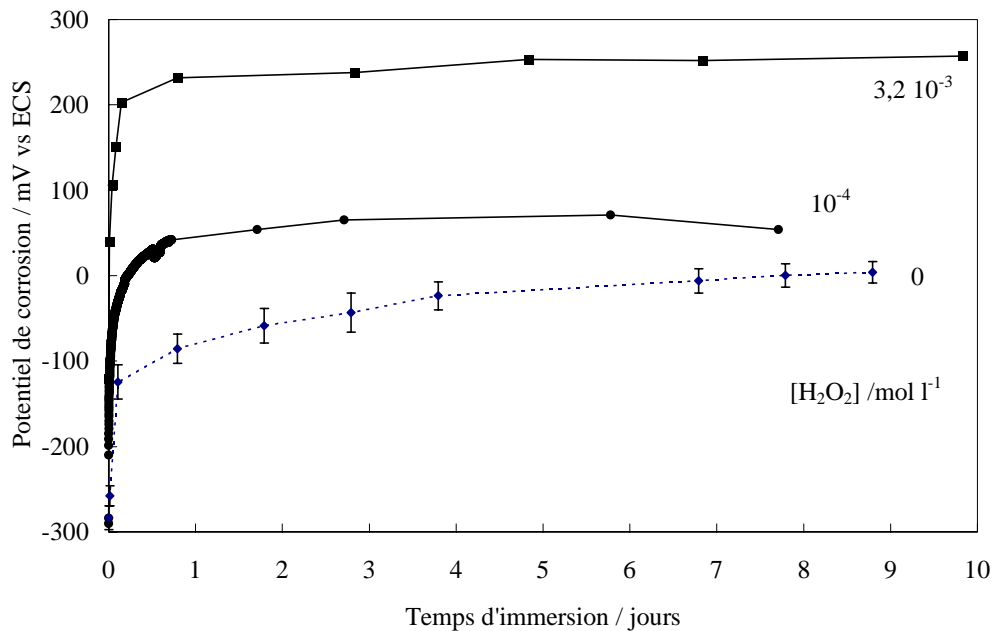


Figure 3.25 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode en acier inoxydable 904L préalablement polie en fonction du contact avec une eau de mer artificielle contenant H₂O₂. Comparaison avec l'effet de l'eau de mer artificielle seule.

► Evolution de la réaction de réduction de l'oxygène

La réaction de réduction de O_2 à la surface de l'alliage est également affectée par les modifications provoquées par un contact avec une solution de H_2O_2 . La figure 3.26 présente l'évolution des voltammogrammes en fonction du temps de contact avec la solution de H_2O_2 ($3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Les mesures ont été réalisées dans une cellule contenant de l'eau de mer artificielle filtrée à 20°C et saturée en air. L'électrode après contact avec H_2O_2 est rincée à l'eau de mer artificielle afin d'éliminer toutes traces de H_2O_2 , avant d'être plongée dans l'électrolyte de mesure. L'électrode est en rotation (400 tr min^{-1}) pendant le balayage voltammétrique. On remarque que l'augmentation du temps de séjour dans la solution oxydante de H_2O_2 entraîne une modification rapide de l'allure du voltammogramme. La courbe de polarisation comporte 2 étapes de réduction de O_2 avant le contact avec H_2O_2 (surface polie, § 3.1.2.1), alors qu'il n'apparaît qu'un seul pic de réduction, à environ $-0,6 \text{ V}$, après 4 heures de contact avec H_2O_2 . Pour des temps de séjour plus longs, l'intensité du pic de réduction augmente et la vague se décale vers des potentiels plus négatifs. Rappelons que dans cette gamme de potentiel (vers $-0,6 \text{ V}$), l'oxygène et les oxydes ferriques sont réduits simultanément. Ces expériences confirment donc une évolution de la surface de l'alliage avec le temps de contact avec H_2O_2 , ce qui entraîne des répercussions sur la réduction de l'oxygène.

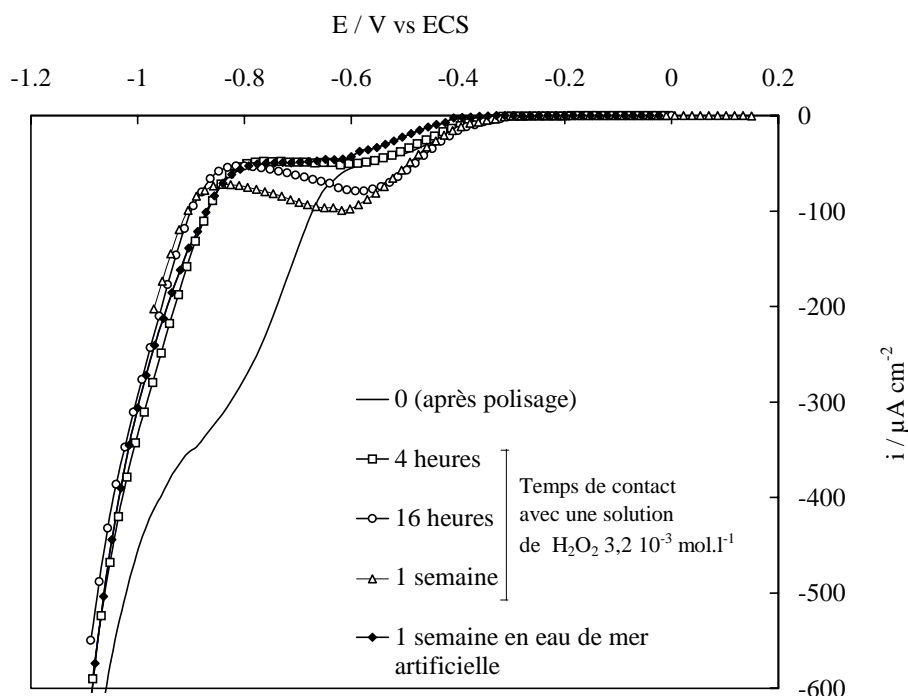


Figure 3.26 : Influence du temps de contact avec H_2O_2 sur la réduction de O_2 à une électrode tournante en acier inoxydable 904L.

Eau de mer artificielle filtrée à 20°C saturée en air, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Ces conclusions sont confortées par le fait que la concentration du peroxyde d'hydrogène a une influence nette sur l'allure des voltammogrammes observés lorsque l'électrode modifiée est examinée au contact d'une eau de mer saturée en air (Figure 3.27). L'intensité du pic de réduction à -0,6 V croît en fonction de la concentration de H_2O_2 dans la solution ayant été utilisée pour le conditionnement de l'électrode, pendant une semaine ; au-delà de $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, le pic n'évolue cependant pas de manière significative.

Comme cela a été observé lors de l'examen des surfaces passivées, le courant de réduction de O_2 n'est pas affecté par la rotation de l'électrode. La réduction de O_2 est très certainement limitée par sa diffusion au travers des oxydes de surface.

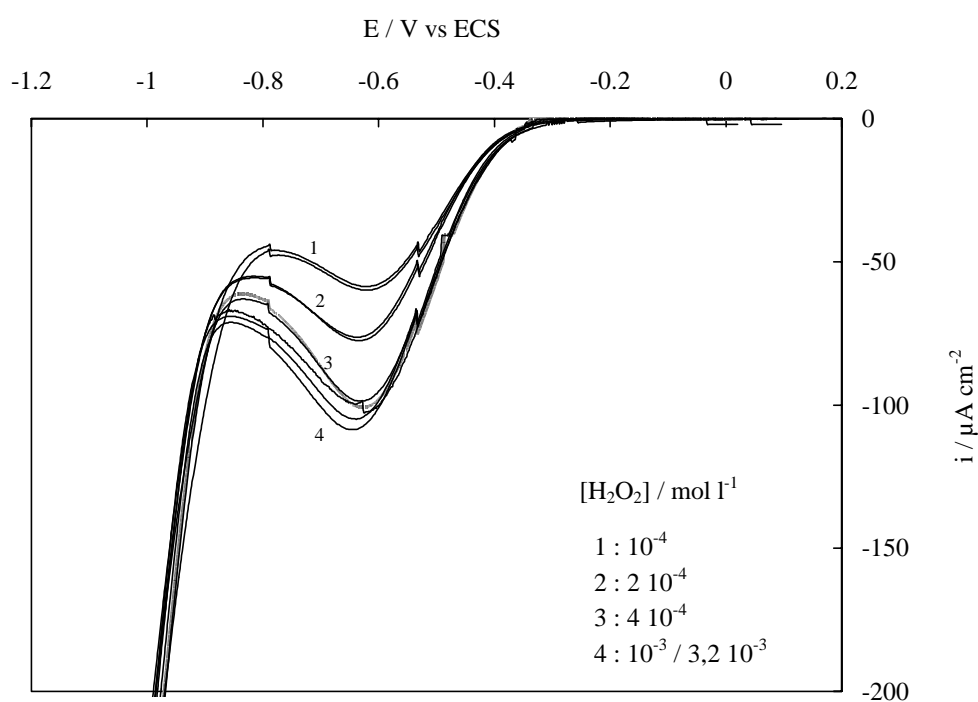


Figure 3.27 : Influence de la concentration en H_2O_2 dans le milieu de traitement de la surface sur la réduction de O_2 à une électrode tournante en acier inoxydable 904L après 1 semaine de contact.

Eau de mer artificielle filtrée à 20°C saturée en air, $N_r = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Il faut souligner que les surfaces traitées chimiquement par contact avec H_2O_2 et celles passivées électrochimiquement ont des comportements semblables à l'égard de la réaction de réduction de O_2 . On peut donc émettre l'hypothèse que dans ces deux cas, la réduction des oxydes de fer III et celle de l'oxygène sont simultanées ; cette dernière, ayant lieu majoritairement selon le mécanisme à 2 électrons, est limitée par la diffusion de O_2 à travers les oxydes sur ces surfaces.

3.1.2. Réduction de l'oxygène sur un alliage 316L en fonction des traitements de surface

Dans le but de compléter l'analyse de l'influence des différents traitements de surface sur la composition chimique d'un acier inoxydable, l'étude de la réaction de réduction de O_2 a été réalisée sur un alliage 316L (Fe 68,5 ; Cr 16,4 ; Ni 11,0) ; ce dernier est plus riche en fer et contient moins de chrome et de nickel que l'acier 904L (Fe 45,9 ; Cr 20,5 ; Ni 25,1). Les effets de la préréduction, du polissage et de la passivation sont présentés dans ce paragraphe. La passivation électrochimique a été réalisée au potentiel de 0,145 V pendant seulement 1 minute ; l'alliage étant très sensible à la corrosion par piqûres, il n'a pas été possible d'effectuer la passivation dans les mêmes conditions que pour l'acier 904L. L'étude a été limitée à l'enregistrement de voltammogrammes en fonction des différents traitements de surface ; nous n'avons pas effectué d'analyse plus approfondie.

Des voltammogrammes ont été enregistrés dans de l'eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, à une électrode en rotation (400 tr min⁻¹). On remarque sur la figure 3.28 que l'allure générale des courbes $i = f(E)$ est semblable à celle observée pour l'alliage 904L (Figure 3.22) :

- pour la surface préréduite, on observe un large plateau de réduction ($E_{1/2} = -0,5$ V) ; l'intensité mesurée à -0,8 V ($-280 \mu A cm^{-2}$) est cependant inférieure à celle observée sur un alliage 904L ($-400 \mu A cm^{-2}$ à -0,8 V, Figure 3.1 et 3.2) ;
- sur la surface polie mécaniquement, le voltammogramme comporte 2 vagues, comme pour l'alliage 904L : entre -0,4 et -0,75 V, il existe une pré vague bien définie, caractéristique de la réduction des oxydes ferriques, d'intensité plus élevée ($-110 \mu A cm^{-2}$ à -0,6 V) que celle mesurée sur un alliage 904L poli ($-70 \mu A cm^{-2}$ à -0,6 V, Figure 3.5). Cette pré vague est suivie d'une seconde vague, nettement moins bien définie correspondant à la réduction directe de O_2 ;
- la réduction de O_2 sur une surface passivée se manifeste par la présence d'un pic de réduction localisé vers -0,7 V dont l'intensité du pic est élevée ($-180 \mu A cm^{-2}$) mais demeure comparable à celle obtenue sur un alliage 904L (Figure 3.14 et 3.15).

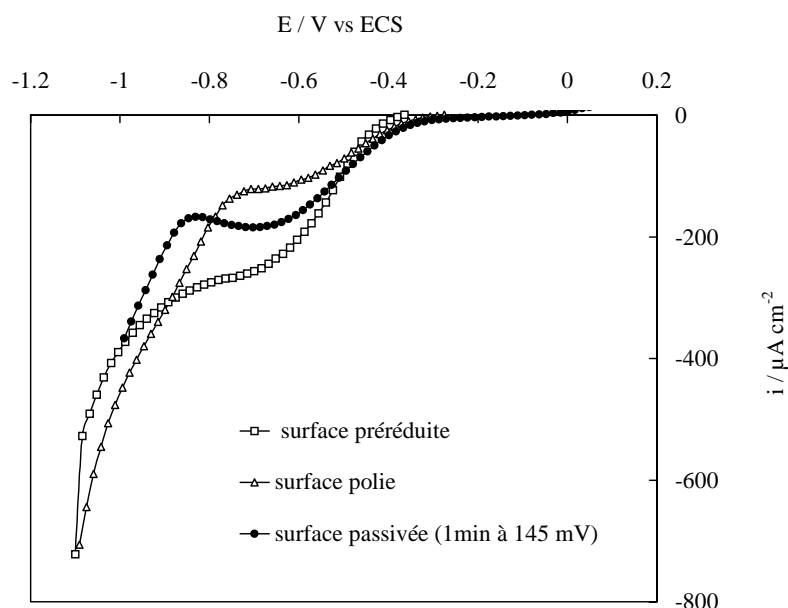


Figure 3.28 : Influence du traitement de surface sur la réaction de réduction de l'oxygène à une électrode tournante en acier inoxydable 316L.

Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

Quelle que soit la nuance de l'alliage utilisée, les effets des traitements de surface testés lors de ce travail ont des conséquences sensiblement identiques sur les cinétiques de réduction de O_2 puisque l'allure générale des voltammogrammes est proche. Cependant, nous avons constaté des intensités de courant de réduction différentes selon l'alliage. Dans la gamme de potentiels correspondant à la réduction des oxydes de fer, vers -0,6 V (prévague observée sur une surface polie), le courant enregistré est plus élevé sur l'alliage 316L que sur le 904L. Des deux aciers analysés, le 316L est celui qui contient plus de fer métallique, 68,5 % contre 45,9% pour le 904L, ce qui nous permet de penser que la proportion d'oxydes de fer pourrait être aussi plus importante à la surface du 316L, induisant ainsi un courant de réduction de ces oxydes également plus important. Afin de mettre en évidence ces différences, nous avons calculé les charges correspondant à la réduction des oxydes préalablement formés par passivation (1 minute à 0,145 V), à partir des voltammogrammes enregistrés à 5 mV s^{-1} en eau de mer dépourvue en O_2 : ces charges sont de -400 et -1400 $\mu\text{C cm}^{-2}$ respectivement sur un alliage 904L et 316L. Ces valeurs indiquent des cinétiques de réduction plus grandes sur l'alliage 316L que sur le 904L, liées à des propriétés différentes des films passifs. L'enrichissement en oxydes de fer semble plus important sur l'alliage 316L que sur le 904L compte tenu des teneurs en fer dans l'alliage. Il se peut également que la réduction des oxydes formés sur l'alliage 904L soit rendue plus difficile. Cependant, il est délicat d'apporter plus de précisions.

Dans le cas des surfaces préréduites, le résultat obtenu sur l'alliage 316L est surprenant, puisque le courant limite de diffusion est inférieur à celui observé sur le 904L préréduit. Il est évident que ces différences sont dues aux états de surface des alliages préréduits. Aussi, ces observations seront discutées avec l'appui des résultats d'analyse par XPS (§ 3.2).

3.1.3. Conclusions

En conclusion, on peut donc retenir des analyses voltammétriques et chronocoulométriques, que la réduction de O_2 à la surface d'un acier inoxydable (904L ou 316L) est très fortement influencée par le traitement auquel l'alliage a été soumis :

- sur une surface préréduite, l'oxygène est réduit par un mécanisme proche de 4 électrons sur l'alliage 904L alors que le nombre apparent d'électrons échangés par molécule de O_2 est inférieur sur le 316L ($2 < n < 4$).
- lorsque la surface est polie mécaniquement, les voltammogrammes sont caractérisés par une pré vague, correspondant à la réduction des oxydes ferriques mais également au début de la réduction de O_2 , celle-ci suivant un mécanisme à 2 électrons ; elle est suivie d'une vague de réduction de O_2 limitée par le transport de matière en solution. Le nombre d'électrons échangés est compris entre 2 et 4 électrons pour une molécule de O_2 .
- sur une surface passivée électrochimiquement, la diffusion de l'oxygène est limitée par les oxydes formés à la surface et non plus par son transport dans la solution ; la réaction se manifeste par la présence d'un pic de réduction dont l'amplitude dépend des conditions de passivation et de la composition de l'alliage. L'oxygène et les oxydes ferriques sont réduits simultanément ; un mécanisme de réduction de O_2 à 2 électrons a été mis en évidence ;
- les surfaces traitées chimiquement par HF-HNO₃ ne favorisent pas la réduction de O_2 , le courant mesuré étant très faible comparativement aux autres surfaces ;
- le contact prolongé de l'acier inoxydable avec le peroxyde d'hydrogène a des conséquences analogues à celles résultant de la passivation électrochimique sur la réduction de O_2 à sa surface.

Ces observations soulignent donc l'importance du film d'oxydes recouvrant les aciers inoxydables dans les mécanismes de réduction de O_2 et soulignent la nécessité d'examiner la nature des films d'oxydes et leurs caractéristiques.

3.2. Composition chimique et structure des films d'oxydes

La technique de spectroscopie des photoélectrons (XPS) est l'une des méthodes les mieux adaptées à l'étude des films d'oxydes formés sur les aciers inoxydables. L'analyse réalisée à des angles variables d'incidence du faisceau de rayons X apporte des informations sur la répartition en profondeur des espèces chimiques dans les films d'oxydes de faible épaisseur. La caractérisation des films a ainsi été réalisée sur des surfaces d'alliage 316L après polissage, ou passivation, ou traitement chimique par HF-HNO₃ ainsi que sur de l'acier 904L poli et modifié par contact avec H₂O₂. Des spectres à haute résolution ont été enregistrés dans les régions Fe 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} et Ni 2p_{3/2} après chacun des traitements de surface, comme le montrent les figures 3.29 et 3.30 respectivement pour les alliages 316L et 904L.

Dans les régions caractéristiques du fer et du chrome, quels que soient l'alliage et le traitement de surface, deux pics apparaissent très nettement : celui dû au métal (Fe met ou Cr met) et, à une énergie de liaison plus élevée, un pic correspondant à la contribution des oxydes ou hydroxydes métalliques (Fe³⁺ox, Fe²⁺ox, Cr³⁺ox, Cr³⁺hy). Pour l'alliage 316L (Figure 3.29), dans le domaine spectral correspondant au nickel, seule apparaît la contribution du métal (Ni met) en revanche, pour l'alliage 904L poli, on distingue en plus un pic correspondant à des oxydes et hydroxydes de nickel. Après contact avec H₂O₂, le spectre du nickel est très bruité ; cependant, il ne révèle pas la présence d'espèces oxydées et n'a donc pas été présenté. La contribution métallique des trois principaux composants des alliages analysés est nettement visible, ce qui montre que l'épaisseur du film d'oxydes est relativement faible.

Le tableau 3.3 rassemble l'ensemble des caractéristiques (composition, structure et épaisseur) des films d'oxydes formés à la surface des deux alliages testés, le 316L et le 904L selon le traitement de surface appliqué.

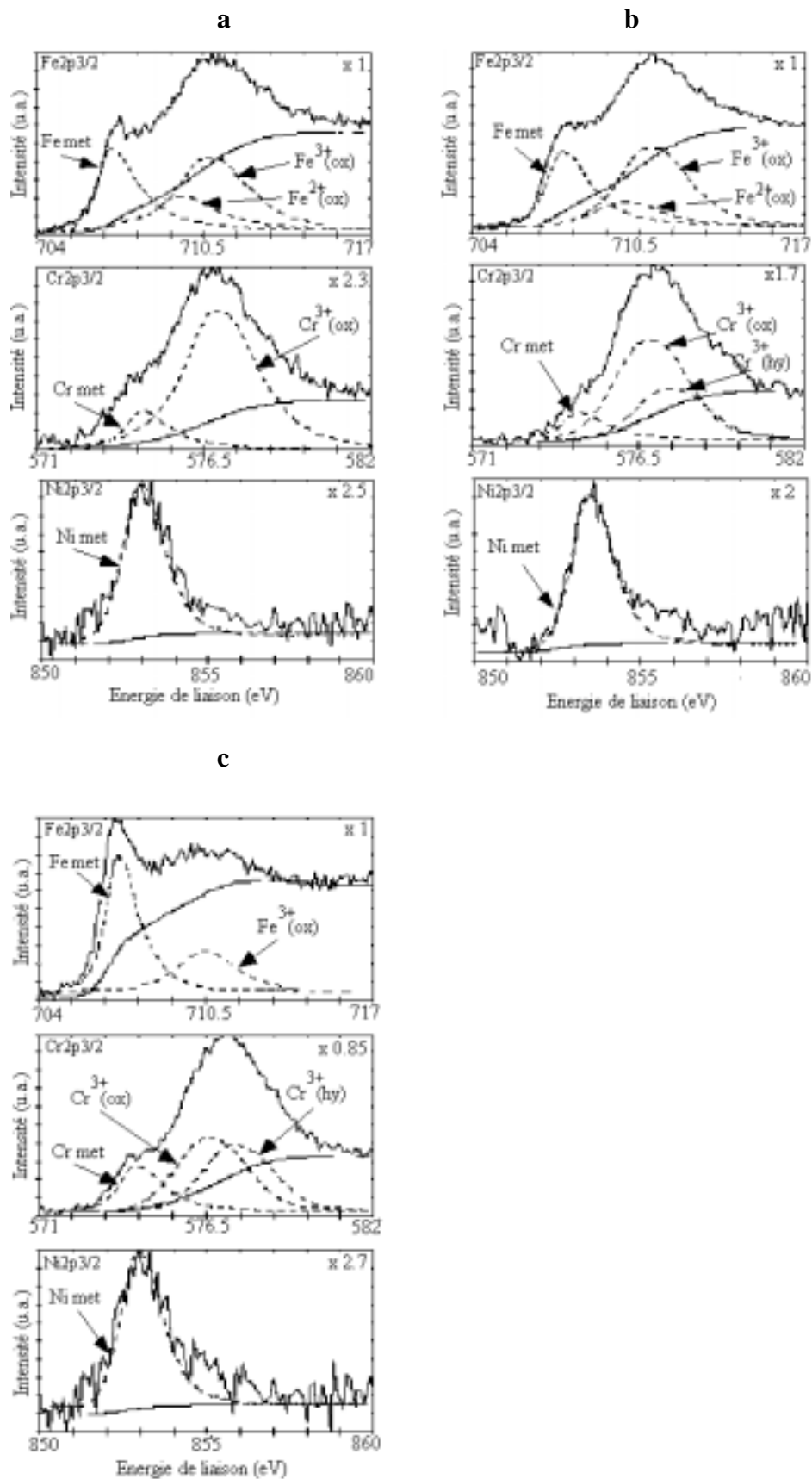


Figure 3.29 : Spectres en haute résolution des régions Fe 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} et Ni 2p_{3/2} (angle 90°) enregistrés sur un alliage 316L après (a) polissage, (b) passivation (1 min à 0,145 V en milieu NaCl 0,02 M) et (c) traitement chimique par HF-HNO₃. *Met* : metal ; *ox* : oxide ; *hy* : hydroxide

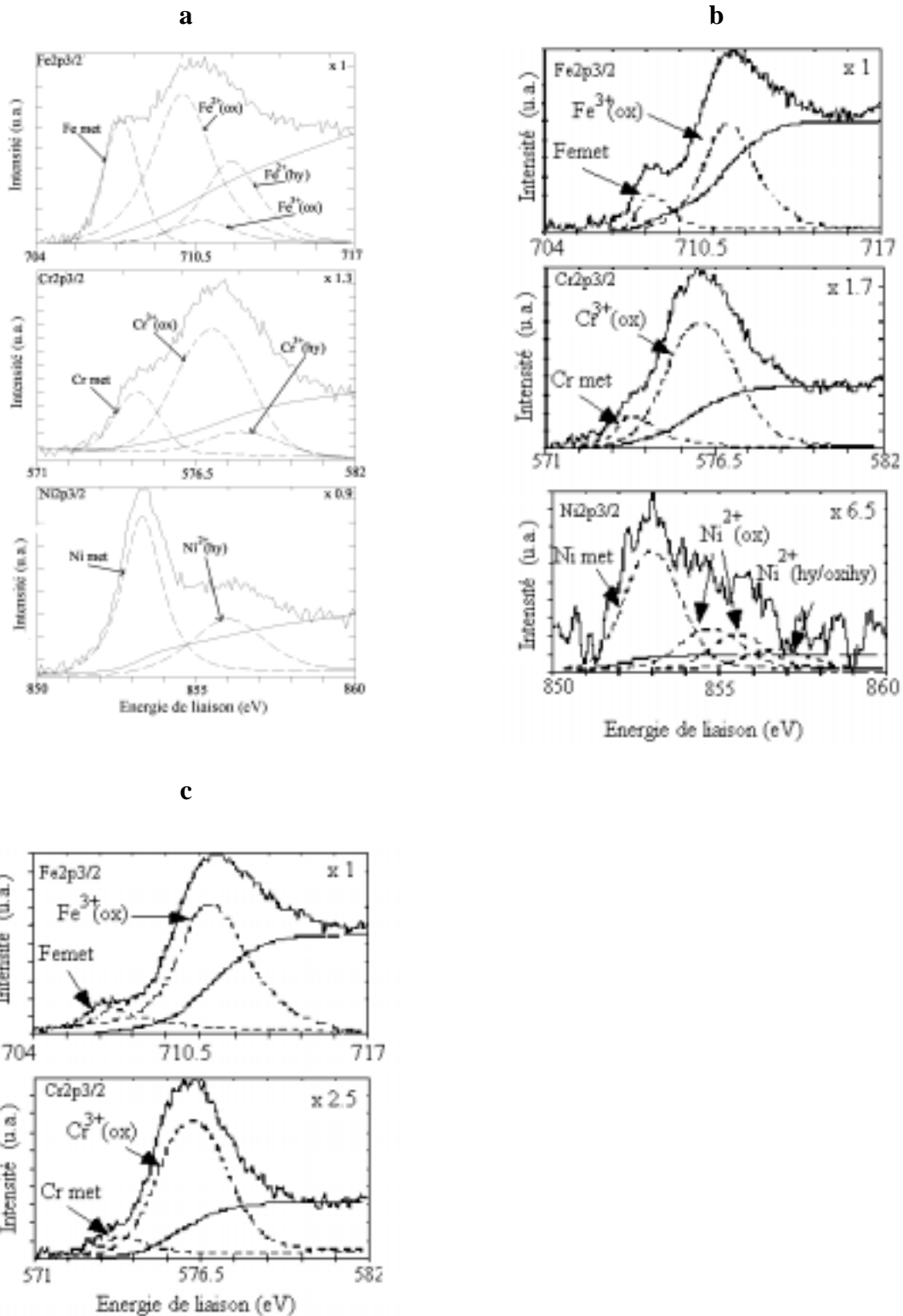


Figure 3.30 : Spectres en haute résolution des régions Fe 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} et Ni 2p_{3/2} enregistrés sur un alliage 904L après (a) polissage (angle 45°), (b) polissage et 24 heures sous atmosphère d’azote (angle 90°) et (c) traitement chimique par H₂O₂, 24 h en milieu H₂O₂ 3,2 10⁻³ M (angle 90°).

Met : métal ; *ox* : oxyde ; *hy* : hydroxyde ; *oxihy* : oxyde et hydroxyde.

Alliage	Traitement de surface	Structure (stratification)	Composition (fraction molaire)	Epaisseur (Å)	
316L	polissage	homogène	0,40 Fe ³⁺ ox 0,15 Fe ²⁺ ox 0,45 Cr ³⁺ ox	20±2	
316L	polissage et 24 heures sous air	homogène	0,50 Fe ³⁺ ox, 0,50 Cr ³⁺ ox	25±2	
316L	passivation : 1 min at 0,145 V dans NaCl 0,02M	stratifié	interne 0,50 Fe ³⁺ ox 0,10 Fe ²⁺ ox 0,40 Cr ³⁺ ox externe Cr ³⁺ hy	24 4	28±3
316L	traitement chimique HF-HNO ₃	homogène	0,20 Fe ³⁺ ox 0,40 Cr ³⁺ ox 0,40 Cr ³⁺ hy	20±2	
904L	polissage	homogène	0,05 Fe ³⁺ ox 0,29 Fe ²⁺ ox 0,15 Fe ²⁺ hy 0,32 Cr ³⁺ ox 0,08 Cr ³⁺ hy 0,11 Ni ²⁺ hy	19±2	
904L	polissage et 24 heures sous air	stratifié	interne 0,90 Cr ³⁺ ox 0,10Ni ²⁺ ox/hy/oxihy externe Fe ³⁺ ox	20 20	40±4
904L	traitement chimique: 24 h H ₂ O ₂ , 3,2 10 ⁻³ M (*)	stratifié	interne Cr ³⁺ ox externe Fe ³⁺ ox	27 26	53±2

Tableau 3.3 : Composition, structure et épaisseur des films d'oxydes formés après différents traitements de surface des alliages 316L (Fe 68,5 ; Cr 16,4 ; Ni 11,0) et 904L (Fe 45,9 ; Cr 20,5 ; Ni 25,1).

(*) : l'échantillon traité par contact avec H₂O₂ est ensuite resté 24 heures sous atmosphère d'azote pendant le transport au laboratoire d'analyse XPS, via le courrier rapide.

Surface polie

Après polissage de la surface, l'acier inoxydable 316L est recouvert d'un film mince (20 Å) d'oxydes de fer divalent et trivalent (FeO, Fe₂O₃) et de chrome trivalent (Cr₂O₃). L'analyse sous deux angles d'incidence (90° et 45°) révèle que le film n'est pas stratifié. Si la surface polie est ensuite conservée 24 heures à l'air avant d'être analysée, on remarque qu'il n'y a plus de FeII, ce dernier ayant été oxydé. L'épaisseur est légèrement plus grande (25 Å).

Les analyses de l'alliage 904L poli révèlent que le film est homogène d'une épaisseur de 19 Å, constitué de 44% d'oxydes et hydroxydes de fer divalent et trivalent (FeO, Fe(OH)₂, Fe₂O₃) et de 44% de chrome trivalent (principalement Cr₂O₃). On peut remarquer que le fer est principalement au degré d'oxydation +2. Les hydroxydes de nickel Ni(OH)₂ sont également détectés mais en plus faible quantité (11%). Conformément à la composition de l'alliage, le film formé sur le 904L est donc légèrement plus pauvre en oxydes de fer que celui se formant à la surface du 316L et contient aussi des hydroxydes de nickel. En revanche, il est surprenant d'observer que les teneurs en oxydes de chrome soient les mêmes sur ces deux alliages car l'acier 904L contient en effet plus de chrome métallique que le 316L (20,5% contre 16,4%). Il faut remarquer qu'une teneur non négligeable de nickel est présente dans l'acier 904L, élément susceptible de ralentir la formation de l'oxyde de chrome. Castle et al.^{30,188} ont en effet constaté que l'enrichissement en chrome dans le film passif est moins important pour l'acier contenant du nickel (AISI 304) que pour un alliage Fe17Cr ; ces auteurs suggèrent que l'enrichissement en chrome est dû à la dissolution sélective du nickel et non pas à celle du fer. Lorsque les analyses sont réalisées 24 heures après le polissage, l'échantillon ayant été conservé à l'air, un film stratifié beaucoup plus épais (40 Å) s'est formé à la surface de l'acier 904L, comparativement à celui observé sur l'alliage 316L. Celui-ci est composé d'une partie externe de Fe₂O₃ (20 Å) et d'une zone interne (20 Å) constituée de 90% de Cr₂O₃ et de 10% d'oxydes et hydroxydes de nickel. Le fer n'est présent qu'au degré d'oxydation +3. La stratification du film de surface du 904L peut être expliquée par le rapport Cr/Fe (0,45) plus élevé que dans le cas du 316L (0,24), mais aussi par la présence d'une quantité importante de nickel dans l'alliage 904L (25%), cet élément favorisant la formation d'une structure bi-couche¹⁵.

Surface passivée

Après la passivation par anodisation de l'alliage 316L (1 minute à 0,145 V au contact d'une solution de NaCl 0,02 M), les analyses XPS révèlent que le film est stratifié : la couche interne est composée d'oxydes (40%CrIII, 50%FeIII, 10%FeII) d'une épaisseur totale de 24 Å, les hydroxydes de chrome formant la couche externe (4 Å). Il n'y a pas de traces d'oxydes ou d'hydroxydes de nickel. Le rapport des fractions molaires des oxydes dans la partie interne du film, Fe_{ox}/Cr_{ox} , est du même ordre de grandeur que celui observé pour une surface polie ; cependant, la structure est modifiée et l'épaisseur du film passif est plus grande. Ce dernier point implique que la proportion d'oxydes de fer est plus élevée sur la surface ainsi passivée. Ce résultat peut paraître surprenant car la passivation a généralement pour conséquence une augmentation de la teneur en oxydes de chrome. Ceci est vrai dans des solutions acides¹² alors qu'en milieu neutre²⁵, les films passifs sont plus épais mais contiennent moins de chrome. Dans la présente expérience, le temps de passivation est probablement trop court pour qu'il y ait un enrichissement significatif en oxydes de chrome. Pour des temps de polarisation plus longs (27 heures), Yang et al.¹² ont observé un film plus épais, stratifié et enrichi en oxydes de chrome ; ils attribuent cet enrichissement à la dissolution du fer dans la solution. Pendant la passivation, les ions chlorure sont incorporés dans la zone externe du film contenant des hydroxydes de chrome.

Aucune analyse n'a été réalisée sur l'alliage 904L passivé, mais il est cependant possible d'émettre des hypothèses sur les caractéristiques du film d'oxydes. Etant donné que l'acier 904L contient plus de chrome que le 316L (20,5 contre 16,4 %) et aussi moins de fer (45,9 contre 68,5 %), le rapport $(Fe_{III} + Fe_{II})/Cr_{III}$ dans la couche interne du film passif devrait être moins élevé que dans le film passif formé sur l'alliage 316L. D'après les mesures de charges échangées lors de la réduction des oxydes formés sur ces deux alliages dans les mêmes conditions de passivation (1 minute à 0,145 V, eau de mer naturelle saturée en azote), à savoir -400 et $-1400 \mu C \text{ cm}^{-2}$ respectivement pour l'alliage 904L et 316L, on peut conclure que la proportion des oxydes de fer est 3,5 fois plus importante sur le 316L que sur le 904L. Ce résultat permet donc d'estimer que la teneur en oxyde de fer sur le 904L doit être voisin de 20%. D'après Clayton et Olefjord¹¹, la formation des oxydes de nickel sur des aciers inoxydables austénitiques est peu probable.

Surface traitée chimiquement par HF-HNO₃

Le traitement chimique de l'alliage 316L par le mélange HF-HNO₃ a pour conséquence de réduire la proportion d'oxydes de fer à la surface du métal. Ceci résulte très certainement de l'acidité élevée et de la présence des ions fluorure qui complexent les ions ferriques¹⁸⁵. Effectivement, l'analyse XPS révèle que le film homogène, d'une épaisseur de 20 Å, est composé de 20% de Fe₂O₃, de 40% de Cr₂O₃ et 40% de Cr(OH)₃. La proportion en oxyde de fer est donc nettement plus faible que dans le film se développant sur une surface polie. La présence, en forte teneur, des oxydes et hydroxydes de chrome est également remarquable.

On peut penser que le film d'oxydes résultant du traitement par HF-HNO₃ de l'acier inoxydable 904L, qui contient moins de fer que le 316L, sera probablement très pauvre en oxydes de fer.

Surface traitée chimiquement par H₂O₂

Le traitement chimique de l'acier 904L par le peroxyde d'hydrogène (3,2 10⁻³ mol l⁻¹ pendant 24 heures) entraîne une stratification du film d'oxydes : la zone interne est constituée d'une couche continue d'oxyde de chrome trivalent (27 Å) et la partie externe d'oxyde de fer trivalent (26 Å). L'épaisseur totale du film, très grande, est supérieure à celle des oxydes recouvrant la surface polie exposée 24 heures à l'air.

Cette expérience n'a pas été réalisée sur l'alliage 316L car ce dernier est particulièrement sensible à la corrosion par piqûres.

Surface préréduite

Aucune analyse de surface des échantillons préréduits n'a été réalisée, en raison d'une inévitable réoxydation de la surface pendant le transfert vers la chambre d'analyse. En se basant sur de précédentes études, il est cependant possible d'émettre des hypothèses sur la composition de la surface après un traitement de préréduction. Il est connu que les oxydes ferriques sont réduits vers -0,6 V vs ECS et que les oxydes de chrome sont difficilement réductibles même à -1,1 V/ECS¹⁶⁻³³. Cela est effectivement visible sur le diagramme de Pourbaix du chrome³. Selon les travaux récents de Schmuki et al.⁹ sur la réduction d'oxydes mixtes Fe₂O₃-20%Cr₂O₃, étudiée

par spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy), FeIII est réduit en FeII ; il n'y a pas de réduction de l'oxyde de chrome ni de dissolution des oxydes de fer. Les processus sont identiques en présence de chlorure. Pourtant, si l'on se réfère aux potentiels thermodynamiques, le fer trivalent est réduit en fer métallique au potentiel de $-0,037 \text{ V/ENH}^{189}$. Le diagramme de Pourbaix indique que le fer se trouve à l'état métallique à $-1,1 \text{ V/ECS}$ au pH de l'eau de mer³. On peut donc estimer qu'après préréduction, les films de surface des alliages sont composés d'oxydes de chrome trivalent, mais il est difficile de se prononcer sur le degré d'oxydation du fer (0 ou/et +2). Il est probable que le film d'oxyde de l'alliage 904L contient également du nickel, mais, nous n'avons aucune certitude sur son degré d'oxydation (0 ou +2).

Les analyses de surface XPS ont donc permis de caractériser les films (composition, structure et épaisseur) recouvrant les surfaces des aciers inoxydables testés (904L et 316L) selon le traitement de surface qui leur a été appliqué. A la lumière de ces résultats, il est maintenant possible de tenter d'analyser les processus de réduction de O_2 selon la nature des oxydes présents à la surface de l'alliage.

3.3. Discussion - conclusion

Des observations issues de l'étude électrochimique de la réduction de l'oxygène et de l'analyse de surface par XPS, il apparaît que le rôle des oxydes formés sur les aciers inoxydables lors de la cinétique de réduction de O_2 est essentiel ; ceci a donc un impact important sur la résistance à la corrosion de ces métaux.

Parmi les traitements de surface testés, deux d'entre eux présentent des caractéristiques très nettes :

a. Le traitement chimique des alliages par HF-HNO₃ rend la surface très peu réactive vis à vis de la réduction de O_2 : la teneur en oxyde de fer est faible et le mélange homogène d'hydroxydes et d'oxydes de chrome ainsi formé constitue une véritable barrière à la diffusion de O_2 . En cela, le film améliore la résistance de l'alliage à la corrosion dans un milieu aqueux.

b. A l'opposé, la préréduction donne une surface particulièrement favorable à la réduction de O_2 : le courant y est maximal puisque O_2 est réduit selon un mécanisme à 4 électrons. Cette surface ne possède visiblement pas de barrière de diffusion, bien qu'elle soit recouverte d'une couche irréductible d'oxydes de chrome^{16,33}. Cependant, on ne sait pas si la surface est recouverte uniquement par les oxydes de chrome ou par un mélange oxydes de chrome/fer. On peut penser que soit l'oxygène diffuse rapidement à travers ces oxydes pour se réduire à l'interface métal-oxydes, soit O_2 est réduit directement sur la couche d'oxydes. On peut également envisager une réduction de O_2 sur les espèces réduites de fer, plus particulièrement à l'état FeII, ce qui a été suggéré par quelques auteurs^{39,40}.

Dans les cas intermédiaires, à savoir sur des surfaces polies, passivées électrochimiquement ou par contact avec le peroxyde d'hydrogène, la cinétique de réduction de l'oxygène est plus complexe et semble être liée à celle des oxydes de fer trivalent qui a lieu dans la même gamme de potentiels :

c. Lorsque la surface est polie mécaniquement, la réduction des oxydes de fer et celle de l'oxygène sont relativement bien distinctes. Cependant, on a constaté que l'oxygène est réduit vers -0,6 V selon un mécanisme à 2 électrons en même temps que les oxydes. A des potentiels plus négatifs, le processus de réduction de O_2 fait intervenir un échange de 2 et 4 électrons à la fois.

d. Le vieillissement à l'air de la surface améliore sa résistance à la corrosion, puisqu'elle rend la réduction de O_2 plus difficile.

e. La passivation électrochimique des alliages entraîne une stratification du film et notamment la formation d'hydroxydes de chrome dans la zone externe du film, ce qui a pour effet de limiter la diffusion de O_2 , comme nous l'avons mis en évidence par l'étude électrochimique. Cette influence des hydroxydes de chrome est analogue à ce qui a été observé dans le cas d'une surface traitée par HF-HNO₃, mais de manière beaucoup moins prononcée car la quantité d'hydroxydes de chrome est plus faible. La réduction de O_2 s'opère alors selon un mécanisme à 2 électrons, simultanément à celle des oxydes de fer trivalent. Il faut aussi avoir à l'esprit que les propriétés et les caractéristiques du film passif sont affectées par les conditions de passivation, ce qui, par voie de conséquence, modifie les cinétiques de réduction comme l'a montré l'étude électrochimique.

f. La surface modifiée par H₂O₂ se comporte d'une manière semblable à une surface passivée : l'oxygène, dont la diffusion est lente dans la couche d'oxydes, est très certainement réduit en même temps que les oxydes de fer trivalent. Pourtant, il n'y a pas d'hydroxydes de chrome dans le film, ce qui signifierait que le phénomène de limitation pourrait être dû à d'autres éléments du film. La structure bi-couche du film et notamment la présence d'une couche continue de Cr₂O₃ à l'interface métal/oxydes a probablement une influence sur la limitation des processus. De plus, le film est très épais.

Dans ces trois derniers cas, les processus de réduction de l'oxygène sont donc très complexes puisqu'ils font intervenir la réduction simultanée des oxydes de fer trivalent. Se pose aussi la question du site de réduction de O_2 : on se demande en effet si l'oxygène est réduit à l'interface métal-oxyde ou oxyde-solution ou encore dans l'oxyde. Certaines études sur la réduction de O_2 sur des oxydes de fer montrent qu'une réduction partielle des oxydes de fer est nécessaire pour permettre une meilleure réduction de O_2 ^{39,40} ; le fer trivalent est alors réduit au degré d'oxydation +2. Stratmann et Müller⁴⁰ sont plus précis puisqu'ils montrent que l'oxygène est essentiellement réduit à l'intérieur des oxydes de fer, la vitesse de la réaction étant liée au nombre de sites Fe(II). Cependant, il faut savoir que la proportion Fe(II)/Fe(III) dépend du potentiel de l'électrode¹⁹⁰. Cela signifie que la quantité de fer(II) augmente parallèlement à la réduction de O_2 , ce qui rend la compréhension des mécanismes d'autant plus difficile.

Compte tenu de ces observations, il nous a donc paru important de calculer les teneurs en fer sur chacune des surfaces étudiées. Ces concentrations surfaciques ont été estimées à partir des données XPS et des charges échangées lors de la réduction électrochimique des oxydes préalablement formés par passivation. Du fait de l'homogénéité des films, la concentration surfacique est tout à fait représentative de la teneur en fer dans tout le film. Dans le cas d'un film passivé bi-couche, on considère la concentration en fer sous la couche d'hydroxydes de chrome externe. Le tableau 3.4 rassemble donc les quantités de fer total et la proportion de fer divalent et trivalent.

Alliage	Traitement de surface	Teneur en oxydes de fer FeII et FeIII / atomes cm ⁻²		
		Fe total	FeIII	FeII
316L	polissage	4,5 10 ¹⁵	3,3 10 ¹⁵	1,2 10 ¹⁵
316L	préréduction	4,5 10 ¹⁵ (*)	0	4,5 10 ¹⁵ (*) et/ou Fe ⁰
316L	passivation (1 min à 0,145 V)	4,9 10 ¹⁵	4,1 10 ¹⁵	0,8 10 ¹⁵
316L	traitement chimique HF-HNO ₃	1,6 10 ¹⁵	1,6 10 ¹⁵	0
904L	polissage	4,0 10 ¹⁵	0,4 10 ¹⁵	3,6 10 ¹⁵
904L	préréduction	4,0 10 ¹⁵ (*)	0 (*)	4,0 10 ¹⁵ (*) et/ou Fe ⁰
904L	passivation (1 min à 0,145 V)	< 4,9 10 ¹⁵ (*) ≈ 1,4 10 ¹⁵ (**)	< 4,1 10 ¹⁵ (*) ≈ 1,2 10 ¹⁵ (**)	< 0,8 10 ¹⁵ (*) ≈ 0,2 10 ¹⁵ (**)
904L	traitement chimique HF-HNO ₃ H ₂ O ₂	<1,6 10 ¹⁵ (*) 10,0 10 ¹⁵	<1,6 10 ¹⁵ (*) 10,0 10 ¹⁵	0 0

Tableau 3.4 : Quantité de fer, calculée à partir des analyses XPS ou (*) déduite de ces mesures et des charges échangées pendant la réduction des oxydes (eau de mer sous azote) en fonction du traitement de surface.

(**) estimée d'après le rapport des charges de réduction des oxydes sur 316L et 904L (3,5)

Dans le cas de l'alliage 316L, nous remarquons que c'est sur la surface modifiée par HF-HNO₃ que la concentration en fer est la plus faible (1,6 10¹⁵ at cm⁻²), alors que les quantités

évaluées sur les surfaces polies, préréduites et passivées sont du même ordre de grandeur (environ $4,5 \cdot 10^{15}$ at cm^{-2}). Cependant, le degré d'oxydation du fer est différent suivant le traitement de surface : le degré d'oxydation du fer étant incertain sur une surface préréduite, on estime que celui-ci est sous la forme fer métallique et/ou fer divalent ; une surface traitée chimiquement par HF-HNO₃ est recouverte exclusivement d'oxydes de fer trivalent ; après passivation, le fer se trouve majoritairement sous forme FeIII, alors qu'une surface polie est couverte de fer trivalent et d'une proportion non négligeable de fer divalent. Il est même probable que la quantité de FeII présente immédiatement après le polissage soit supérieure à la valeur calculée ici, car l'analyse XPS n'a pas été réalisée aussitôt après le traitement de surface ; l'électrode a séjourné quelques minutes à l'air. Dans le cas du 904L poli, l'introduction de l'échantillon dans la chambre d'analyse a été effectuée aussitôt après le polissage.

En ce qui concerne l'alliage 904L, la classification en fonction de la quantité d'oxydes de fer total est différente et croît selon les traitements suivants : traitement par HF-HNO₃ \approx passivation \ll polissage = préréduction \ll traitement par H₂O₂. Là encore, les degrés d'oxydation du fer varient selon le traitement : de la même manière que pour le 316L, le fer serait divalent ou métallique sur une surface préréduite, et exclusivement trivalent sur les surfaces traitées chimiquement par HF-HNO₃ comme par H₂O₂ ; après polissage, le degré d'oxydation majoritaire est +2 ; enfin, la surface passivée contient essentiellement du fer trivalent.

Si on se base sur la teneur en oxydes de fer (Tableau 3.4) et sur l'évolution de la réduction de O₂ en fonction de l'état de la surface, on peut effectivement remarquer que la réduction de O₂ est favorisée par la présence de fer divalent ou métallique dans les films d'oxydes. En effet, le 904L préréduit qui contient une quantité importante de Fe⁰ ou/et FeII constitue la surface la plus réactive à l'égard de la réduction de O₂ ; de la même manière, la vague de réduction de O₂ obtenue sur le 316L préréduit résulte de la présence de fer réduit (0 ou +2), mais avec une intensité plus faible bien que la quantité de fer divalent y soit plus importante que sur le 904L. Cette différence peut être reliée à la présence d'une quantité non négligeable de nickel dans les oxydes recouvrant l'alliage 904L. Les surfaces traitées chimiquement par HF-HNO₃ ne favorisent pas la réduction de O₂ ; elles contiennent principalement des oxydes et hydroxydes de chromeIII et en conséquence très peu d'oxydes de fer, ce dernier étant exclusivement trivalent. Les surfaces polies et passivées contenant un mélange de FeII et FeIII, présentent une réactivité vis à vis de la réduction de O₂ plus faible qu'une surface préréduite et plus grande qu'une surface traitée chimiquement par HF-HNO₃. La présence du fer divalent à la

surface des alliages améliore donc la réduction de O_2 ; cela signifierait que la nature et la structure des oxydes engendrés par le fer divalent sont plus favorables en termes de conduction électronique et/ou ionique....

Si la teneur en FeII facilite la réduction de O_2 , les processus semblent aussi limités par la diffusion de la molécule à travers le film : les hydroxydes de chrome formés jouent un rôle certain de barrière à la diffusion de O_2 ; localisés dans la zone externe du film, ils sont responsables des différences relevées sur la réduction de O_2 à la surface d'un alliage poli et passivé puisque la teneur en fer est la même. Cet effet de barrière est particulièrement visible sur une surface traitée par HF- HNO_3 , très riche en oxydes et hydroxydes de chrome (40%) d'autant plus que l'interface métal/oxydes est constituée d'une couche continue d'oxydes de chrome. Enfin, la structure du film, homogène ou stratifiée détermine la localisation des différentes espèces du film et donc intervient certainement dans les processus de réduction de O_2 . Il est cependant difficile de se prononcer sur les mécanismes précis.

Finalement, la réactivité d'un acier inoxydable 904L vis à vis de la réduction de O_2 diminue selon les états de surfaces suivants : surfaces pré-réduites > surfaces polies > surfaces passivées = surfaces modifiées par H_2O_2 > surfaces traitées par HF- HNO_3 . Une observation similaire peut être faite pour l'alliage 316L.

Ce travail a donc montré que les processus de réduction de l'oxygène sont contrôlés par les propriétés de la surface des aciers inoxydables, elles-mêmes gouvernées par la composition de l'alliage et le traitement de la surface. On a constaté que les films d'oxydes sont d'autant plus complexes et variables qu'ils sont sensibles à l'environnement dans lequel ils ont été établis. Malgré cette complexité, des éléments corrélatifs entre les mécanismes de réduction de O_2 et les caractéristiques de la surface d'un alliage ont été mis en évidence : le fer notamment au degré d'oxydation +2 participe activement à la réduction de O_2 .

En terme de comportement vis à vis de la corrosion, plus la cinétique de réduction de l'oxygène est importante, plus la corrosion de l'alliage peut être rapide. On a donc évidemment tout intérêt à choisir des traitements de surface permettant de limiter la réduction de O_2 , notamment ceux qui permettent d'enrichir le film en hydroxydes de chrome ou de diminuer les teneurs en fer. Bien évidemment, il faudra aussi se soucier de l'évolution des films dans l'environnement auquel sont exposés les alliages et des conséquences sur la réduction de l'oxygène. Ce travail est abordé dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Influence du biofilm sur la réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables au contact de l'eau de mer

Le chapitre 3 a démontré l'importance des couches d'oxydes recouvrant les aciers inoxydables, dans les processus de réduction de l'oxygène. L'objectif du présent chapitre est de mettre en évidence le rôle du biofilm dans l'évolution des caractéristiques des couches d'oxydes, lorsque les alliages sont immergés en eau de mer naturelle, et d'étudier les conséquences sur la réduction de l'oxygène, ce qui permettra d'évaluer le comportement à la corrosion des alliages dans le temps. L'évolution des aciers inoxydables au contact de l'eau de mer naturelle (§4.1) puis de l'eau de mer artificielle (§4.2) sera donc étudiée par l'observation de l'évolution du potentiel d'abandon, de la réaction de réduction de l'oxygène et des caractéristiques du film d'oxydes.

4.1. Expériences sur le vieillissement des aciers inoxydables en eau de mer naturelle

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1 (§1.4), l'étude du vieillissement des aciers inoxydables en eau de mer naturelle a attiré l'attention de nombreux chercheurs corrosionnistes, électrochimistes et biologistes.

Afin d'étudier le comportement électrochimique des aciers inoxydables immergés en eau de mer naturelle, des expériences ont été menées d'une part en eau de mer circulante et d'autre part en eau de mer stagnante, selon une procédure décrite au chapitre 2. Le terme de *surface vieillie* est employé pour désigner des électrodes ayant séjourné un certain temps en eau de mer naturelle (circulante ou stagnante) ou artificielle.

4.1.1. Expériences menées en eau de mer naturelle circulante

A différents temps de leur immersion en eau de mer naturelle circulante, chacune des électrodes a été soumise à trois contrôles : un suivi électrochimique, une étude analytique des films d'oxydes et une caractérisation du biofilm formé. Ces mesures ont été menées conjointement afin de tenter de déceler d'éventuelles relations entre les paramètres mesurés.

4.1.1.1. Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène

a. Evolution du potentiel d'abandon

Dans cette partie, le potentiel à courant nul sera appelé indifféremment *potentiel de corrosion* ou *potentiel d'abandon*. Il est défini dans le chapitre 1 (§1.1).

L'évolution du potentiel d'abandon a été étudiée sur deux alliages différents, le 904L et le 316L pendant une durée d'environ 3 mois au printemps. Les échantillons, au nombre minimal de trois, sont exposés à une eau de mer circulant à la vitesse de 2 l min^{-1} , dans la cellule de verre Prémont dont le volume est de $3,7 \text{ l}$ (§ 2.1.1.1). La figure 4.1 illustre l'évolution observée pour ce régime d'écoulement.

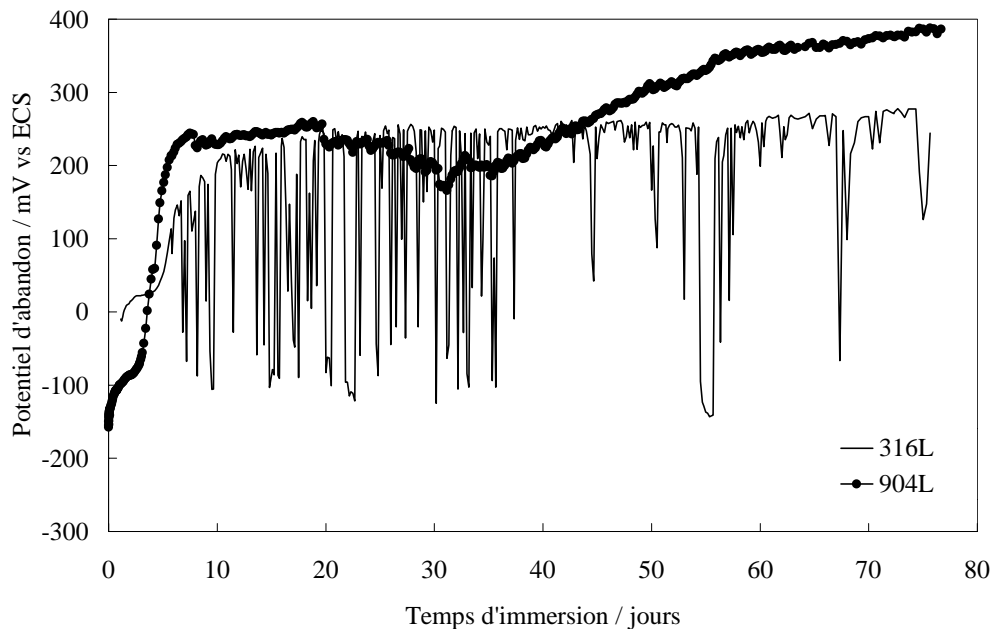


Figure 4.1 : Evolution du potentiel de corrosion d'échantillons en acier inoxydable 904L et 316L en eau de mer naturelle circulante (2 l min^{-1}). Période d'immersion : printemps 1997

L'observation de la figure 4.1 montre que le potentiel d'abandon des deux alliages (904L et 316L) augmente après un délai de 4 à 5 jours de contact avec l'eau de mer naturelle circulante, pour atteindre environ 250 mV après environ 10 jours de contact avec le milieu. Au-delà de 30 jours d'immersion en eau de mer naturelle, une seconde augmentation du potentiel de corrosion se produit dans le cas de l'alliage 904L.

L'alliage 316L est beaucoup plus sensible à la corrosion par piqûres que le 904L : des phénomènes successifs de chute de potentiel (activation de la piqûre) et d'augmentation de ce même potentiel (repassivation) apparaissent en effet.

Deux paramètres caractéristiques de l'évolution du potentiel de corrosion ont été choisis afin de faciliter la comparaison. Ces derniers sont présentés sur la figure 4.2 :

- δt : temps d'incubation précédant l'augmentation du potentiel ;
- ΔE : différence entre le potentiel du plateau initial (E_i) et le potentiel du plateau final (E_f) ;

Les valeurs moyennes de ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau 4.1.

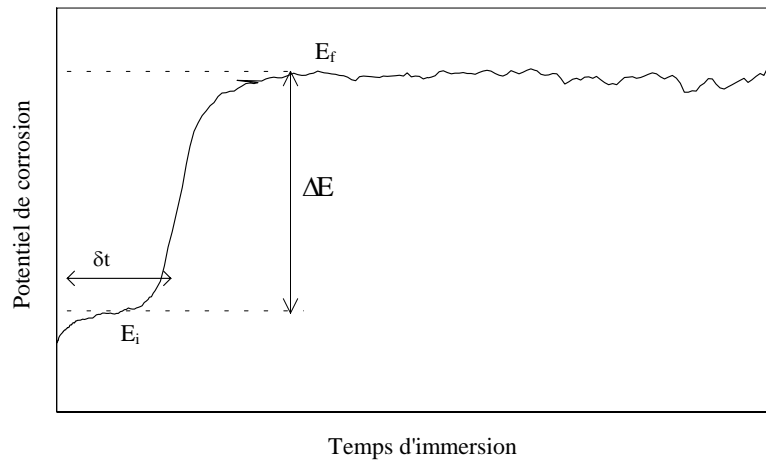


Figure 4.2 : Description schématique de l'évolution du potentiel d'abandon.

acier inoxydable	904L	316L
δt / jours	4	5
E_i / mV vs ECS	-80	20
E_f / mV vs ECS	250 / 400	250
ΔE / mV	330	230

Tableau 4.1 : Paramètres caractéristiques de l'évolution du potentiel de corrosion de deux aciers inoxydables en eau de mer naturelle circulante, 2 l min⁻¹ (Printemps 1997).

L'analyse des résultats permet de confirmer les observations déjà faites par de nombreux auteurs cités dans le chapitre 1 :

- Quelle que soit la composition chimique de l'acier inoxydable, l'évolution du potentiel de corrosion est la même : une augmentation du potentiel d'abandon est observée après un délai d'incubation, de 4 et 5 jours dans le cas présent.

- La variation de potentiel, ΔE , s'est révélée être la plus importante dans le cas de l'acier inoxydable 904L (330 mV), alors que pour l'alliage 316L, la variation n'est que de 230 mV. Le potentiel final, E_f , est cependant le même pour ces deux alliages (250 mV) pour les 30 premiers jours d'immersion, alors que le potentiel initial, E_i , est plus faible dans le cas de l'alliage 904L pour une même préparation de surface avant immersion.

Nos résultats sont donc en accord avec ceux des travaux du programme MAST¹²⁴⁻¹²⁶, que nous avons décrits dans le chapitre 1.

Les évolutions du potentiel d'abandon des aciers inoxydables au contact d'une eau de mer circulante traduisent des modifications importantes de leur surface. Les variations du courant correspondant aux processus anodiques étant peu probables (Chapitre 1), nous nous sommes intéressés à l'évolution de la réaction de réduction de l'oxygène.

b. Voltammétrie et analyse de la réaction de réduction de l'oxygène

➤ Etude à l'électrode à disque tournant

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2 (§2.3.2), l'électrode à disque tournant est une méthode hydrodynamique permettant d'assurer un transport convectif stationnaire de matière vers l'électrode. Parallèlement au suivi du potentiel de corrosion, nous avons également enregistré des voltammogrammes sur des électrodes ayant séjourné en eau de mer naturelle circulante. L'étude de la réaction cathodique a été réalisée sur des électrodes en acier inoxydable 904L préalablement polies et immergées pendant des temps variables, de 0 à 5 mois. La vitesse de rotation est de 400 tr min^{-1} et la concentration en oxygène dissous est de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, correspondant à la solubilité de l'oxygène dans de l'eau de mer à 20°C en équilibre avec l'air à la pression de 1 atmosphère. La concentration en O_2 a été déterminée par la méthode de Winkler ou par une sonde à O_2 (§2.6). Pour chacun des temps d'immersion, les mesures ont été effectuées sur un minimum de trois électrodes afin de vérifier la reproductibilité de chacune des expériences. Nous avons d'ailleurs pu constater une très bonne reproductibilité des résultats comme le montrent les voltammogrammes obtenus sur trois électrodes différentes après 1

par une sonde à O_2 (§2.6). Pour chacun des temps d'immersion, les mesures ont été effectuées sur un minimum de trois électrodes afin de vérifier la reproductibilité de chacune des expériences. Nous avons d'ailleurs pu constater une très bonne reproductibilité des résultats comme le montrent les voltammogrammes obtenus sur trois électrodes différentes après 1 semaine

Figure 4.3). Ces voltammogrammes sont caractérisés par un pic de réduction ($E_{pic} = -0,65$ V).

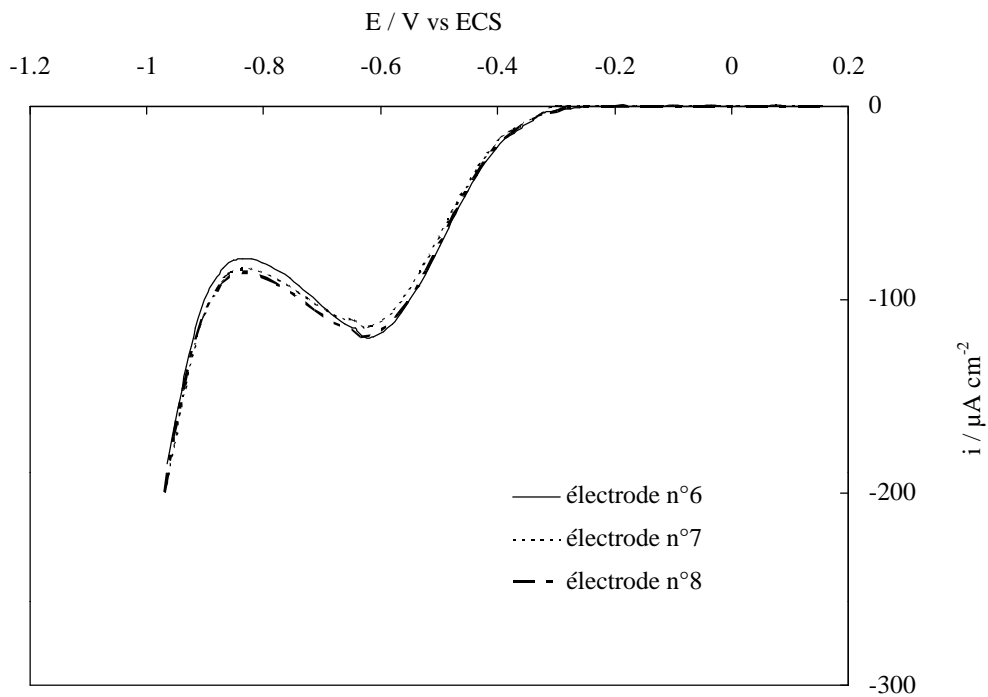


Figure 4.3: Voltammogrammes obtenus sur trois électrodes tournantes en acier inoxydable 904L préalablement polies et immergées 1 semaine en eau de mer naturelle circulante.

Eau de mer naturelle à $20^{\circ}C$, $Nr = 400$ $tr\ min^{-1}$, $v = 5$ $mV\ s^{-1}$, $[O_2] = 2,5\ 10^{-4}$ $mol\ l^{-1}$.

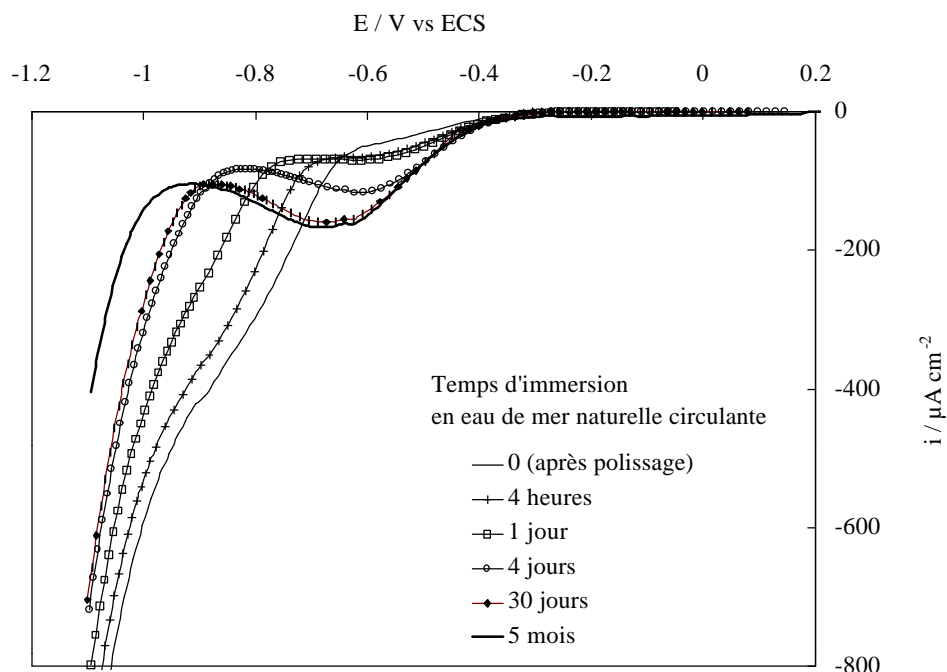


Figure 4.4 : Influence du temps d’immersion en eau de mer naturelle circulante sur la réaction de O_2 à l’électrode tournante en acier inoxydable 904L préalablement poli.

Eau de mer naturelle à 20°C , $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

La figure 4.4 met en évidence l’évolution progressive de la vague de réduction de O_2 pendant les 5 mois d’exposition de l’alliage à l’action de l’eau de mer naturelle. Comme nous l’avons déjà mentionné précédemment (§ 3.1.1.2), le voltammogramme réalisé sur une surface fraîchement polie se distingue par ses deux vagues de réduction : une première vague située entre $-0,3$ et $-0,65 \text{ V}$ correspond à la réduction des oxydes superficiels (oxydes de fer) et la seconde vague ($E_{1/2} = -0,75 \text{ V}$) caractérise la réduction de l’oxygène dissous dans l’eau de mer. Dès le début de l’immersion, après 4 heures, on observe une évolution du voltammogramme. Ceci suggère une transformation rapide des oxydes de surface, vraisemblablement provoquée par les constituants de l’eau de mer naturelle. Entre 4 heures et 4 jours de vieillissement, nous remarquons que la seconde vague de réduction, celle correspondant à la réduction de O_2 , tend à disparaître, alors que la vague de réduction des oxydes augmente en intensité. Un voltammogramme à une seule vague apparaît désormais ($E_{\text{pic}} = -0,6\text{V}$). L’intensité du pic augmente jusqu’à 30 jours d’immersion et demeure inchangée pour des durées d’exposition supérieures (5 mois). La valeur mesurée au sommet du pic est de $-170 \mu\text{A cm}^{-2}$. La limite cathodique du voltammogramme se déplace vers des potentiels plus négatifs au fur et à mesure du temps d’immersion. Ces constatations sont les conséquences de changements importants de

la surface des aciers inoxydables. Il semble qu'au-delà d'un mois d'immersion, un état stationnaire soit atteint puisque les amplitudes des vagues de réduction cathodique ne sont plus

Il convient de faire remarquer les similitudes existant avec les surfaces modifiées électrochimiquement ainsi que chimiquement, par contact avec le peroxyde d'hydrogène. L'étude de la réaction de réduction de O_2 sur ces surfaces a en effet permis d'observer des voltammogrammes caractérisés également par un pic de réduction dans la même zone de potentiels (§ 3.1.1.3 et 3.1.1.4b). Cette observation suggère donc que la réduction de O_2 , sur des surfaces vieilles au contact d'une eau de mer naturelle circulante, se produit simultanément à celle des oxydes ferriques, le processus étant limité par le transport de O_2 au travers des oxydes. C'est ce que nous allons vérifier après avoir examiné l'influence d'une immersion en eau de mer circulante sur une surface préalablement traitée chimiquement par HF-HNO₃.

Lorsque l'on observe l'évolution des voltammogrammes enregistrés sur des surfaces d'alliage 904L préalablement traitées chimiquement par HF-HNO₃, et immergées pendant des durées de 14 et 30 jours en eau de mer naturelle circulante (Figure 4.5), on remarque également l'apparition dans le temps d'un pic de réduction. Le courant du pic de réduction, de l'ordre de 10^{-2} , est identique à 14 et 30 jours. En revanche, il est très nettement inférieur à celui observé, lorsque la surface n'a subi qu'un polissage avant d'être immergée pendant 30 jours (10^{-2}). La vague de réduction de O_2 sur des surfaces traitées chimiquement par HF-HNO₃ est caractérisée par des courants beaucoup plus faibles que sur des électrodes polies (§3.1.1.4 a). Ce phénomène a été attribué à la présence, sur ces surfaces traitées chimiquement, d'une quantité relativement importante d'oxyde et d'hydroxyde de chrome, jouant le rôle de

2.

: les électrodes sont immobiles et soumises à une circulation d'eau de mer pendant les mesures (2 et 25 l min⁻¹), la vitesse de balayage est aussi plus faible (0,25 mV s⁻¹). Malgré l'instabilité du signal et les dispersions importantes, notamment dans le cas d'une vitesse de circulation de 2 l min⁻¹, la formation d'un pic de réduction (vers -0,6 V) apparaît très nettement lorsque le temps de contact augmente. Ceci est probablement dû aux conditions hydrodynamiques moins bien définies qu'à une électrode à disque tournant, mais aussi à l'existence de nombreuses piqûres à la surface des électrodes en alliage 316L vieilles en milieu.

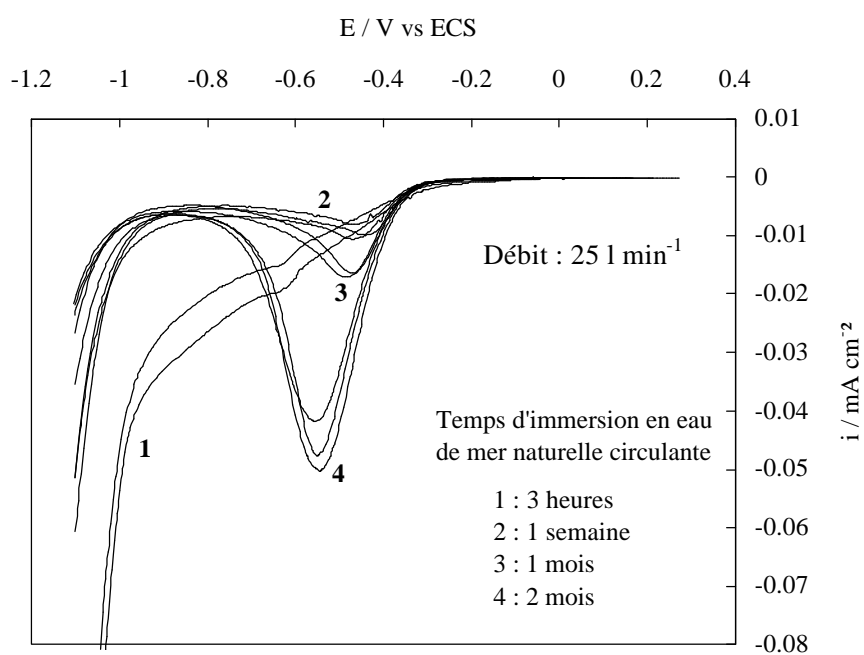
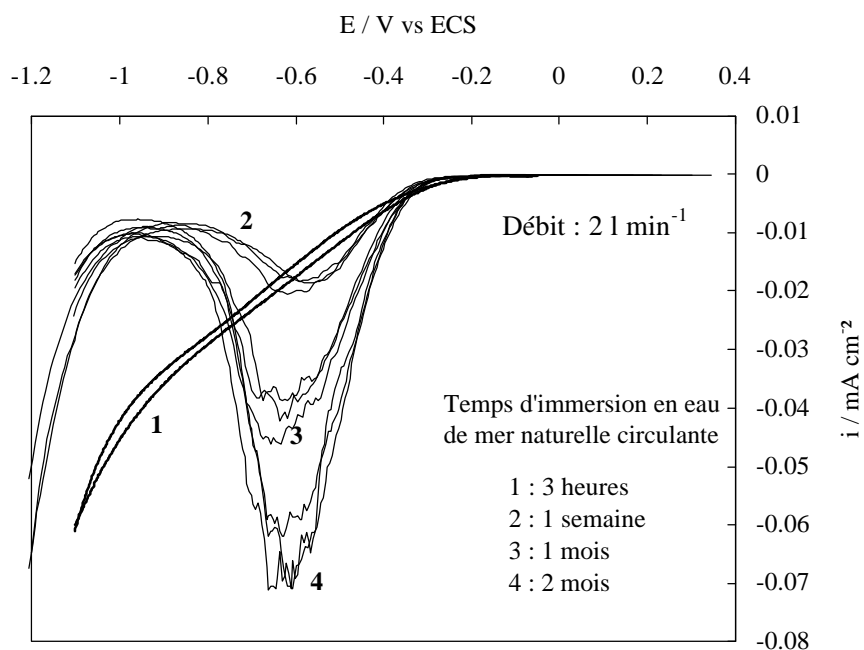


Figure 4.6 : Influence du temps d'immersion en eau de mer naturelle circulante sur la réaction de Fe^{2+} à l'électrode immobile en acier inoxydable 316L préalablement traitée chimiquement avec HF-HNO_3 . $v = 0,25 \text{ mV s}^{-1}$.

3 à une différence près : le courant limite est sensiblement plus faible. Il reste néanmoins à examiner si les mécanismes et la cinétique de réduction de O_2 sont similaires sur des surfaces ayant séjourné en eau de mer naturelle circulante et sur des surfaces passivées ou modifiées par un contact avec le peroxyde d'hydrogène.

Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

Dans le but de discerner l'influence de la diffusion dans la limitation de la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène, nous avons tracé des voltammogrammes à différentes vitesses de rotation de l'électrode ; l'expérience a été réalisée sur une électrode ayant séjourné 1 mois en eau de mer naturelle. La concentration en oxygène est de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ et la vitesse de balayage de 5 mV s^{-1} . Le courant de réduction n'évolue pas significativement lorsque la vitesse de rotation est modifiée, ce qui indique que le courant de réduction n'est pas limité par le transport de l'oxygène dans la solution. Il ne nous a donc pas été possible de calculer le nombre d'électrons consommés lors de la réduction de l'oxygène. Cette observation rejoint les conclusions de l'étude des surfaces passivées (§3.1.1.3) pour lesquelles nous avons constaté que le courant n'est pas limité par le transport de l'oxygène dans la solution, mais par sa diffusion à travers les oxydes de surfaces.

Influence de la concentration en oxygène dissous

La figure 4.7 représente l'évolution des voltammogrammes, enregistrés sous azote, sur des électrodes vieilles 14 jours et 1 mois en eau de mer naturelle circulante. A ces courbes est également superposée celle observée sur une surface polie. On remarque qu'avec le temps d'immersion (14 et 30 jours), les voltammogrammes se distinguent par des pics ($E_{\text{pic}} = -0,6 \text{ V}$), caractéristiques de la réduction des oxydes ferriques, comme nous l'avons déjà signalé (3.1.1.3a). Le temps de séjour dans l'eau de mer modifie peu les voltammogrammes compte tenu des disparités obtenues, mais une différence notable est visible lorsque l'on compare la surface immédiatement après polissage et après deux semaines d'immersion en milieu naturel.

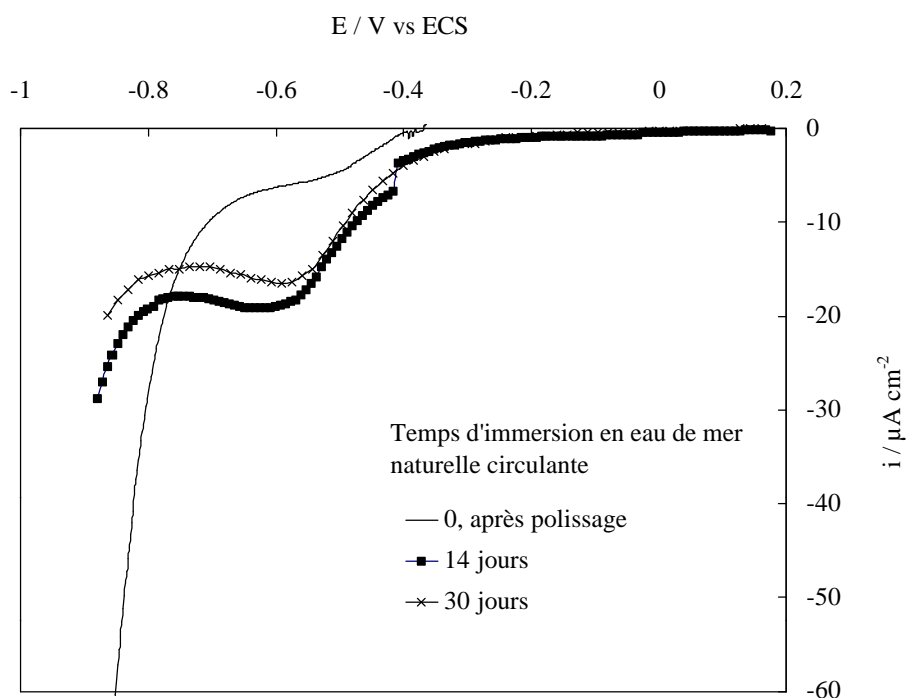


Figure 4.7: Influence du temps d’immersion sur la réduction des oxydes de surface à une électrode tournante en acier inoxydable 904L.

Eau de mer saturée en azote, $N_r = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Nous avons ensuite tracé des voltammogrammes sur des électrodes immergées 2 semaines en milieu naturel à différentes valeurs de la pression partielle en oxygène. Les voltammogrammes ont été réalisés au contact d’eaux de mer à 20°C (Figure 4.8a). L’augmentation de la concentration en oxygène dissous dans le milieu d’analyse entraîne une élévation du courant du pic de réduction à -0,6 V ainsi qu’un léger déplacement du potentiel du pic vers des valeurs cathodiques. L’évolution du courant limite de réduction en fonction de la concentration en oxygène dissous est représentée sur la figure 4.8b. Le fait que le courant du pic de réduction est directement proportionnel à la concentration en oxygène dissous dans le milieu d’analyse, démontre que l’oxygène est réduit à ce potentiel et que le processus de réduction est gouverné par le transport de l’oxygène dans le film d’oxydes recouvrant la surface des aciers. Ces résultats démontrent que l’oxygène et les oxydes trivalents sont réduits au même potentiel, ce qui souligne l’importance des couches superficielles d’oxydes dans les processus de réduction

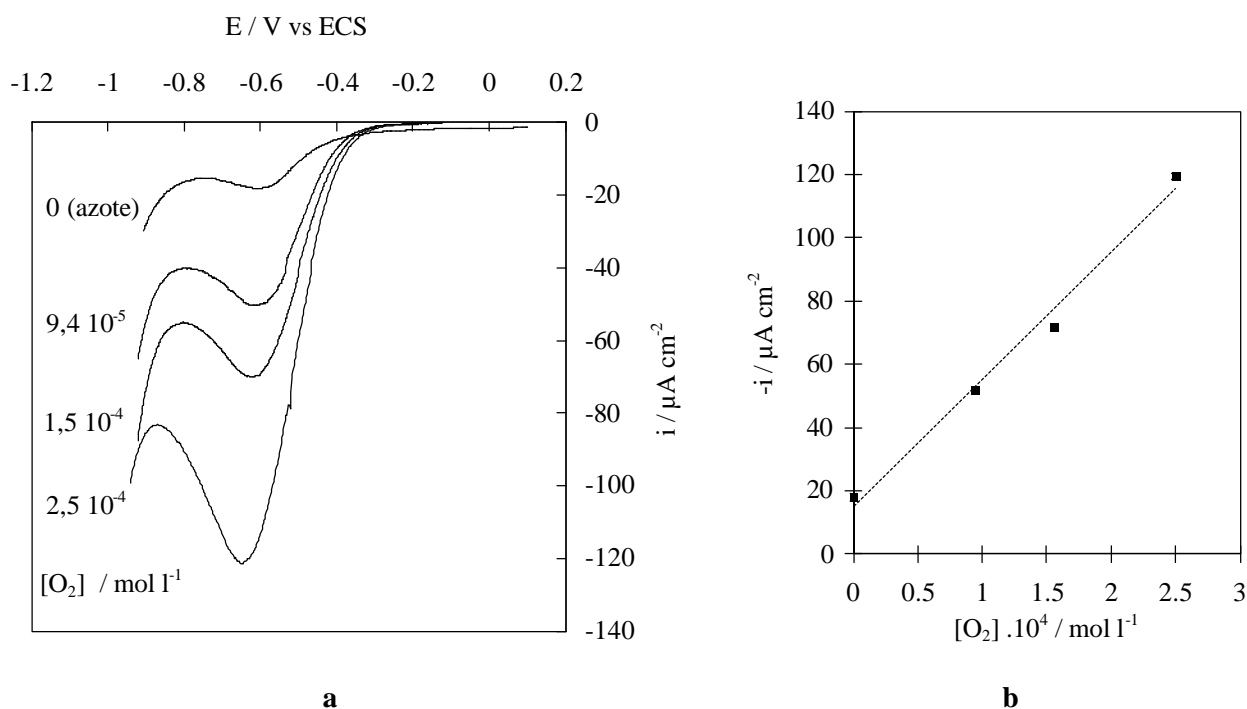


Figure 4.8(a, b) : Influence de la concentration en oxygène dissous dans le milieu d'analyse sur la réduction de l'oxygène à l'électrode tournante en acier inoxydable 904L après 2 semaines d'immersion en eau de mer naturelle.

Eau de mer naturelle à 20°C, $N_r = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Les résultats précédents ne permettent pas de déterminer le nombre d'électrons consommés lors de la réduction de O_2 . On remarque cependant que l'oxygène dissous, même s'il diffuse lentement au travers des oxydes de surface, est néanmoins réduit à l'électrode, en même temps que les oxydes de surface. En effet, le courant de pic, pour une pression partielle en oxygène de 0,2 atmosphère ($[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) est 6 fois supérieur à celui que l'on observe sous azote (Figure 4.7 et 4.8). La même observation peut d'ailleurs être faite dans le cas des surfaces passivées électrochimiquement (§ 3.1.1.3a).

➤ *Etude à l'électrode à disque et à anneau*

L'électrode tournante à disque et à anneau a été utilisée afin d'apporter des informations sur le mécanisme de réduction de l'oxygène. Plusieurs disques en acier inoxydable ont été vieillis simultanément et ont ensuite été insérés dans l'électrode pour examiner la réduction de O_2 par voltammétrie. Il a été montré dans le chapitre précédent que la réaction de réduction de O_2 sur des surfaces polies s'opère simultanément selon les deux mécanismes à 4 électrons et à 2

Les courants de disque et d'anneau observés lors de la réduction de O_2 sur des surfaces vieilles en eau de mer naturelle circulante sont représentés sur la figure 4.9.

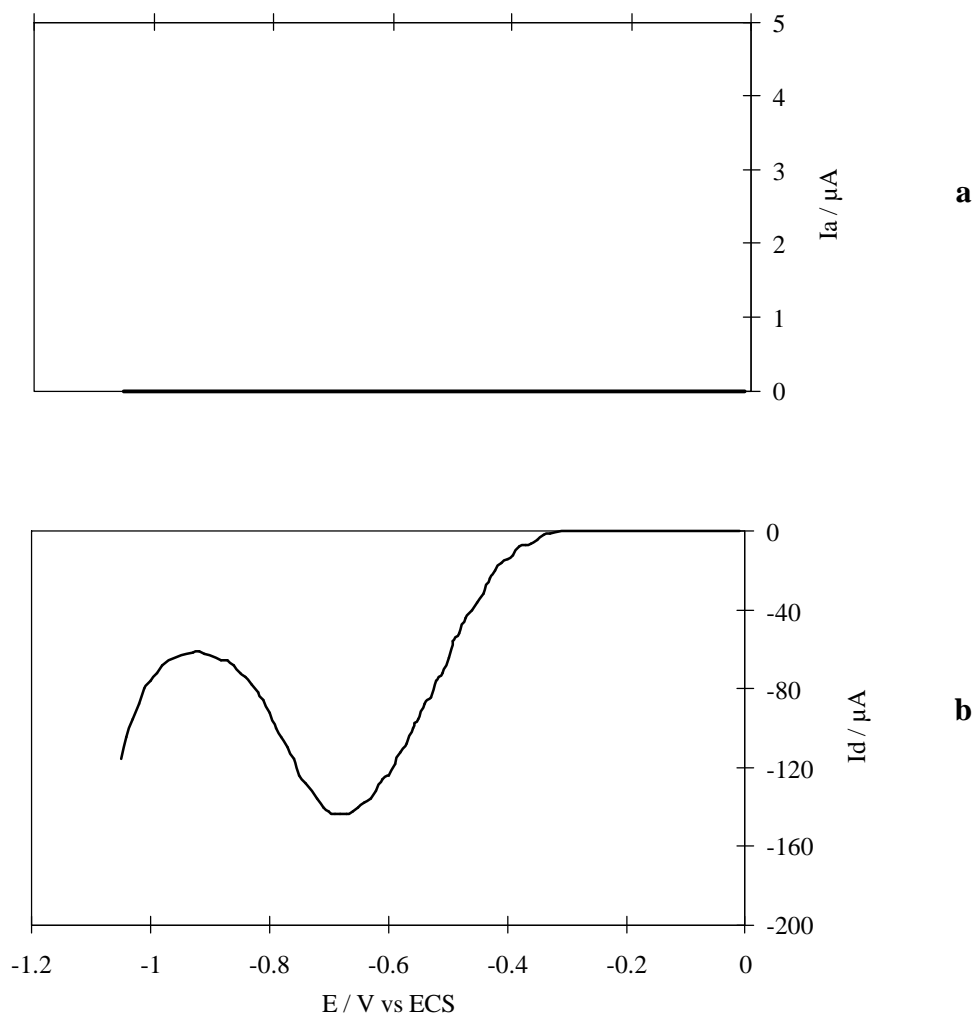


Figure 4.9 : Réduction de l'oxygène sur un disque d'alliage 904L ayant séjourné 3 mois en eau de mer naturelle circulante.

a : courant détecté à l'anneau de platine, **b** : courant de réduction de O_2 ($[O_2]=10^{-3}$ mol l^{-1}).

Eau de mer naturelle à $20^\circ C$, $Nr = 400$ tr min^{-1} , $v = 5$ mV s^{-1} , $E_{anneau} = 0,85$ V vs ECS.

La vague observée lors de la réduction de O_2 sur le disque en acier inoxydable vieilli est analogue à ce qui a été décrit ci-dessus, lors de l'étude à l'électrode à disque tournant (Figure 4.9b). On n'observe pas de courant d'oxydation de H_2O_2 sur l'anneau de platine (Figure 4.9a).

Même si la précision sur la mesure des courants d'anneau est réduite, à cause de l'interchangeabilité du disque, il est néanmoins possible de conclure que si H_2O_2 est produit lors de la réduction sur la surface active du disque, il ne s'en échappe pas dans la solution. Ceci

implique bien évidemment que le processus global est la réduction à 4 électrons, même s'il y a une étape limitante à 2 électrons⁻.

A ce stade de l'étude voltammétrique, nous ne pouvons pas décrire le mécanisme de O_2 avec plus de précision.

c. Chronocoulométrie

La chronocoulométrie devrait permettre d'obtenir des informations différentes car elle est basée sur la mesure de la charge consommée par la réaction d'électrode en fonction du temps.

Les chronocoulogrammes présentés sur la figure 4.10 permettent la comparaison des cinétiques de réduction de l'oxygène sur une électrode exposée 2 mois en eau de mer naturelle et sur des électrodes aux surfaces polies et modifiées par passivation électrochimique. L'électrode est en rotation (200 tr min^{-1}) pendant ces expériences afin que le transport de O_2 vers l'électrode soit stationnaire. Les chronocoulogrammes montrent qu'en fonction de l'état de surface, les charges échangées lors de la réduction de O_2 évoluent différemment avec le temps d'électrolyse.

On peut observer des pentes différentes sur les chronocoulogrammes de chacune des surfaces examinées. Pendant les 50 premières secondes d'électrolyse (Figure 4.10), la charge échangée est sensiblement la même, quel que soit l'état de la surface (polie, passivée ou vieillie). Ceci montre que les oxydes superficiels limitent la réduction de O_2 de la même manière. Les oxydes mentionnés ici sont vraisemblablement des oxydes de fer III, comme il a été signalé dans le chapitre 3. Lorsque la durée d'électrolyse est prolongée (au delà de 50 s), la charge échangée sur une électrode polie augmente rapidement, alors qu'elle conserve une évolution modérée pour les surfaces passivées et vieillies. On peut penser que les oxydes recouvrant une surface polie sont réduits, partiellement ou totalement, dès le début de l'électrolyse, ce qui permet une réduction plus rapide de l'oxygène. Ceci est compréhensible et rejoint les observations qui concernent la surface pré-réduite (Chapitre 3, § 3.1.1.1).

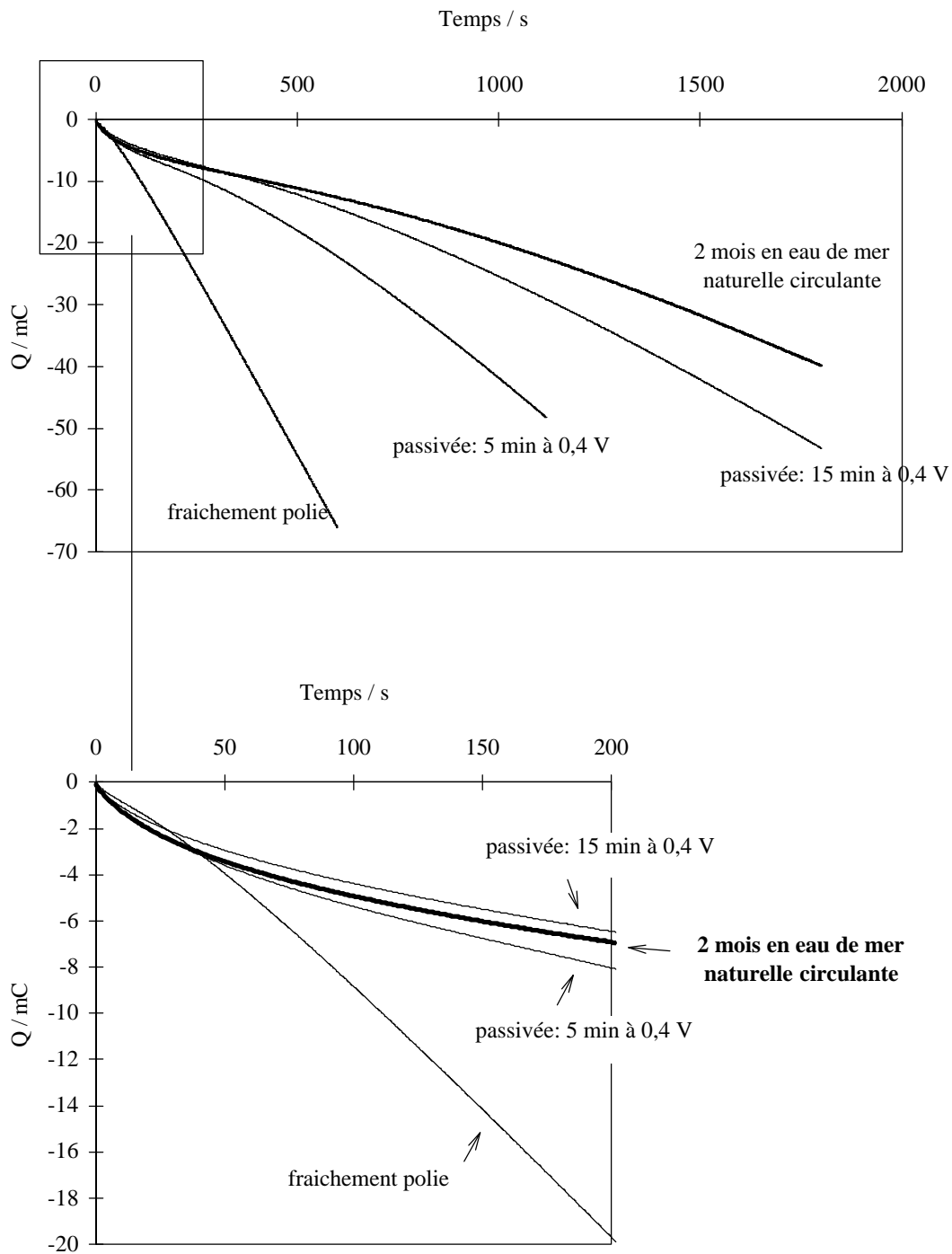


Figure 4.10 : Chronocoulométrie de la réduction de l’oxygène sur électrode en alliage 904L. Comparaison d’une électrode vieillie 2 mois en eau de mer naturelle circulante et des surfaces polies et

$^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $E = -0,75 \text{ V vs ECS}$.

Sur les électrodes passivées et vieilles en eau de mer naturelle, la réduction de O_2 est bien plus lente qu'elle ne l'est à une électrode fraîchement polie. Cette limitation tend cependant à s'atténuer avec la durée de l'électrolyse, puisque les pentes des chronocoulogrammes (Figure 4.10) : à titre d'exemple, sur une surface passivée électrochimiquement (500 s, 0,4 V), l'augmentation de la pente se produit après 200 s, alors qu'il faut attendre 500 s, lorsque les surfaces sont vieilles. La raison en est vraisemblablement la réduction des oxydes de fer simultanément à celle de O_2 , au début de l'électrolyse. On remarque que les pentes des chronocoulogrammes augmentent avec le temps d'électrolyse sans qu'elles atteignent toutefois celle de la réduction à une surface polie. Cette constatation indique que des oxydes superficiels recouvrent encore la surface et limitent la réduction de O_2 à la fin des expériences réalisées. Ceci est particulièrement visible sur une surface ayant séjourné en eau de mer naturelle.

Cette expérience confirme les similitudes entre des surfaces vieilles en milieu naturel et passivées électrochimiquement. Par ailleurs, elle illustre parfaitement le rôle des oxydes superficiels, vraisemblablement les oxydes de fer, dans la limitation de la réduction de l'oxygène.

La chronocoulométrie classique ne permet pas de distinguer la charge consommée lors de la réduction des oxydes de celle de la réduction de O_2 , dont le flux vers la surface de l'électrode est constant dans le temps. En outre, ces deux paramètres n'ont pas le même ordre de grandeur et il est donc plus difficile de les distinguer. C'est pourquoi, la réduction de O_2 est nécessaire. Ceci impose de recourir à la chronocoulométrie en présence d'une couche mince de solution (§2.3.3).

On a pu ainsi distinguer la réduction simultanément des oxydes de surface et l'oxygène contenu dans un volume de solution bien connu et limité (1,5 μ l). L'électrode est portée à -0,6 V. Les expériences ont été faites en eau de mer saturée en azote puis saturée en oxygène, comme l'illustre la figure 4.11. Les expériences ont été dupliquées. La comparaison des charges mesurées sous oxygène et sous azote a permis de séparer la charge correspondant à la réduction des oxydes, de la charge échangée pendant la réduction de O_2 . A partir de la figure 4.11, nous en déduisons donc les valeurs des charges mesurées sous azote et sous oxygène, après 100 secondes

Tableau 4.2)

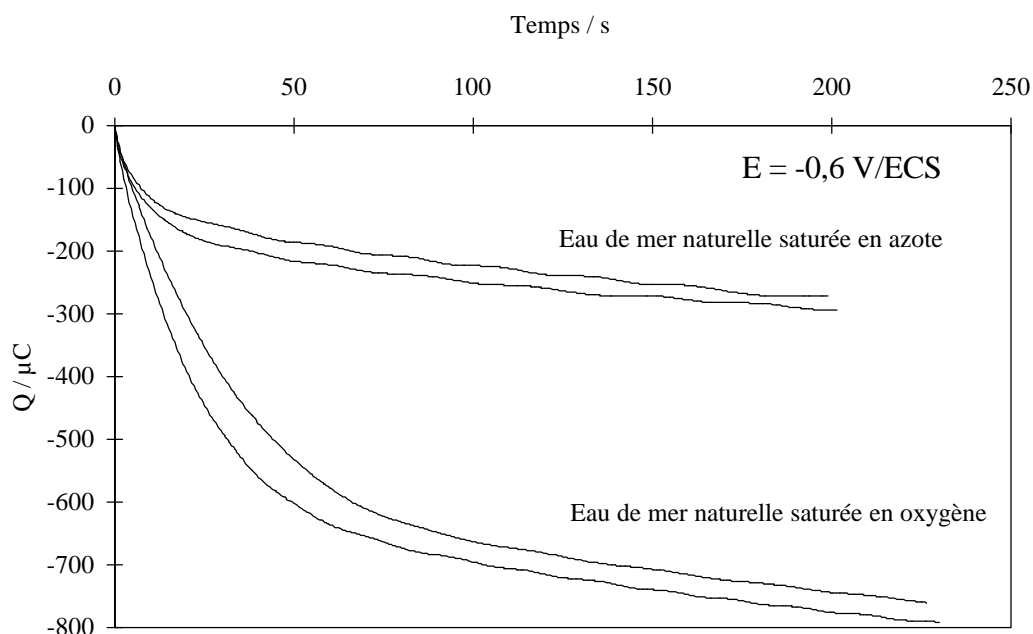


Figure 4.11 : Chronocoulométrie en couche mince de la réduction de l’oxygène sur une surface d’acier inoxydable 904L vieillie 1 mois en eau de mer naturelle circulante.

Potentiel (V vs ECS)	Charge échangée en solution saturée en O ₂ , Q / μC	Charge échangée en solution saturée en N ₂ , Q / μC	Nombre d’électrons / molécule de O ₂
-0,60	680 ± 20	240 ± 20	3,0 ± 0,4

Tableau 4.2 : Mesure des charges et du nombre d’électrons lors de la réduction de O₂ sur des surfaces d’acier inoxydable 904L vieilles 1 mois en eau de mer naturelle circulante.

Les charges sont mesurées après 100 s.

La charge consommée lors de la réduction de l’oxygène contenu dans le volume de solution confiné au voisinage de l’électrode demeure constante lorsque le temps est supérieur à 100 s. Elle correspond à l’échange de (3,0 ± 0,4) électrons par molécule d’oxygène réduite. Les réactions de réduction de l’oxygène à 4 et 2 électrons se produisent donc simultanément.

De l'étude électrochimique de la réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L vieilli en eau de mer naturelle circulante, on peut conclure que :

- le comportement révélé par la voltammétrie et la chronocoulométrie est très proche de ceux des surfaces passivées ou traitées chimiquement avec H_2O_2 ;
- la réduction de l'oxygène et celle des oxydes de surface, vraisemblablement les oxydes ferriques se produisent au même potentiel, le courant de réduction de O_2 étant limité par la diffusion de O_2 au travers de la couche d'oxydes.
- la réduction de O_2 se produit simultanément selon les mécanismes à 4 électrons et à 2 électrons à $-0,6$ V.

Finalement, le vieillissement en eau de mer naturelle induit une augmentation du courant de réduction au potentiel de $-0,6$ V, ce qui correspond notamment à une évolution de la réduction de O_2 d'un processus bi-électronique vers un mécanisme parallèle (2 et 4 électrons). Cela signifie que la surface vieillie présente des zones où l'oxygène est réduit en peroxyde d'hydrogène (2 électrons) et d'autres catalysant une réduction à 4 électrons. La vague de réduction, initialement limitée par le transport de matière dans la solution ($E_{1/2} = -0,75$ V) a diminué avec le temps d'exposition.

Compte tenu de ces observations et de l'importance de l'état de la surface sur les mécanismes de réduction de l'oxygène (Chapitre 3), il convient d'étudier l'évolution des couches d'oxydes avec le temps d'immersion en eau de mer naturelle.

4.1.1.2. Evolution des caractéristiques des films d'oxydes avec le temps d'immersion en eau de mer naturelle

Afin d'étudier l'influence du temps de contact avec l'eau de mer naturelle et notamment l'effet du biofilm sur l'évolution des couches d'oxydes recouvrant les aciers inoxydables, des analyses par spectroscopie des photoélectrons (XPS) ont été réalisées sur des surfaces en alliage 316L après différents temps d'immersion en eau de mer. Préalablement à leur introduction dans le milieu, ces électrodes ont subi un traitement de surface permettant d'obtenir soit une surface polie soit une surface traitée chimiquement par HF- HNO_3 . Une analyse est effectuée sur chacune des surfaces avant leur immersion. Les temps de séjour au contact de l'eau de mer naturelle sont :

- 316L traité chimiquement par HF-HNO₃ : 2, 9, 14 et 21 jours ;
- 316L poli : 2 et 14 jours.

Les spectres larges en énergie ont montré la présence de fer, de chrome, d'oxygène et de carbone à la surface des échantillons vieillis, et également d'un peu de soufre à l'état de sulfate, et de chlorure. Le sodium n'est pas détectable. Les spectres des régions Fe2p_{3/2} et Cr2p_{3/2} des échantillons en alliage 316L traités chimiquement par HF-HNO₃ après immersion 2, 9, 14 et 21 jours sont reportés sur la figure 4.13. Rappelons qu'une surface traitée chimiquement (§3.2) est recouverte d'un film mince (20 Å) d'oxydes, composé d'oxydes et d'hydroxydes de chrome ainsi que des oxydes de fer III. Avec le vieillissement en eau de mer naturelle, le film s'épaissit puisque la contribution des signaux fer-chrome du métal s'atténue ; il est alors constitué d'oxydes et d'hydroxydes de chrome et d'oxydes de fer III. Afin de faciliter l'analyse de ces résultats, nous avons rassemblé dans le tableau 4.3 les caractéristiques de ces films (composition chimique, structure et épaisseur) en fonction du temps d'immersion en eau de mer naturelle. Les analyses angulaires donnent des indications supplémentaires sur la répartition des espèces avec la profondeur.

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'allongement du temps de contact avec l'eau de mer naturelle provoque l'accroissement de l'épaisseur du film passif : de 20 Å avant immersion, l'épaisseur atteint une valeur comprise entre 30 et 40 Å après 2 jours d'immersion et reste à peu près inchangée jusqu'à 21 jours ;
- Le film se stratifie entre 9 et 14 jours d'immersion, l'oxyde de fer étant localisé dans la zone externe du film, l'oxyde et l'hydroxyde de chrome dans la partie interne. Cette tendance s'accroît avec le temps ;
- La composition du film passif ne varie pas sensiblement entre 2 et 9 jours ;
- Un enrichissement en hydroxyde de chrome et un appauvrissement en oxyde de fer est observé entre 9 et 21 jours ;

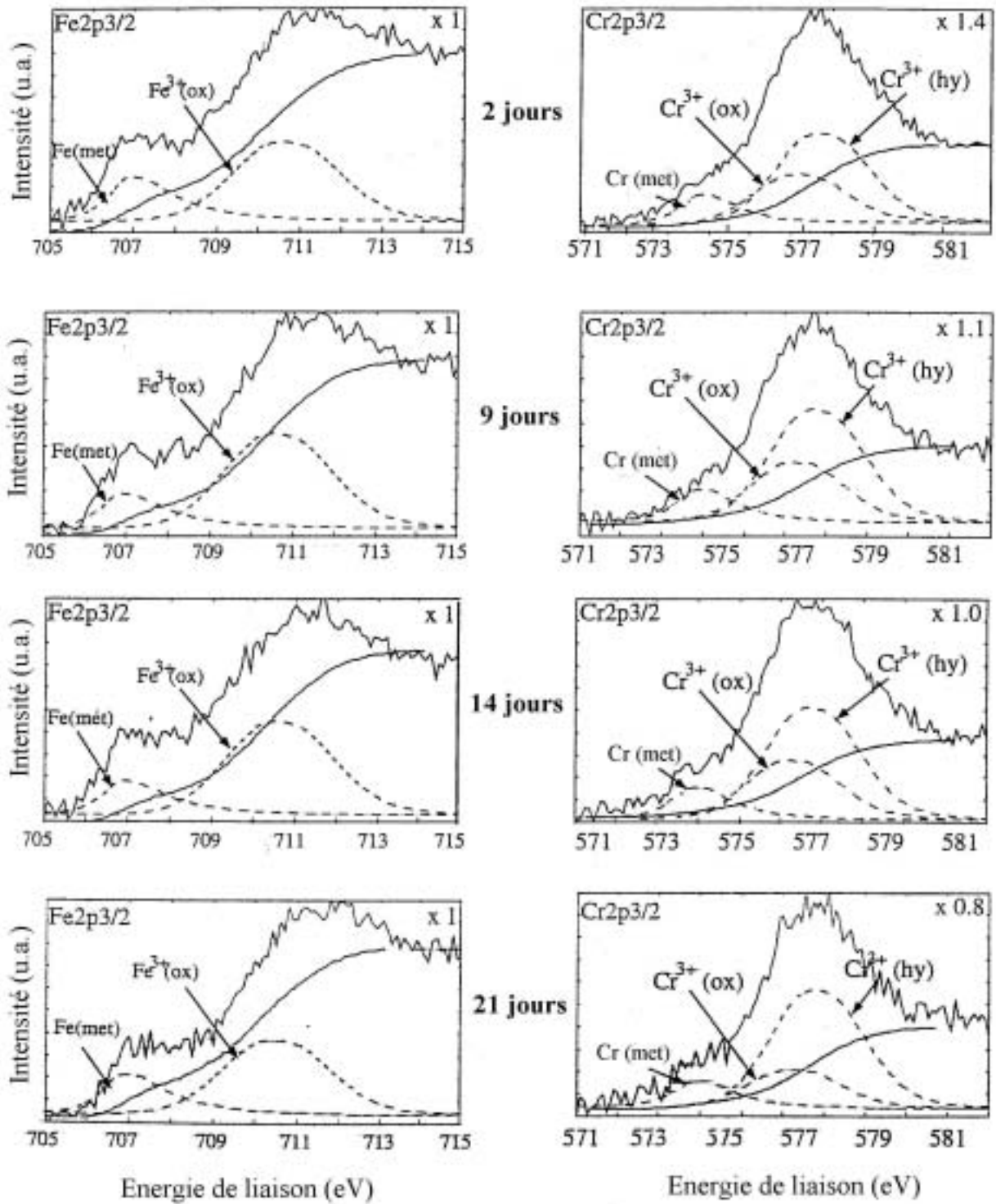


Figure 4.12 :: Spectres XPS des régions Fe_{2p_{3/2}} et Cr_{2p_{3/2}} des échantillons en acier inoxydable 316L traités chimiquement par HF-HFNO₃ et immergés en eau de mer naturelle circulante pendant 2, 9, 14 et 21 jours, à angle d'analyse 90°. *Met* : métal, *ox* : oxyde, *hy* : hydroxyde.

Temps d'immersion en eau de mer naturelle circulante (jours)	Structure du film	Composition chimique (fraction molaire)	Epaisseur (Å)	
0	homogène	0,20 Fe ³⁺ ox 0,50 Cr ³⁺ ox 0,30 Cr ³⁺ hy	20±2	
2	homogène	0,38 Fe ³⁺ ox 0,27 Cr ³⁺ ox 0,35 Cr ³⁺ hy	35±5	
9	homogène	0,36 Fe ³⁺ ox 0,25 Cr ³⁺ ox 0,39 Cr ³⁺ hy	35±5	
14	stratifiée	externe 0,32 Fe ³⁺ ox interne 0,28 Cr ³⁺ ox 0,40 Cr ³⁺ hy	11 24	35±5
21	stratifiée	externe 0,27 Fe ³⁺ ox interne 0,20 Cr ³⁺ ox 0,53 Cr ³⁺ hy	10 25	35±5

Tableau 4.3: Caractéristiques des films d'oxydes formés sur des échantillons en acier inoxydable 316L₃ et vieillis en eau de mer naturelle circulante 2, 9, 14 et 21 jours.

De la même manière, des spectres à haute résolution des régions Fe2p_{3/2} et Cr2p_{3/2} (angle 90°) ont été réalisés sur ce même alliage mais, lorsque le seul traitement appliqué à la surface a été un polissage mécanique (Figure 4.13), et l'évolution des oxydes, entre 0 et 14 jours, est présentée dans le tableau 4.4. La méthode à angle variable montre qu'une stratification du film se produit dès le deuxième jour d'immersion en eau de mer naturelle. De plus, l'épaisseur du film est également multipliée par deux et n'évolue plus jusqu'à 14 jours d'immersion. On remarque que dans ce cas, l'établissement de la structure bicouche est beaucoup plus rapide que sur une surface préalablement traitée chimiquement par HF-HNO₃. Ceci est vraisemblablement dû à l'état du film initial qui ne contient en effet pas d'hydroxyde de chrome lorsque l'alliage est

simplement poli ; la teneur en composés du chrome est en revanche relativement élevée sur les surfaces traitées chimiquement par le mélange d'acides. Il semblerait que le mélange homogène d'oxyde et d'hydroxyde de chrome (80%) retarde le phénomène de stratification du film, en freinant la diffusion du fer vers l'extérieur du film. D'une manière générale, le traitement de surface initial conditionne l'évolution du film lors du contact avec l'eau de mer. Si l'immersion est précédée d'un traitement chimique, les teneurs en oxydes de fer sont toujours plus faibles et l'hydroxyde de chrome est l'espèce majoritaire. Lors du traitement chimique, des complexes fer-fluorures doivent se former, participant ainsi à la dissolution du fer dans la solution¹⁸⁵.

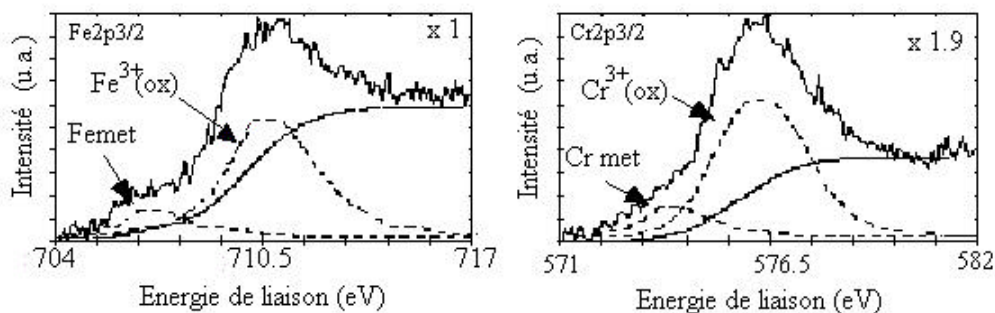


Figure 4.13 : Spectres XPS des régions Fe2p3/2 et Cr2p3/2 des échantillons en acier inoxydable 316L polis et immergés en eau de mer naturelle circulante pendant 14 jours, à angle d'analyse 90°.

Met : métal, *ox* : oxyde.

Temps d'immersion en eau de mer naturelle circulante (jours)	Structure du film	Composition chimique (fraction molaire)		Epaisseur (Å)	
		externe	interne		
0	homogène	0,40 Fe ³⁺ ox 0,15 Fe ²⁺ ox 0,45 Cr ³⁺ ox		20±2	
2	stratifié	externe	0,45 Fe ³⁺ ox	19	42±3
		interne	0,55 Cr ³⁺ ox	23	
14	stratifié	externe	0,50 Fe ³⁺ ox	23	46±4
		interne	0,50 Cr ³⁺ ox	23	

Tableau 4.4: Caractéristiques des films d'oxydes formés sur des échantillons en acier inoxydable 316L polis et vieillis en eau de mer naturelle circulante 2 et 14 jours.

L'état de surface des aciers inoxydables est donc très sensible au contact prolongé avec l'eau de mer naturelle circulante, puisque des modifications remarquables se produisent dans la structure, la composition et l'épaisseur des films d'oxydes. L'évolution du film superficiel est également liée au traitement de surface qui a précédé l'immersion (polissage mécanique ou traitement chimique par HF-HNO₃). Quel que soit le traitement de surface précédant l'immersion, les films d'oxydes s'épaississent ; ils atteignent une épaisseur stable de 35-40 Å après 2 jours d'immersion. La stratification du film, conséquence de la migration du fer dans la couche externe, est d'autant plus lente que le film initial est riche en oxydes et hydroxydes de chrome.

Avant de comparer les résultats électrochimiques et ceux des analyses de surface, il est important de souligner que l'acier inoxydable 316L a un comportement identique à celui de l'alliage 904L en ce qui concerne l'évolution de la réduction de O₂ avec le temps d'immersion. Ainsi, il est possible d'utiliser les résultats d'analyses par XPS pour commenter l'ensemble des

En ce qui concerne la surface préalablement traitée chimiquement par HF-HNO₃, la réduction de O₂ n'est quasiment pas détectable avant immersion (Figure 4.5), c'est à dire lorsque le film est homogène, pauvre en oxyde de fer et enrichi en oxyde et hydroxyde de chrome, nous l'avons souligné dans le chapitre 3 (§3.2) : ce film protecteur joue le rôle de barrière soit à la diffusion de O₂ soit à la conduction des électrons. Au contact de l'eau de mer naturelle, une évolution du film se produit, caractérisée par la migration des oxydes de fer dans la partie externe du film : on a alors une couche superficielle dont la structure et la composition sont plus favorables à la réduction de l'oxygène ; l'alliage devient aussi plus exposé à la corrosion. Ces observations montrent également l'importance du fer mais aussi de sa position au sein du film

Lorsqu'une surface initialement polie est vieillie en eau de mer naturelle, une migration des oxydes de fer vers la zone externe du film se produit très rapidement, ce qui a pour conséquence de modifier les processus de réduction de O₂ : le courant de réduction à -0,6 V augmente d'une part, parce que le nombre d'électrons impliqués dans la réduction de O₂ évolue d'un transfert purement bi-électronique à un mécanisme parallèle (2 et 4 électrons), mais aussi parce que la teneur en oxydes de fer trivalent réductibles est plus importante. Par contre, le courant correspondant à la vague limitée par le transport de matière ($E_{1/2} = -0,75$ V) diminue avec le temps d'exposition dans l'eau de mer naturelle.

Les résultats montrent l'importance des oxydes de fer dans les processus de réduction de O_2 : leur proportion ainsi que leur position dans le film influencent cette réaction. L'amplitude du pic de réduction est d'autant plus grande que la teneur en fer dans le film est importante qui différencie une surface traitée chimiquement par HF-HNO₃ d'une surface simplement polie, après leur immersion en eau de mer naturelle. En effet, après une immersion de 14 jours en eau de mer naturelle circulante, l'intensité du pic de réduction de l'oxygène est trois fois plus importante sur l'électrode dont la surface avait été polie que sur celle qui a été traitée chimiquement par HF/HNO₃. Le rapport des teneurs en oxyde de fer est à peu près équivalent. On constate également que plus le fer est accessible et plus la réactivité de la surface vis à vis de la O_2 est améliorée.

Le vieillissement des alliages en eau de mer naturelle circulante se traduit bien sûr par un développement bactérien sous la forme d'un biofilm à la surface du matériau (§1.4.1), visiblement impliqué dans les modifications du comportement électrochimique des aciers inoxydables et de leur état de surface. Il est donc important de caractériser ce biofilm.

4.1.1.3. Caractérisation du biofilm formé en eau de mer naturelle circulante

Les biofilms présentent des caractéristiques variables suivant les paramètres physico-chimiques du milieu et la nature des micro-organismes (bactéries, micro-algues...). Nous avons donc réalisé des observations et des dénombrements à différents temps d'exposition.

a. Dénombrement de la microflore bactérienne hétérotrophe marine sur milieu de culture

Les techniques de cultures sur milieux gélosés ou liquides permettent de quantifier les microflores bactériennes hétérotrophes, aérobies et anaérobies. Dans une eau de mer naturelle (prélevée au laboratoire au mois de mars 1998), la microflore aérobie est de $6,6 \cdot 10^2$ bactéries/ml. Cette densité entre dans la gamme de celles trouvées par Fera⁸² sur le même site. Les bactéries associées à cette eau présentent, pour le milieu gélosé, une morphologie culturale diversifiée.

Le dénombrement des différentes flores fixées sur les surfaces après 1 mois est donné par le tableau 4.5. Les bactéries fixées sont majoritairement aérobies.

Microflore hétérotrophe marine (bactéries/cm²)			
milieu liquide	milieu gélosé	facultative	stricte
5,4 10 ²	10 ³	6,2 10 ¹	1,1 10 ²

Tableau 4.5: Densités des différents types de microflore hétérotrophe marine fixée sur des plaques en acier inoxydable 654SMO après 1 mois d'immersion en eau de mer naturelle circulante (2 l min⁻¹, août).

b. Dénombrement de la microflore bactérienne totale en microscopie à

Les observations au microscope à épifluorescence des surfaces immergées laissent apparaître une colonisation bactérienne composée de types morphologiques variés (formes en bâtonnets, cocci des, filamenteuses...) (Figures 4.14 a et b). Des exopolysaccharides, polymères sécrétés par les bactéries sont également visibles sur la figure 4.14 b.

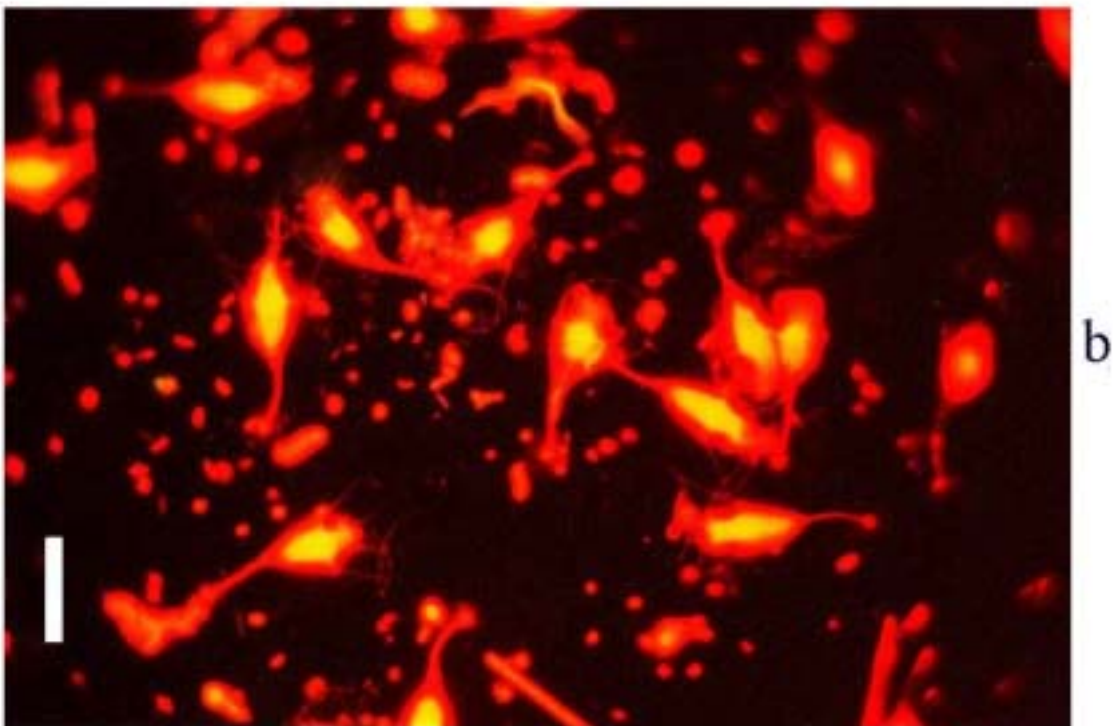
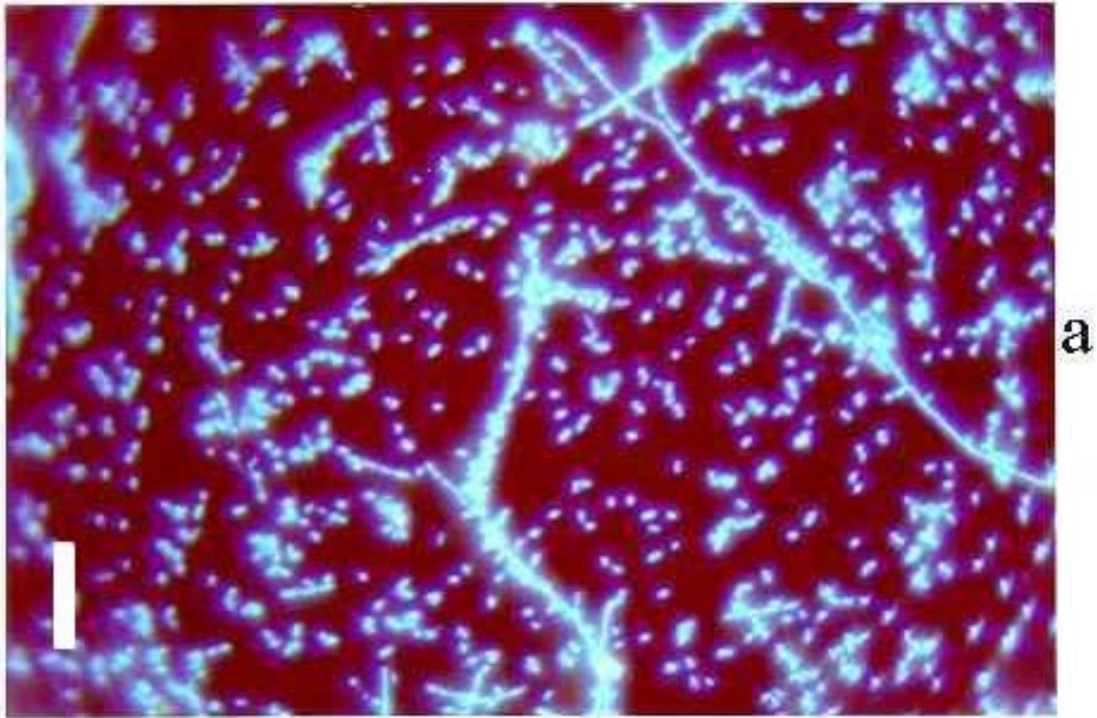


Figure Erreur! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1 : Observations au microscope à épifluorescence de la surface d'échantillons en acier inoxydable après immersion en eau de mer naturelle circulante (2 l min^{-1} , mai) :

a : 904L, 3 semaines en mai 1997 (fluorochrome : DAPI, objectif 100 à immersion)

b : 316L, 1 semaine en mai 1995 (fluorochrome : acridine orange, objectif 100 à immersion)

L'échelle est représentée par un trait blanc correspondant à $10 \mu\text{m}$.

Des densités bactériennes totales ont été évaluées, par microscopie à épifluorescence, sur des électrodes en acier inoxydable 904L après 2 et 3 semaines d'immersion en eau de mer circulante (2 l min^{-1} , mai) et sur un échantillon en alliage 654SMO après un contact de 1 mois dans ces mêmes conditions. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.6.

Nuance alliage	Période	Durée d'immersion	Microflore totale / cm^2
904L	mai	2 semaines	$4,1 \cdot 10^4$
904L	mai	3 semaines	$1,6 \cdot 10^5$
654SMO	août	1 mois	$4,4 \cdot 10^6$

Tableau 4.6 : Densités de la microflore bactérienne totale déterminées sur des surfaces d'acier
-1)

Les densités bactériennes augmentent en fonction du temps d'immersion des échantillons au cours d'une même période. Les densités bactériennes les plus importantes sont observées sur l'alliage 654SMO immergé 1 mois en août .

c. Dénombrement des microalgues

La densité de microalgues à la surface d'aciers inoxydables après 1 mois d'immersion en milieu naturel (août) est estimée à $2,7 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$. Cette valeur, relativement élevée, suggère une activité photosynthétique importante qui pourrait être une source d'oxygène à la surface des matériaux. Nous n'avons cependant pas d'indications sur le flux d'oxygène induit par la

d. a. Observation au microscope électronique à balayage

Des observations au MEB ont été réalisées sur des plaques en acier inoxydable 654SMO après 1 mois d'immersion (septembre) dans un bac à circulation d'eau de mer naturelle (environ 2 l min⁻¹). Des photographies de la surface sont présentées sur la figure 4.15 à différents grossissements. Le cliché n°1 fait apparaître une vue d'ensemble de la surface : un squelette de cilié ainsi que des formes bactériennes et/ou quelques amas de matière particulaire sont visibles sur fond de rainures dues au polissage. Sur la photographie n°2, des bactéries présentant des morphologies différentes sont décelables autour d'un squelette cilié : on observe des formes coccoïdes, pédonculées et en bâtonnets trapus. Un frustule de diatomée pennée entourée de bactéries à morphologie plus ou moins allongée figure sur la photographie n°3. Les cellules sphériques de volume légèrement supérieur à celui des bactéries correspondent à des micro-algues sur le cliché n°4. Aux grossissements plus importants (photographies n°5 et 6), les bactéries pédonculées et celles en forme de bâtonnet sont bien visibles. De même, on distingue les cellules de microalgues.

Finalement, après 1 mois d'immersion, la surface en acier inoxydable est colonisée de façon éparse par divers types de micro-organismes : 3,8 10⁶ bactéries cm⁻² et 8,2 10⁶ micro-algues cm⁻² ont été dénombrées. Ces densités sont tout à fait en accord avec les valeurs obtenues par microscopie à épifluorescence pour le dénombrement des bactéries totales (§ 4.1.1.3 b) et des micro-algues (§ 4.1.1.3 c) pendant la même période d'exposition (4,4 10⁶ bactéries/cm² et 2,7 10⁵ cellules de micro-algues/cm²). Le biofilm est discontinu et aucune mesure d'épaisseur n'a pu être

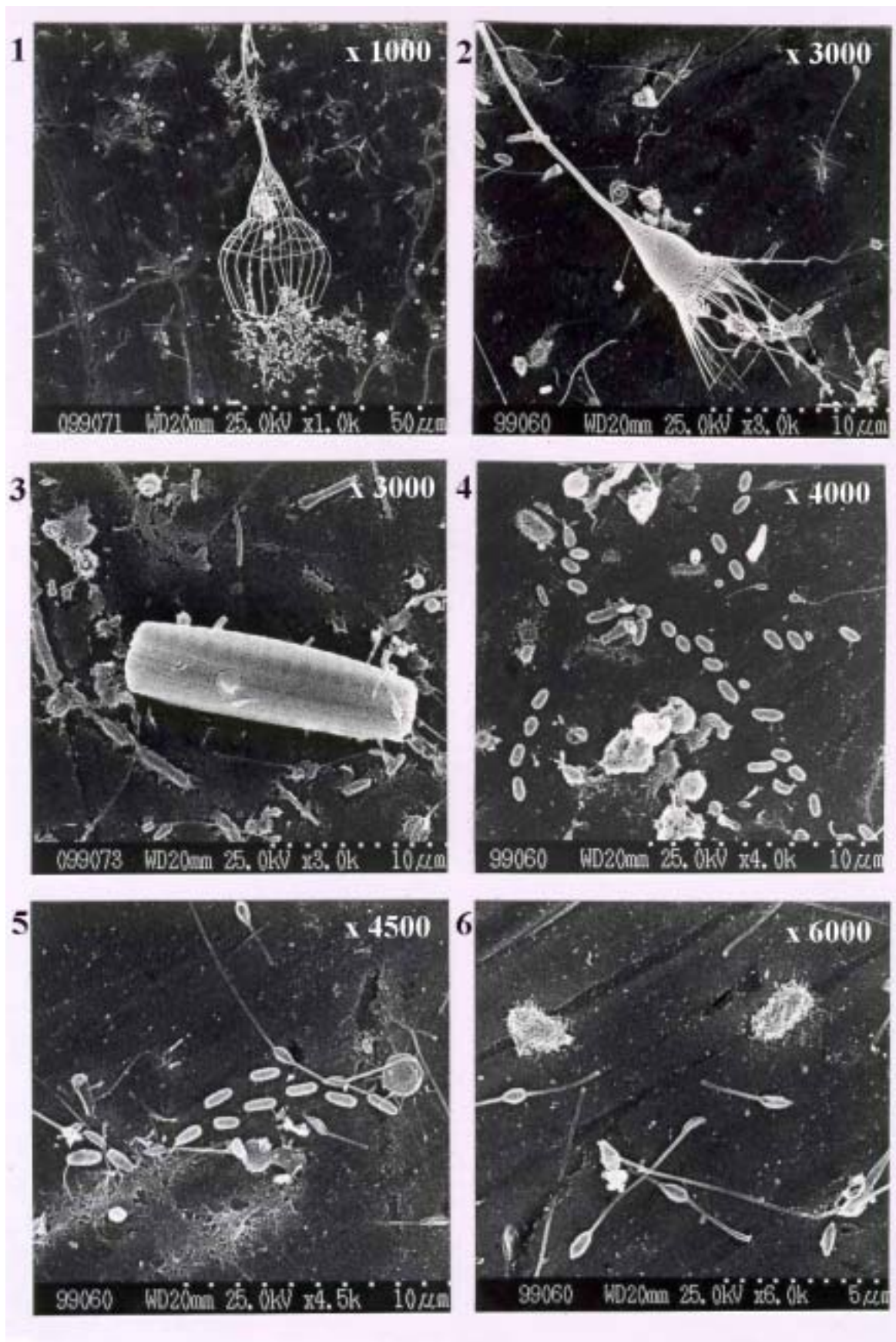


Figure 4.15 : Observations au MEB de la surface d'une plaque en acier inoxydable 654SMO immergée 1 mois en eau de mer naturelle circulante (bac à circulation, 2 l min⁻¹, septembre 1999).

4.1.2. Expériences menées en eau de mer naturelle stagnante

Comme nous l'avons précisé antérieurement, l'eau de mer stagnante n'a été ni renouvelée ni agitée pendant les périodes d'immersion des électrodes (1 mois). La teneur en oxygène du milieu est cependant maintenue constante par un bullage d'air. Des prélèvements d'eau ont été réalisés de façon à contrôler l'évolution de la flore bactérienne.

4.1.2.1. Evolution du potentiel d'abandon

La figure 4.16 présente l'évolution du potentiel de corrosion d'électrodes en acier inoxydable 904L en milieu stagnant pour 3 séries d'expériences, et en eau de mer naturelle circulante à titre de comparaison. Compte tenu des disparités observées entre les cinq électrodes examinées au cours d'une même série d'expérience, les écarts types sont également représentés. Précisons aussi que la reproductibilité des expériences n'est pas bonne, comme le montrent les courbes.

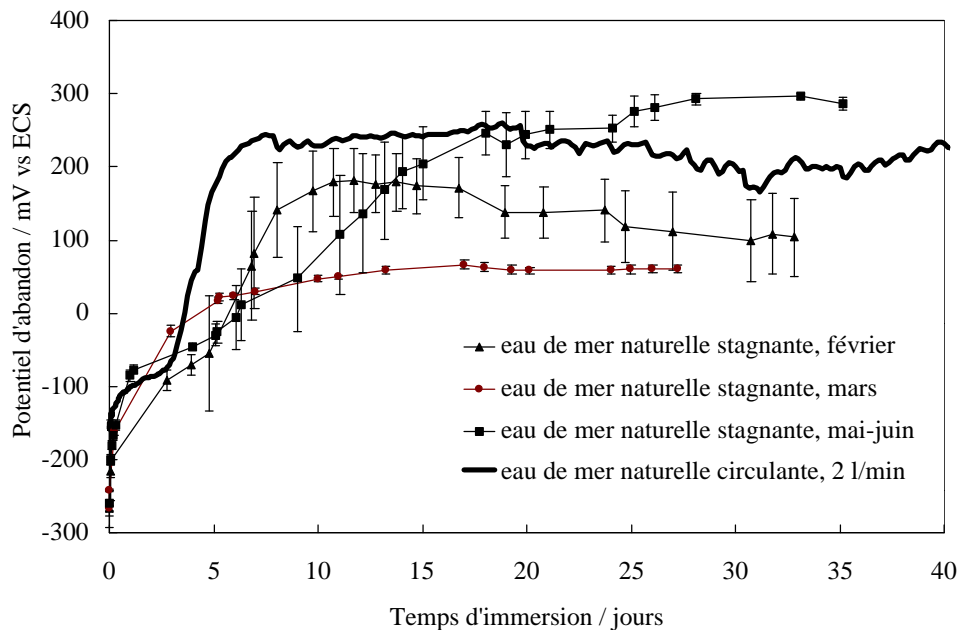


Figure 4.16 : Evolution du potentiel de corrosion d'électrodes en acier inoxydables 904L préalablement polis, en eau de mer naturelle stagnante à différentes périodes. Comparaison avec l'eau de mer circulante.

On remarque, dans tous les cas, que le potentiel augmente avec le temps d'exposition, mais, que la variation du potentiel semble différente selon les expériences :

- Au mois de février, l'évolution du potentiel est comparable à celle observée pour le milieu circulant jusqu'à environ 15 jours : on note l'existence d'un plateau initial (-80 mV), d'une brusque augmentation et d'un plateau final (180 mV). Le potentiel diminue légèrement pour atteindre 100 mV après une trentaine de jours. Desestret¹²⁹ a observé aussi une diminution du potentiel d'abandon après un arrêt accidentel de la circulation du l'eau : celui-ci est passé de 300 à 150 mV/ECS en 2 jours.
- Au mois de mars, on n'observe pas de plateau initial ; le potentiel atteint est de l'ordre de 70 mV.
- Pendant les mois de mai et de juin, le temps d'incubation est un peu plus long (5 à 6 jours) et le potentiel final est similaire à celui atteint en milieu circulant (de l'ordre de 250 mV).

Dans l'ensemble, on constate beaucoup de disparités entre les mesures sur les cinq électrodes pour un même temps de contact ; mais il semble cependant que la vitesse d'augmentation du potentiel après la période d'incubation est nettement plus lente qu'en eau de mer circulante.

Il est pour le moment difficile d'expliquer les divergences entre les milieux circulants et stagnants, mais, il est tout à fait légitime de suspecter une différence des propriétés de l'eau de mer entre les périodes de prélèvement, et plus particulièrement de sa composition biologique.

4.1.2.2. Voltammétrie et analyse de la réaction de réduction de l'oxygène à l'électrode

La figure 4.17 illustre la différence de comportement d'électrodes vieilles pendant 1 mois en milieux naturels stagnant et circulant, lors d'un balayage vers la limite cathodique du domaine. Ces résultats concernent l'eau de mer naturelle stagnante aux mois de mai et de juin, mais les résultats enregistrés pendant les autres périodes (février et mars) sont identiques.

Comme après un vieillissement au contact d'une eau de mer naturelle circulante, il apparaît un pic de réduction vers -0,6 V pour les trois électrodes vieilles en même temps en eau de mer stagnante. Cependant, la valeur du courant de pic est plus faible puisqu'elle est d'environ $-80 \mu\text{A cm}^{-2}$ alors qu'en milieu circulant, le courant atteint $-170 \mu\text{A cm}^{-2}$. Cette constatation indique qu'il existe des états de surface différents après contact prolongé avec le milieu circulant et stagnant.

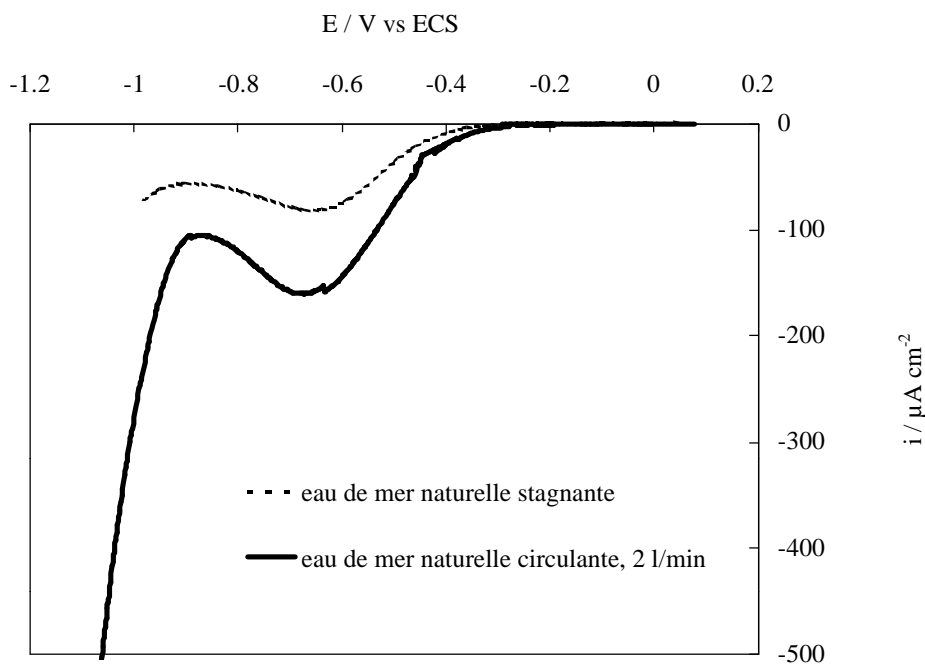


Figure 4.17 : Effet d'un contact de 30 jours avec une eau de mer naturelle stagnante sur la réduction de O_2 à l'électrode tournante en acier inoxydable 904L préalablement polie. Comparaison avec 1 mois en eau de mer naturelle circulante.

Eau de mer naturelle à 20°C , $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

4.1.2.3. Suivi de l'évolution des bactéries associées à l'eau de mer naturelle stagnante

Afin de tenir compte des fluctuations éventuelles d'un maximum de paramètres pendant les expérimentations, des analyses de la microflore hétérotrophe aérobie ont été réalisées sur de l'eau de mer stagnante au cours du temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.7.

Période	Durée de stagnation (jours)	Microflore hétérotrophe marine aérobie (bactéries/ml)	Type de colonies
mars	0	$6,0 \cdot 10^2$ *	diversifiée
février	30	$1,0 \cdot 10^5$	1 colonie dominante
mars	15	$1,5 \cdot 10^4$	4 à 5 types de colonies
mai-juin	15	$1,1 \cdot 10^4$	4 à 5 types de colonies

Tableau 4.7: Microflore hétérotrophe marine cultivable aérobie en fonction du temps de stagnation de

L'eau de mer circulante est prélevée et analysée immédiatement (*).

L'arrêt du renouvellement de l'eau de mer semble induire une sélection et privilégier le développement de certaines des espèces bactériennes. L'eau de mer naturelle fraîchement prélevée contient $6,0 \cdot 10^2$ bactéries par ml représentées sur milieu gélosé par des colonies à morphologie culturelle variée. Après 2 semaines de stagnation, la population est réduite à environ 4 à 5 types de colonies et après 1 mois, un seul type de colonies est décelé. La densité de

Ces observations bactériologiques témoignent d'une évolution des peuplements bactériens en fonction du temps de stagnation. Elles permettent d'expliquer les différences observées lors de l'analyse du potentiel de corrosion et de l'évolution de la réaction de réduction de O_2 . L'évolution des états de surface est donc sensible à la qualité bactériologique de l'eau de mer.

4.1.3. Discussion - conclusion

Les résultats des études électrochimiques, spectroscopiques, microscopiques et microbiologiques observés sur des aciers inoxydables en fonction d'une immersion en eau de mer naturelle circulante (2 l min⁻¹) ou stagnante peuvent être résumés ainsi :

- Le potentiel d'abandon des aciers inoxydables augmente après un délai variable (4 à 5 jours dans nos conditions) en eau de mer naturelle circulante pour atteindre des valeurs comprises entre 250 et 400 mV. Le délai dépend en effet de la saison, du débit de circulation d'eau et de la situation géographique^{124,125}. Lorsque le milieu n'est pas renouvelé, l'évolution est peu reproductible d'une expérience à l'autre : après 30 jours d'immersion, le potentiel mesuré est compris entre 50 et 280 mV.

- Quelle que soit la composition chimique de l'alliage (904L, 316L ou 654SMO), la vague de réduction apparaît sous la forme d'un pic de réduction ($E_{pic} = -0,6V$) dont l'amplitude dépend du traitement de surface réalisé avant l'immersion, du renouvellement de l'eau et du temps de séjour dans le milieu naturel. L'intensité est la plus élevée lorsque l'eau de mer est en circulation pendant le vieillissement des alliages. A une surface exposée à une eau de mer naturelle circulante, la réduction de l'oxygène et celles des oxydes de fer trivalent sont simultanées. La réaction de réduction s'effectue selon les mécanismes à 2 et 4 électrons ; elle est limitée par la diffusion de O₂ au travers des oxydes de surface.

- Le contact avec l'eau de mer naturelle circulante provoque un épaissement du film d'oxydes et une stratification après un délai de 2 jours pour des surfaces préalablement polies et de 9 à 14 jours lorsque les surfaces ont été traitées par HF-HNO₃. Les films sont alors composés d'une couche interne d'oxydes et/ou hydroxydes de chrome et une couche d'oxydes de fer dans la partie externe du film.

- Un biofilm non homogène, composé de bactéries de formes diverses, hétérotrophes aérobies et anaérobies, d'exopolysaccharides et de micro-algues recouvre des surfaces en alliage immergées 30 jours en eau de mer naturelle circulante. L'arrêt du renouvellement de l'eau de mer semble induire une sélection et un développement privilégié de certaines espèces bactériennes.

L'augmentation du potentiel d'abandon des aciers inoxydables en contact avec l'eau de mer naturelle circulante est similaire à celle qui a été observée lors du programme MAST^{124,125}. Nos résultats indiquent une évolution de la réaction de réduction de O₂ avec le vieillissement de l'alliage, qui semble résulter d'une modification des processus : la diffusion de O₂ devient en effet

limitée par les oxydes de surfaces ; la réduction de O_2 se produit au potentiel où les oxydes ferriques sont réduits. Ces constats ont été dressés dans le cas d'une surface passivée électrochimiquement (§ 3.1.1.3). Les travaux de Ramasubramanian¹⁶ comme ceux de König³³ confortent d'ailleurs nos conclusions : ces auteurs ont démontré que les oxydes de fer trivalent formés par anodisation sur des aciers inoxydables se réduisent au potentiel de $-0,6V/ECS$, ce qui correspond effectivement au domaine de potentiel où l'oxygène est réduit. A ce potentiel, on remarque que le nombre d'électrons échangés pendant la réduction de O_2 a évolué avec le vieillissement de la surface : l'alliage fraîchement poli catalyse un processus purement biélectronique (§ 3.1.1.2) alors qu'une surface vieillie au contact de l'eau de mer naturelle (30 jours) induit une réduction de O_2 selon les mécanismes à 2 et 4 électrons. Cela suppose que la surface de l'alliage comporte des sites permettant un processus biélectronique et d'autres à 4 électrons. Ce constat se rapproche des conclusions de Mollica et al.¹⁵⁴ : ces auteurs pensent que les cinétiques de réduction de O_2 évoluent avec le vieillissement de l'alliage en eau de mer naturelle ; une surface vieillie présenterait des zones où les cinétiques de réduction de O_2 sont rapides et d'autres plus lentes, ce que nous expliquons finalement par le nombre d'électrons échangés. Cependant, si nos résultats ne permettent pas de localiser ces régions, on peut néanmoins penser qu'ils sont liés aux propriétés des oxydes de surface, plutôt qu'à une catalyse enzymatique. Par ailleurs, on peut supposer que les mécanismes de réduction sont complexes car ils sont intimement liés aux oxydes ferriques. Compte tenu de l'évolution du film d'oxydes des aciers inoxydables immergés en eau de mer naturelle (stratification, épaissement), les modifications du comportement électrochimique en sont très vraisemblablement la conséquence. Les transformations du film passif résultent tout d'abord des interactions chimiques avec l'eau de mer, ce qui se traduit par une première augmentation du potentiel (E_i). L'augmentation qui se produit après le temps d'incubation (δt) serait la conséquence des modifications des propriétés des couches d'oxydes, dues à la présence du biofilm et surtout des activités métaboliques des micro-organismes (bactéries, micro-algues...). En ce qui concerne les processus cathodiques, le vieillissement des alliages en eau de mer naturelle est tout à fait comparable à une passivation électrochimique ou bien à une oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène (Chapitre 3). L'effet de ce dernier est particulièrement intéressante, car, comme nous avons pu le constater lors de l'examen bibliographique, c'est un composé qui a été qualitativement détecté dans le biofilm^{87,92,93} et qui est considéré par certains auteurs^{92,146} comme le facteur expliquant l'augmentation du potentiel d'abandon des aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Son pouvoir oxydant induit une élévation du potentiel (0,25 à 0,3 V) liée aux transformations des

oxydes de surface (§3.1.14b). On remarquera aussi que l'évolution du film passif dans ces conditions est comparable au vieillissement en eau de mer naturelle circulante (stratification et épaissement). Selon certains auteurs^{92,146}, l'action du peroxyde d'hydrogène doit être accompagnée d'une acidification pour provoquer l'augmentation du potentiel observée (0,4 V/ECS). Pourtant, si on observe le voltammogramme enregistré sur une surface d'acier 904L modifiée par un contact de 4 jours avec une solution de peroxyde d'hydrogène (10^{-3} mol l⁻¹) dans une eau de mer artificielle acidifiée à pH 3 (HCl) (Figure 4.18), on remarque que l'allure est différente de celle obtenue après un vieillissement d'une semaine en eau de mer naturelle.

H_2O_2 et de l'acidification du milieu rend la réduction de O_2 plus difficile, comme on l'observe aussi dans le cas des surfaces modifiées par un traitement avec HF-HNO₃ (§ 3.1.1.4 a). Ce résultat remet en cause les conclusions des auteurs précédemment cités^{92,146}. En revanche, on remarque que l'action de H_2O_2 au pH de l'eau de mer est comparable à un vieillissement naturel de la surface : les films d'oxydes observés sur ces surfaces présentent effectivement des points communs (composition chimique et structure). Par conséquent, il serait intéressant de mesurer le flux de peroxyde d'hydrogène au sein d'un biofilm, ce qui est exposé dans le chapitre 5.

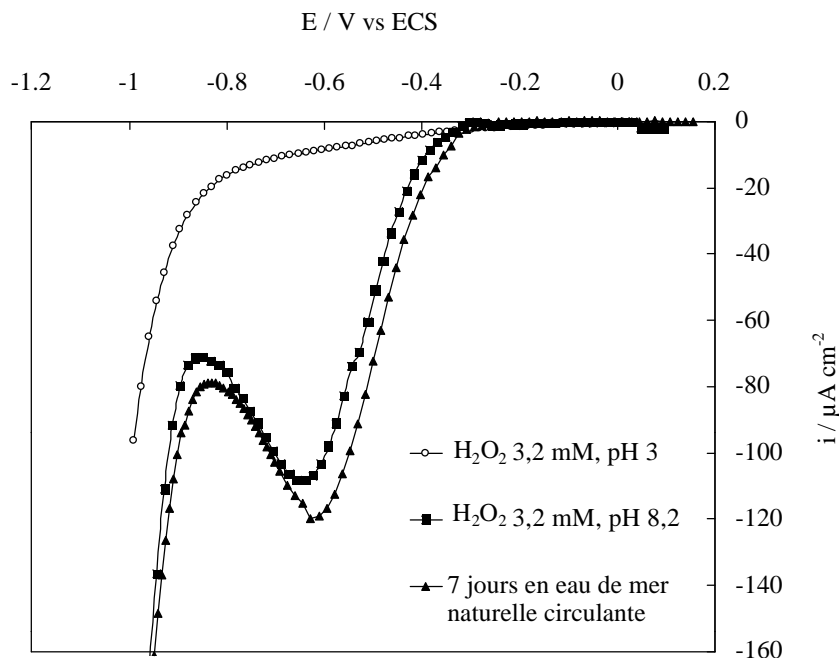


Figure 4.18 : Influence du pH d'une solution de H_2O_2 ($3,2 \cdot 10^{-3}$ M) pendant le traitement, sur la réaction de réduction de O_2 à des électrodes tournantes en acier inoxydable 904L. Comparaison avec une électrode vieillie 1 semaine d'immersion en eau de mer naturelle circulante.

Eau de mer artificielle ou naturelle à 20°C, $Nr = 400$ tr min⁻¹, $v = 5$ mV s⁻¹, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹.

Les travaux publiés sur l'évolution des processus cathodiques ont souvent conduit leurs auteurs à conclure que le déplacement de la réaction de réduction de l'oxygène a lieu à des potentiels plus élevés (compris entre 0,1 et -0,2 V/ECS suivant les expériences) ; simultanément, on observe une augmentation du courant à ces potentiels^{83,126,129,134,149,191}. Nos propres conclusions diffèrent sensiblement, puisque nous n'observons pas d'augmentation significative du courant de réduction à ces potentiels (Figure 4.4). Quelques commentaires méritent donc d'être formulés quant à l'interprétation qui est généralement faite par ces auteurs. Tout d'abord, les techniques expérimentales qu'ils ont utilisées n'étaient pas appropriées à l'étude des mécanismes de la réaction de réduction de O₂ ; elles ne permettaient pas de calculer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction car la diffusion n'était pas rigoureusement contrôlée. De plus, l'intervalle de tension examinée est souvent trop étroit pour permettre une bonne analyse de la réaction de réduction de O₂ dissous : d'une manière générale, les auteurs ont limité l'exploration du domaine à -0,6 V/ECS, alors que nous avons montré que la réduction de O₂ dissous, limitée par le transport de matière dans la solution, se produit au potentiel, $E_{1/2} = -0,75$ V, sur des surfaces polies avant immersion (Chapitre 3, § 3.1.1.2). Conclure à une augmentation du courant de réduction de l'oxygène n'est pas tout à fait juste car l'intensité dépend du potentiel considéré : en effet, si on observe le courant à -0,9 V, on remarque que celui-ci diminue au fur et à mesure que le temps de séjour augmente ; par contre, l'intensité mesurée vers -0,6 V croît jusqu'à environ 30 jours. Dans ce sens, nos observations rejoignent celles d'autres auteurs^{129,154,191}, mais, il faut préciser que les observations de ces derniers auteurs sont souvent incomplètes car ils ne considèrent ni la vague initiale de réduction de O₂ limitée par le transport de matière, ni la réduction des oxydes de fer trivalent qui se produit simultanément à celle de l'oxygène.

D'une manière générale, les précédentes études concernant l'évolution du comportement des aciers inoxydables en eau de mer naturelle n'ont pas pris en compte les modifications du film passif induites par le contact du milieu naturel. Pourtant, nos résultats indiquent clairement que l'évolution du comportement électrochimique des alliages inoxydables (potentiel d'abandon, réduction de O₂) est la conséquence des changements intervenant dans les caractéristiques des films passifs. Evidemment, le biofilm semble être à l'origine des transformations du film d'oxyde. C'est ce que nous allons mettre en évidence en étudiant le comportement des aciers inoxydables en milieu artificiel.

4.2. Vieillessement en eau de mer artificielle

Comme cela a été rappelé dans la revue bibliographique (Chapitre 1 basent sur l'évolution comparative du potentiel d'abandon des aciers inoxydables en eau de mer artificielle et naturelle pour mettre en évidence l'effet du biofilm. Les auteurs aboutissent tous à la conclusion que le potentiel de corrosion d'un tel alliage n'est pas affecté de la même manière par un contact prolongé avec l'eau de mer artificielle et avec l'eau de mer naturelle. En effet, les variations de potentiel observées oscillent entre 150 et 200 mV/ECS pour le milieu artificiel, alors qu'en eau de mer naturelle, ces variations peuvent être doublées, selon l'alliage et les conditions de vieillissement. Le potentiel atteint en eau de mer artificielle n'excède jamais 150 mV/ECS dans les expériences réalisées par les auteurs cités (jusqu'à 50 jours d'immersion). Les résultats de Dupont¹⁴⁶ font cependant exception : les variations de potentiel mesurées sont quasiment inexistantes après une semaine d'immersion en eau de mer artificielle stérilisée par autoclavage, le potentiel atteint étant d'environ -180 mV/ECS. Les auteurs des expériences citées attribuent l'accroissement du potentiel d'abandon à la formation d'un biofilm marin. Les seuls travaux publiés prenant en compte les processus cathodiques de réduction de l'oxygène à la surface des matériaux, lors d'une immersion dans ce milieu sont ceux de Salvago et al.¹⁵⁵ : les expériences sont basées sur la mesure du courant de couples galvaniques (acier inoxydable couplé à des métaux comme de l'acier doux, du zinc, du molybdène...). Ces derniers auteurs n'observent pas d'évolution du courant de couple entre 2 et 9 jours de contact. Cependant, la procédure n'est pas la mieux adaptée pour étudier l'évolution de la réduction de O₂, car l'expérience comporte deux surfaces métalliques qui subissent l'effet du vieillissement ; la mesure globale ne permet pas de distinguer avec certitude ce qui concerne le processus de réduction de O₂ sur l'acier inoxydable. Selon Desestret¹²⁹, l'exposition des alliages à une solution de NaCl ne modifie pas le courant de

Pour compléter ces travaux, et afin de pouvoir comparer l'effet de la nature de l'eau de mer (naturelle ou artificielle) sur les processus de réduction de l'oxygène, nous avons étudié le comportement des aciers inoxydables en fonction de leur temps de contact avec l'eau de mer artificielle. Nous nous intéresserons dans cette partie aux effets de l'eau de mer artificielle non stérile et de l'eau de mer artificielle stérile. Dans chacun des cas, l'évolution des films d'oxydes a

4.2.1. Etude en eau de mer artificielle non stérile

4.2.1.1. Dénombrement de la microflore bactérienne

Des cultures sur milieu gélosé ont été réalisées afin de contrôler la stérilité de l'eau de mer artificielle. Elles révèlent la présence d'une colonie dominante lors d'un prélèvement effectué le 2^e jour et dont la densité est de $4,8 \cdot 10^4$ bactéries par ml. Au 9^e jour, la densité bactérienne atteint $8 \cdot 10^5$ bactéries par ml et une 2^e colonie s'est développée. La comparaison de ces colonies avec celles que l'on retrouve habituellement dans l'eau de mer naturelle permet de conclure qu'il ne s'agit pas de bactéries marines mais de bactéries apportées par le contact avec l'air ; en conséquence, il n'a pas semblé utile d'isoler ces bactéries.

4.2.1.2. Etude électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène

L'étude électrochimique du comportement des aciers inoxydables ayant séjourné au contact de ce milieu artificiel non stérile a été réalisée de façon tout à fait semblable à celle des autres milieux étudiés précédemment, afin de permettre des comparaisons.

a. Evolution du potentiel d'abandon

La figure 4.19 est caractéristique de l'évolution du potentiel de corrosion en eau de mer artificielle. Chaque valeur est accompagnée d'une barre d'erreur déduite des mesures effectuées sur cinq électrodes. Le potentiel atteint après 20 jours est compris entre 0 et 50 mV/ECS. Ce résultat confirme que l'augmentation du potentiel d'abandon en milieu artificiel est beaucoup moins importante qu'en milieu naturel, observation analogue à celle émise par les auteurs cités précédemment^{85,128,130,141,146,192,193}. On peut également remarquer que pendant les premiers jours d'immersion, l'évolution du potentiel est sensiblement la même, en eau de mer naturelle et artificielle, : le potentiel atteint durant cette période est celui qui est mesuré pendant le temps d'incubation observé en eau de mer naturelle (Figure 4.1). Malgré la présence de bactéries introduites par contamination, l'augmentation du potentiel de corrosion reste très faible comparativement à celui atteint au contact d'une eau de mer naturelle. Cette constatation indique

qu'il existe dans l'eau de mer naturelle des bactéries, ou d'autres organismes spécifiques dont la présence et le développement causent une augmentation du potentiel d'abandon.

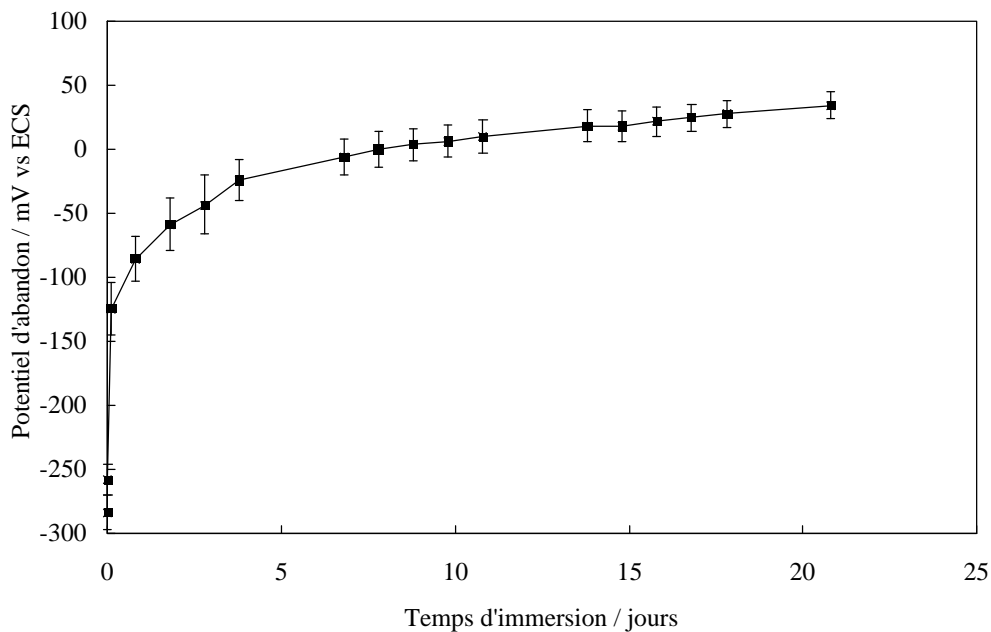


Figure 4.19: Evolution du potentiel de corrosion d'échantillons en acier inoxydable 904L préalablement polis en fonction d'une immersion en eau de mer artificielle stagnante non stérile.

b. Analyse de la réaction de réduction de O_2 à l'électrode tournante

Puisque l'augmentation du potentiel de corrosion reste relativement mo pouvons également penser que les modifications des processus cathodiques avec le vieillissement dans ce milieu sont différentes de celles observées au contact de l'eau de mer naturelle. Les voltammogrammes obtenus après différents temps de séjour de l'alliage 904L poli dans l'eau de mer artificielle sont illustrés par la figure 4.20. On retrouve la courbe caractéristique d'une surface fraîchement polie, caractérisée par ses deux vagues de réduction réduction des oxydes de fer III située entre -0,4 et -0,6 V et la vague de réduction de l'oxygène limitée par le transport de matière en solution, débutant vers -0,65 V. Lors de l'allongement du temps de contact de l'alliage avec le milieu artificiel, nous remarquons un déplacement de la O_2 vers des potentiels plus négatifs : cette dernière disparaît peu à peu et l'on observe plus que la vague à -0,6 V, potentiel auquel a lieu la réduction des oxydes ferriques. A la différence de ce qui se passe lors d'une immersion en eau de mer naturelle, on n'observe pas l'apparition d'un pic de réduction à -0,6 V sur l'alliage vieilli au contact du milieu artificiel. Sur les

surfaces ayant vieilli en eau de mer artificielle persiste à ces potentiels un large plateau de réduction dont la densité de courant n'a pas évolué et conserve une valeur de $-60 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. Rappelons qu'après 30 jours d'immersion eau de mer naturelle, les voltammogrammes sont caractérisés par un pic de réduction dont l'intensité est plus importante : on mesure en effet $-80 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ et $-170 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivement en régime stagnant et en circulation. Ce pic correspond à la réduction simultanée de O_2 et des oxydes de fer trivalent. Dans le cas des surfaces exposées au milieu artificiel, une limitation du courant par la diffusion de O_2 à travers les oxydes superficiels est également mise en évidence, le courant de plateau étant indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode. On peut donc penser que ce courant correspond à la réduction de l'oxygène et des oxydes ferriques, mais selon une cinétique plus lente que celle observée sur des surfaces vieilles en eau de mer naturelle. Nous n'avons pas effectué d'étude plus approfondie pour déterminer le nombre d'électrons échangés pendant la réduction d'une molécule d' O_2 ; cependant, compte tenu du résultat obtenu sur une surface fraîchement polie, par l'intermédiaire de la chronocoulométrie (§ 3.1.1.2 b), on peut supposer que le mécanisme met en jeu 2 électrons.

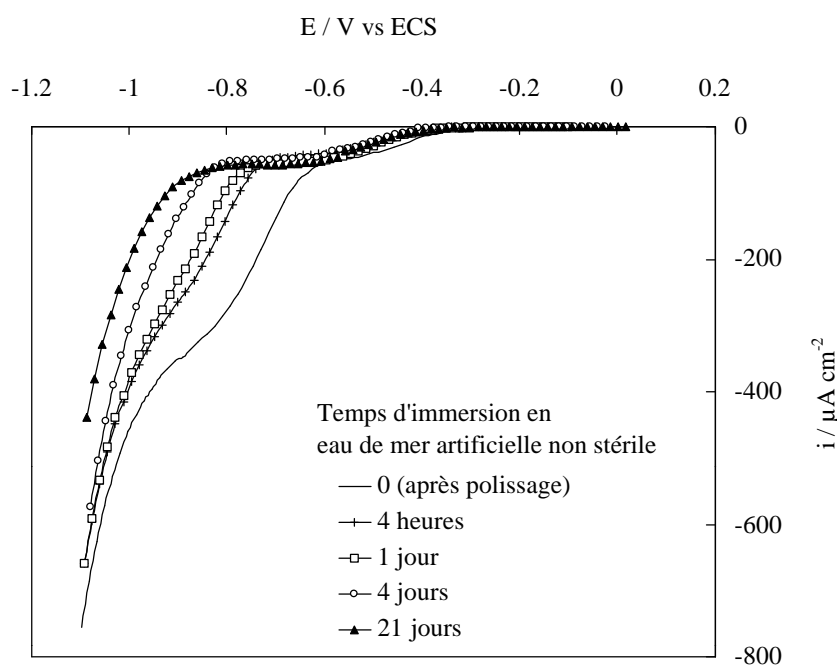


Figure 4.20 : Influence du temps d'immersion en eau de mer artificielle non stérile sur la réaction de O_2 à une électrode tournante en acier inoxydable 904L préalablement polie.

Eau de mer artificielle à 20°C , $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Nous n'avons pas effectué d'études électrochimiques plus approfondies sur les surfaces vieilles au contact de cette eau de mer artificielle. Les résultats sont suffisamment distincts pour mettre en évidence des différences nettes avec un vieillissement de l'alliage en contact avec une eau de mer naturelle, et de ce fait l'effet évident du biofilm ; l'augmentation du potentiel d'abandon est beaucoup moins importante et les cinétiques de réduction bien plus lentes lorsque l'acier inoxydable a vieilli au contact d'une eau de mer artificielle.

Compte tenu de ces divergences de comportement électrochimique entre les aciers vieillis en eau de mer naturelle et artificielle, il est nécessaire d'examiner la nature et l'évolution des films d'oxydes se produisant lors du contact avec ce milieu artificiel. Le paragraphe suivant fait l'objet

4.2.1.3. Evolution des caractéristiques des films d'oxydes avec le temps d'immersion en eau de mer artificielle

De la même manière que pour le vieillissement en eau de mer naturelle, des analyses XPS ont été réalisées à la surface des échantillons d'acier inoxydable. Les spectres à haute résolution des régions Fe 2p_{3/2} et Cr 2p_{3/2} présentés sur la figure 4.21, pour un alliage 316L préalablement traité chimiquement par HF-HNO₃ et immergé 2, 9, 14 et 21 jours en eau de mer artificielle, mettent en évidence la présence de fer III (Fe₂O₃) et de chrome III (Cr₂O₃, Cr(OH)₃) dans le film d'oxydes. Aucun oxyde ou hydroxyde de nickel n'est détecté. Les caractéristiques des films d'oxydes recouvrant la surface d'alliages 316L préalablement polis et traités chimiquement par HF-HNO₃, puis placés au contact d'une eau de mer artificielle non stérile, sont présentées dans les tableaux 4.8 et 4.9.

L'analyse du tableau 4.8 montre une évolution du film d'oxydes couvrant un alliage 316L préalablement poli, après deux jours de contact avec l'eau de mer artificielle. Le film, initialement composé d'un mélange homogène de 20 Å d'oxydes de fer et de chrome s'est épaissi tout en se stratifiant ; les oxydes de fer ont migré vers la partie externe du film. Si on se réfère aux résultats obtenus sur cette même surface polie, après un contact de 2 jours en eau de mer naturelle (Tableau 4.4), on constate que les oxydes ont à peu près les mêmes caractéristiques : le film d'une épaisseur de 35 à 45 Å est stratifié et les teneurs en oxydes de fer et de chrome sont de 0,45 et 0,55 respectivement. D'ailleurs, les voltammogrammes obtenus après deux jours de contact en milieu naturel et artificiel sont similaires (Figure 4.4 et 4.20). Il aurait été souhaitable de connaître les caractéristiques des films après des temps de contact plus longs.

Lorsque l'alliage a préalablement été traité par HF-HNO₃ (Tableau 4.9), on remarque peu d'évolution dans les caractéristiques des films d'oxydes lors d'un vieillissement pendant 21 jours de l'alliage en eau de mer artificielle non stérile. L'épaisseur du film d'oxydes varie peu puisqu'il passe de 20 Å avant immersion à 27 Å après 21 jours de contact avec le milieu artificiel. En eau de mer naturelle, l'épaisseur double pour des temps d'immersion semblables. La structure du film reste homogène, ce qui constitue aussi une différence remarquable avec le vieillissement en milieu naturel, où une migration des oxydes de fer se produit. Une légère augmentation de la teneur en oxydes de fer et de chrome apparaît conjointement à une diminution de la teneur en hydroxydes de chrome.

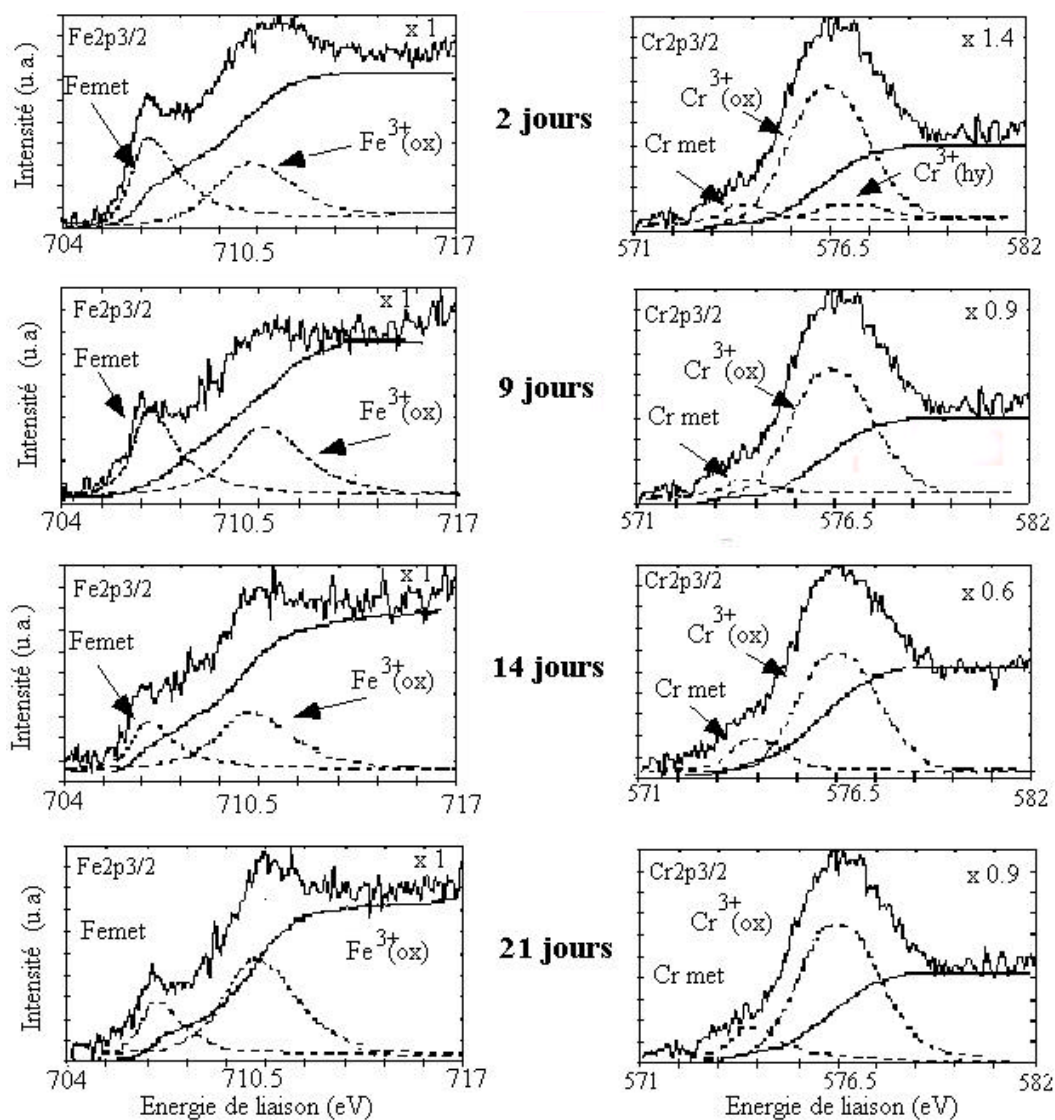


Figure 4.21 : Spectres XPS des régions Fe2p3/2 et Cr2p3/2 des échantillons en acier inoxydable 316L₃ et immergés en eau de mer artificielle non stérile pendant 2, 9, 14 et 21 jours, à angle d'analyse 90°. *Met* : métal, *ox* : oxyde, *hy* : hydroxyde.

Temps d'immersion en eau de mer artificielle non stérile (jours)	Structure du film	Composition chimique (fraction molaire)	Epaisseur (Å)	
0	homogène	0,40 Fe ³⁺ ox 0,15 Fe ²⁺ ox 0,45 Cr ³⁺ ox	20±2	
2	stratifié	externe 0,50 Fe ³⁺ ox interne 0,50 Cr ³⁺ ox	23 22	45±5

Tableau 4.8 : Caractéristiques des films d'oxydes formés sur des échantillons en acier inoxydable 316L préalablement polis avant immersion et après 2 jours au contact d'une eau de mer artificielle non

Temps d'immersion en eau de mer artificielle non stérile (jours)	Structure du film	Composition chimique (fraction molaire)	Epaisseur (Å)	
0	homogène	0,20 (Fe ³⁺ , Fe ²⁺)ox 0,50 Cr ³⁺ ox 0,30 Cr ³⁺ hy	20±2	
2	homogène	0,25 Fe ³⁺ ox 0,68 Cr ³⁺ ox 0,07 Cr ³⁺ hy	25±2	
9	homogène	0,23 Fe ³⁺ ox 0,77 Cr ³⁺ ox	23±2	
14	homogène	0,33 Fe ³⁺ ox 0,67 Cr ³⁺ ox	25±2	
21	homogène	0,35 Fe ³⁺ ox 0,65 Cr ³⁺ ox	27±2	

Tableau 4.9 : Caractéristiques des films d'oxydes formés sur des échantillons en acier inoxydable 316L traités chimiquement par HF-HNO₃ avant immersion et après 2, 9, 14 et 21 jours au contact d'une eau de mer artificielle non stérile.

4.2.2.1. Analyse de la réaction de réduction de O_2 à l'électrode tournante

Les figures 4.22 et 4.23 présentent les différents voltammogrammes enregistrés pour les deux séries d'expérience avant et après un contact de 9 jours avec l'eau de mer artificielle stérile. Quatre mesures ont été réalisées pour chaque expérience de façon à tester la reproductibilité des mesures.

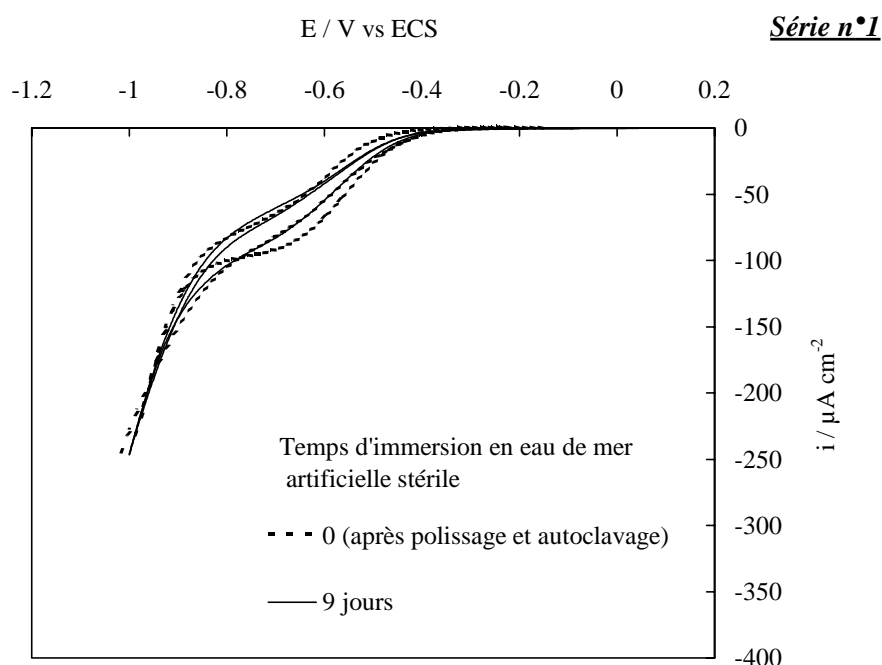


Figure 4.22 : Influence du vieillissement en eau de mer artificielle stérile sur la réduction de O_2 à l'électrode tournante en acier inoxydable 904L initialement polie et autoclavée.

Eau de mer artificielle stérile à 20°C , $Nr = 400 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Des analyses de surface, on peut conclure que le contact d'un alliage avec l'eau de mer artificielle non stérile n'induit pas les mêmes modifications du film d'oxydes que celles qui se produisent lorsque le même acier inoxydable est vieilli en milieu naturel. Bien que l'évolution des films passifs soit similaire pendant les premiers jours d'exposition (2 jours) en eau de mer naturelle et artificielle, ce n'est plus le cas après des temps d'immersion plus longs ; le contact prolongé des alliages avec l'eau de mer naturelle entraîne en effet des transformations importantes de la composition et de la structure des oxydes, alors qu'il n'évolue plus en milieu artificiel.

Les expériences mettent donc clairement en évidence le rôle du biofilm sur l'évolution du comportement électrochimique des aciers inoxydables, qui ne peut s'expliquer que par l'évolution des films d'oxydes au contact des produits résultant de l'activité métabolique se produisant au sein du biofilm.

Ces expériences n'ayant pas été réalisées dans un milieu complètement stérile, il était nécessaire de faire les mêmes mesures dans une eau de mer artificielle dépourvue de micro-organismes.

4.2.2. Etude en eau de mer artificielle stérile

Le maintien de la stérilité du milieu tout au long des expériences de vieillissement de l'acier inoxydable au contact d'une eau de mer artificielle s'est révélé délicat. Nous avons donc été amenés à autoclaver les électrodes et la cellule. La conservation de la stérilité étant incompatible avec l'introduction d'une électrode de référence dans la cellule, le suivi du potentiel de corrosion n'a pas été réalisé durant les périodes de contact (2 et 9 jours). Nous donnerons les valeurs mesurées dans la cellule électrochimique avant l'analyse de la réduction de O₂ sur électrode tournante. Deux séries d'expériences ont été réalisées, en fonction de l'état de surface avant autoclavage :

- série 1 : surfaces polies et autoclavées ;
- série 2 : surfaces polies, traitées chimiquement par HF-HNO₃ et autoclavées.

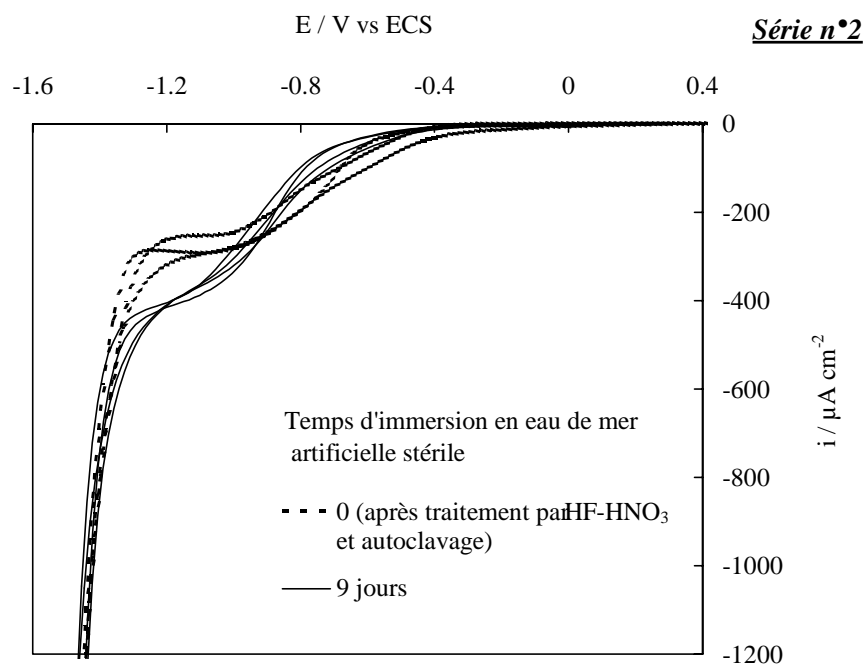


Figure 4.23 : Influence du vieillissement en eau de mer artificielle stérile sur la réduction de O₂ à l'électrode tournante en acier inoxydable 904L initialement traitée par HF - HNO₃ et autoclavée. Eau de mer artificielle stérile, Nr = 400 tr min⁻¹, v = 5 mV s⁻¹, [O₂] = 2,5 10⁻⁴ mol l⁻¹.

Le tableau 4.10 rassemble les valeurs des potentiels d'abandon avant et après contact avec le milieu stérile pour les deux séries d'expériences.

Temps de contact avec l'eau de mer artificielle stérile / jours →	0	9
Surface initiale des électrodes ∇		
polie et autoclavée	-250 ± 30	10 ± 80
polie / traitée chimiquement par HF-HNO ₃ / autoclavée	290 ± 10	275 ± 20

Tableau 4.10 : Potentiel d'abandon (mV vs ECS) d'électrodes en acier inoxydable 904L préalablement autoclavées avant et après 9 jours de contact avec une en eau de mer artificielle stérile.

D'après la figure 4.22, lorsque l'autoclavage de la surface est précédé d'un simple polissage, les voltammogrammes présentent une vague de réduction unique caractérisée par un potentiel de demi-vague voisin de -0,55 V ; les courants limites sont compris entre -75 μA cm⁻² et -100 μA cm⁻², la disparité des intensités des courants étant relativement importante. Les

courbes de polarisation sur les surfaces autoclavées avant immersion, sont donc différentes de celles obtenues immédiatement après le polissage (Figure 4.20) puisqu'on n'observe plus qu'une seule vague de réduction superposable à la vague enregistrée sur une surface vieillie à l'air (Chapitre 3, § 3.1.1.2). Après 9 jours au contact d'une eau de mer artificielle stérile, on ne note aucune évolution significative des voltammogrammes, bien que l'on constate un certain manque de reproductibilité des voltammogrammes sur les 4 échantillons examinés. Ces constatations semblent indiquer qu'il n'y a pas de modifications importantes des processus cathodiques après le contact avec l'eau de mer artificielle stérile. Notons que les valeurs du courant limite (Figure 4.22) sont nettement plus faibles que le courant théorique de la réduction de O_2 selon le mécanisme à 2 électrons ($i_{\text{(théorique, n=2)}} = -242 \mu A \text{ cm}^{-2}$). Le potentiel d'abandon présente des disparités importantes entre les différentes électrodes (Tableau 4.10), mais on peut remarquer que sa valeur a augmenté après un contact de 9 jours avec le milieu stérile : le potentiel est variable mais sa valeur est comprise entre -70 et 90 mV.

Les courbes de polarisation cathodique enregistrées sur une surface préalablement traitée par HF- HNO_3 et autoclavée, avant et après immersion en milieu stérile sont présentées sur la figure 4.23. Avant l'immersion prolongée, les voltammogrammes sont des vagues ($E_{1/2} = -0,7 \text{ V}$) dont les courants limites sont relativement élevés, de l'ordre de -245 à $-285 \mu A \text{ cm}^{-2}$. Après un contact de 9 jours en milieu stérile, la vague de réduction est décalée vers des potentiels plus cathodiques ($E_{1/2} = -0,85 \text{ V}$) et le courant de plateau augmente et atteint $-380 \mu A \text{ cm}^{-2}$. Les courants de réduction mesurés sur ces surfaces sont beaucoup plus élevés que lorsque la surface a été simplement polie. En ce qui concerne le potentiel d'abandon, il est plus élevé (290 mV) et n'évolue quasiment pas après l'immersion (9 jours). Concernant la diffusion de l'oxygène à la surface de ces électrodes, nous n'avons malheureusement pas suffisamment d'informations expérimentales. L'intensité des courants mesurés est plus élevée que l'intensité théorique pour une réduction de O_2 à 2 électrons limitée par la diffusion de l'oxygène en solution ($-242 \mu A \text{ cm}^{-2}$) et plus faible que celle correspondant à la réduction à 4 électrons ($-484 \mu A \text{ cm}^{-2}$). L'évolution des courants expérimentaux pourrait alors se traduire par une modification du nombre d'électrons échangés pendant la réduction de O_2 , à savoir un passage de 2 électrons ($t = 0$) à un mécanisme intermédiaire entre 2 et 4 électrons après 9 jours de contact avec le milieu stérile. Il faut également garder à l'esprit qu'une fraction de ce courant peut être due à la réduction des oxydes.

4.2.2.2. Composition chimique et structure du film d'oxydes

Des analyses XPS de la surface des alliages traités chimiquement (HF-HNO₃) et autoclavés ont alors été réalisées avant immersion et après 2 et 9 jours d'exposition à l'eau de mer stérile. Les spectres à haute résolution des régions Fe 2p_{3/2} et Cr 2p_{3/2} (Figure 4.24) permettent de déceler la présence d'oxyde de fer III et de chrome III. Il n'y a pas d'oxydes ou d'hydroxyde de nickel sur ces surfaces. Les résultats sont réunis dans le tableau 4.11.

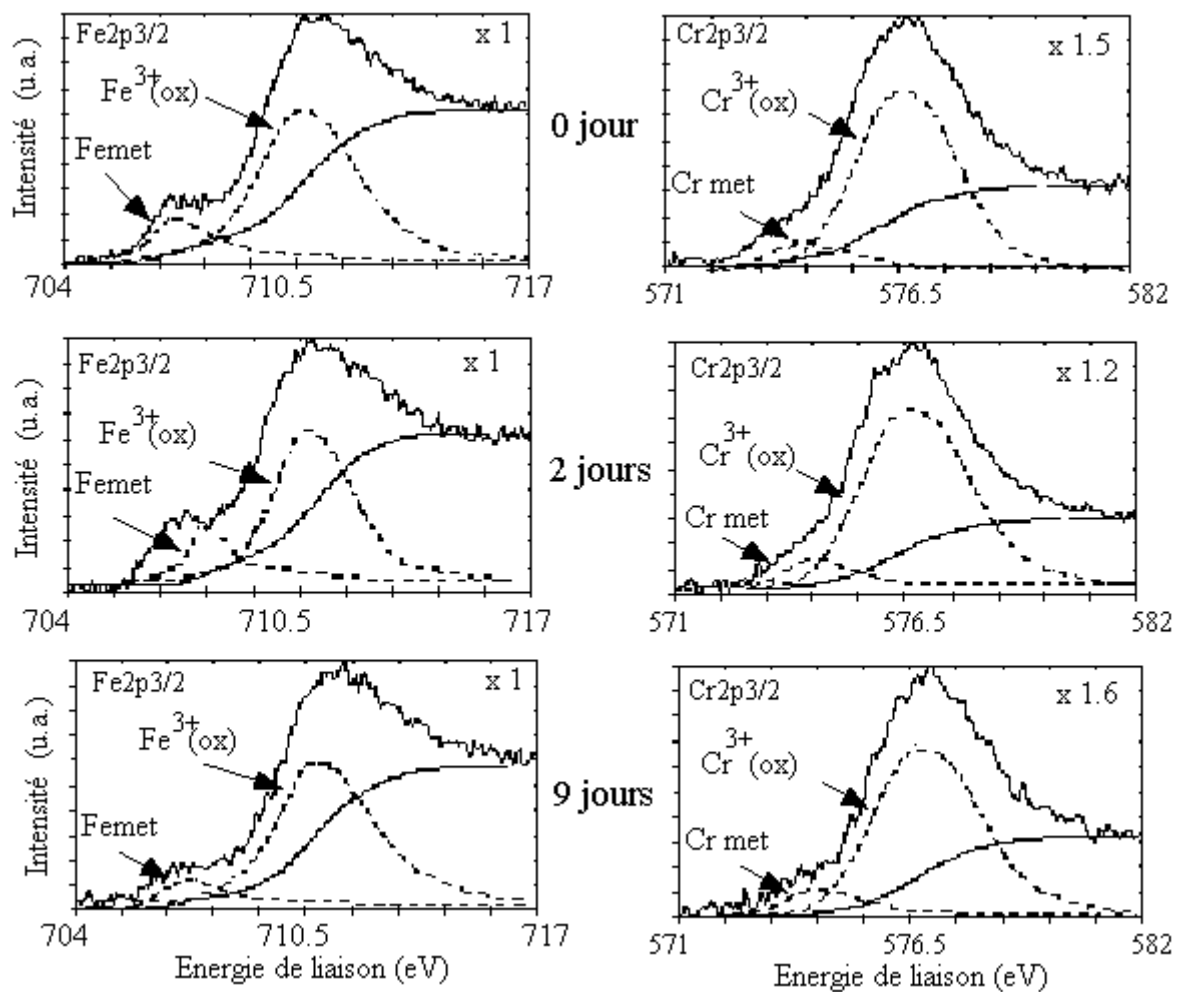


Figure 4.24 : Spectres XPS des régions Fe2p_{3/2} et Cr2p_{3/2} des échantillons en acier inoxydable 316L traités chimiquement par HF-HNO₃ puis autoclavés avant immersion et après 2 et 9 jours en eau de mer artificielle stérile, à angle d'analyse 90°. *Met* : métal, *ox* : oxyde.

Temps d'immersion en eau de mer artificielle stérile (jours)	Structure du film	Composition chimique (fraction molaire)	Epaisseur (Å)
0	ilôts de Fe ³⁺ ox	0,50 Fe ³⁺ ox 0,50 Cr ³⁺ ox	42±2
2	ilôts de Fe ³⁺ ox	0,50 Fe ³⁺ ox 0,50 Cr ³⁺ ox	44±2
9	ilôts de Fe ³⁺ ox	0,50 Fe ³⁺ ox 0,50 Cr ³⁺ ox	46±2

Tableau 4.11 : Caractéristiques des films d'oxydes formés sur des alliages 316L traités chimiquement par HF-HNO₃ et autoclavés avant immersion et après 2 et 9 jours en eau de mer artificielle stérile.

Ces résultats montrent que les oxydes de chrome et de fer III sont présents en quantité équivalente. Les analyses angulaires indiquent qu'il n'y a pas de film superficiel stratifié, mais des îlots d'oxydes de fer sur une surface composée d'oxydes de chrome. L'épaisseur est assez importante (42 Å) comparée à celle des films observés sur les surfaces non autoclavées (20 à 30Å) et pourrait être la conséquence de l'élévation de la température pendant l'autoclavage ; il est en effet concevable que l'augmentation de la température accélère la vitesse de réaction avec l'oxygène atmosphérique pendant l'autoclavage ; il a été montré que l'épaisseur du film croît avec la température²⁰. On ne constate pas d'évolution notable du film avec le temps d'immersion dans le milieu stérile. L'absence d'hydroxydes de chrome sur ces surfaces préalablement traitées par HF-HNO₃ et autoclavées est vraisemblablement due au traitement de stérilisation par autoclavage, puisque ces hydroxydes sont présents après un simple traitement chimique (Tableau 4.9). L'augmentation de la température entraîne donc une déshydratation du film. Il aurait été intéressant de compléter ces expériences en réalisant l'autoclavage en atmosphère non oxydante, sous azote par exemple

4.2.3. Conclusion

Bien que les analyses XPS aient été réalisées sur un alliage 316L et les mesures électrochimiques sur le 904L, il est néanmoins possible de commenter l'ensemble des résultats, compte tenu des observations réalisées dans le chapitre 3 sur les comportements respectifs des alliages. Les conclusions suivantes peuvent alors être formulées :

- D'une manière générale, le traitement de surface influence l'évolution du comportement électrochimique lorsque l'alliage est ensuite immergé dans l'eau de mer artificielle. Cela n'est pas étonnant puisque nous avons montré dans le chapitre 3 que les processus de réduction de O_2 dépendent des propriétés des films d'oxydes.

- Au contact d'une eau de mer artificielle, non stérile puisqu'elle a été contaminée par des bactéries transportées par l'air, le comportement électrochimique des alliages est modifié, mais de façon modérée par rapport à une immersion en milieu naturel : le potentiel d'abandon ne dépasse pas 50 mV et l'analyse voltammétrique montre que la vitesse de réduction de O_2 est lente. L'examen du film d'oxydes formé sur des alliages préalablement traités chimiquement par HF-HNO₃ ne révèle pas de stratification ni d'épaississement au contact du milieu artificiel (21 jours) contrairement à ce qui est observé lors d'une immersion en eau de mer naturelle. Da Cunha Belo et al³⁵ expliquent l'évolution du comportement électrochimique en milieu artificiel par une modification de la structure électronique du film.

- En milieu stérile, lorsque l'électrode est polie avant d'être autoclavée, la cinétique de réduction de O_2 est faible ; elle n'est pas affectée par le contact avec le milieu stérile, ce qui peut s'expliquer par la formation d'une couche d'oxydes stable et protectrice. Dans le cas d'un traitement chimique par HF-HNO₃ préalable à l'autoclavage, la surface est beaucoup plus réactive à l'égard de la réduction de O_2 dont la vitesse augmente au contact du milieu. Bien que l'analyse XPS ne révèle pas de changement dans la composition du film, l'augmentation de la vitesse de réduction de O_2 ne peut s'expliquer que par des transformations des couches d'oxydes ; on peut soupçonner une modification de la structure des îlots d'oxydes de fer trivalent et de leur accessibilité... Cependant, cela reste encore inexpliqué.

4.3. Comparaison des effets liés au vieillissement des alliages en eau de mer naturelle et artificielle

Les études électrochimique, spectroscopique et microscopique des aciers inoxydables immergés en eau de mer naturelle et artificielle ont permis de distinguer clairement les effets biologiques des effets chimiques de l'eau de mer, sur le comportement de ces matériaux. Les observations relatives à l'évolution du potentiel d'abandon des alliages en eau de mer naturelle et artificielle confirment les résultats de nombreux groupes de recherche : quelle que soit la composition chimique de l'alliage, l'augmentation du potentiel d'abandon est plus importante en milieu naturel qu'artificiel ; celui-ci atteint 250 à 400 mV/ECS en eau de mer naturelle circulante alors qu'il ne dépasse pas 50 mV/ECS en eau de mer artificielle. La présente étude comparative du comportement des aciers inoxydables n'a pas été limitée au suivi de l'évolution du potentiel d'abandon, ce qui a été le cas dans la majorité des travaux publiés jusqu'à présent. De précieuses informations concernant l'évolution de la réaction de réduction de l'oxygène, ont surtout été établies et comparées à l'évolution des états de la surface des aciers inoxydables. Parallèlement, les caractéristiques biologiques du milieu ont été contrôlées : l'évolution des populations bactériennes présentes dans la solution et/ou sur les surfaces immergées et la teneur en algues unicellulaires (eau de mer naturelle) ont été suivies.

a. Quelle que soit la nature de l'eau de mer, naturelle ou artificielle, l'évolution des processus de réduction de O_2 dépend toujours du traitement de surface avant immersion de l'alliage (polissage, traitement par HF-HNO₃, autoclavage). C'est une conséquence logique de l'influence des propriétés des couches d'oxydes sur la cinétique de réduction de O_2 , mise en évidence dans le Chapitre 3.

b. Pendant les deux premiers jours d'immersion, l'acier inoxydable évolue de façon similaire en milieu naturel et artificiel, alors que pour des durées supérieures de contact, les divergences observées ne peuvent s'expliquer que par l'influence du biofilm.

c. En eau de mer artificielle dépourvue de micro-organismes d'origine marine, l'immersion des alliages n'induit pas de modifications importantes des films d'oxydes (épaisseur stable et structure homogène), ce qui se traduit par une élévation modérée du potentiel d'abandon et une vitesse de réduction de O_2 relativement lente, simultanée à la réduction des oxydes ferriques. On peut donc raisonnablement attribuer ces changements à l'interaction chimique de l'eau de mer.

d. En eau de mer naturelle, le vieillissement des aciers inoxydables provoque des transformations importantes de la surface, remarquables par un épaissement et une stratification du film passif : les oxydes de fer trivalent migrent vers la zone externe du film, alors que la zone interne est enrichie en oxydes et hydroxydes de chrome selon le traitement de surface avant immersion. En termes de réactivité à l'égard de la réduction de O₂, la cinétique est accélérée. On remarque que les oxydes limitent la diffusion de O₂ vers la zone où se produit la réduction ; cette limitation est d'autant plus importante que la teneur en oxydes et hydroxyde de chrome III est grande. Par ailleurs, c'est un processus complexe car la réduction de O₂ est simultanée à celle des oxydes ferriques, comme cela a été exposé dans le chapitre 3, pour des surfaces passivées électrochimiquement et modifiées par contact avec le peroxyde d'hydrogène.

D'une manière générale, le traitement par HF-HNO₃ de l'alliage améliore la résistance à la corrosion du matériau ; le phénomène de stratification du film est retardé, ce dernier étant enrichi en oxydes et hydroxydes de chrome, barrière à la diffusion.

La vitesse de réduction de O₂ est d'autant plus importante que les oxydes de fer trivalent sont situés dans la zone externe du film : leur réduction simultanée avec celle de O₂ accélère la cinétique de réduction de l'oxygène. On peut penser que la structure du film ainsi formé est plus favorable à la réduction de O₂. Dans le chapitre 3, on a effectivement mis en évidence l'importance du fer dans la réduction de O₂, notamment lorsque celui-ci est au degré d'oxydation +2 ou 0.

L'étude comparative des aciers inoxydables après leur contact avec l'eau de mer artificielle et naturelle révèle donc une influence importante du biofilm sur l'évolution du comportement électrochimique, conséquence d'une transformation des films d'oxydes. Ces modifications ne peuvent s'expliquer que par l'action des produits issus du métabolisme des micro-organismes qui constituent le biofilm. De nombreuses observations réalisées par d'autres auteurs autorisent à penser que le peroxyde d'hydrogène pourrait être l'un des métabolites ; ceci est corroboré par le fait que les traitements des surfaces des aciers par des solutions contenant H₂O₂ affectent très sensiblement leurs propriétés.

Chapitre 5

*Production de peroxyde d'hydrogène au sein des
biofilms se développant sur des surfaces
vieilles en eau de mer naturelle*

Nos travaux ont montré que des aciers inoxydables dont les états de surface sont différents peuvent se comporter de façon similaire lors de la réaction de réduction de l'oxygène : cela concerne des alliages ayant vieilli en eau de mer naturelle circulante (§ 4.1.1.1), des surfaces passivées électrochimiquement (§ 3.1.1.3) et des surfaces modifiées par un contact avec le peroxyde d'hydrogène (§ 3.1.1.4 b). Les similitudes entre une surface vieillie en milieu naturel et une surface modifiée par un contact avec H_2O_2 ont également été remarquées par quelques auteurs, en réalisant des mesures du potentiel d'abandon : Chandrasekaran et Dexter⁹² l'ont observé sur du platine et Dupont et al. sur des aciers inoxydables¹³⁵. Certaines études semblent justifier ces analogies puisque la production de H_2O_2 dans des biofilms développés sur des surfaces immergées en eau de mer naturelle a été mise en évidence. Chandrasekaran et Dexter⁹² ont en effet détecté du peroxyde d'hydrogène au moyen de tests visuels colorimétriques et ils ont également observé une vague d'oxydation de H_2O_2 (0,35 V/ECS) lors d'analyses voltammétriques à des macroélectrodes de platine recouvertes d'un biofilm. Ce dernier résultat est cependant équivoque puisque la réaction qu'ils attribuent à une oxydation de H_2O_2 semble plutôt correspondre à la formation des oxydes de platine en présence de H_2O_2 ¹⁹⁴. Des microélectrodes introduites dans des biofilms formés sur des surfaces immergées permettent également de détecter la présence de H_2O_2 ^{87,93}. Il a été démontré, par les travaux de biologistes, notamment de ceux qui s'intéressent aux "marées rouges" toxiques, que certains organismes marins comme des phytoplanctons, produisent le peroxyde d'hydrogène et l'ion superoxyde⁹⁴⁻⁹⁶. La respiration cellulaire de certains organismes aérobies marins, par l'intermédiaire d'une oxydase, engendre également la production de H_2O_2 ⁹⁷. Bien entendu, la source de ces espèces est l'oxygène, qui peut être apporté par l'eau de mer, mais qui pourrait être également produit par des algues lors de la photosynthèse.

L'objectif de cette partie du travail est de confirmer la production de peroxyde d'hydrogène dans les biofilms qui se développent sur les surfaces vieillies en eau de mer naturelle, en utilisant des méthodes permettant une détection de H_2O_2 *in-situ* : le travail repose principalement sur l'utilisation de microélectrodes à bande de platine et sur un dosage enzymatique par spectrophotométrie. Des tests colorimétriques ont préalablement permis une analyse qualitative de la présence de H_2O_2 au sein d'un biofilm marin.

5.1. Détection du peroxyde d'hydrogène par des tests colorimétriques

Pour mettre en évidence, qualitativement, la formation de peroxyde d'hydrogène au sein d'un biofilm développé sur des surfaces immergées en eau de mer naturelle, le test colorimétrique Merck a été utilisé (§ 2.7.3). Ce test, simple et rapide, est d'usage courant en laboratoire pour détecter le peroxyde d'hydrogène en solution. Il repose sur l'oxydation d'un indicateur coloré par H_2O_2 , réaction catalysée par une peroxydase ; tous les réactifs sont déposés à la surface de la bandelette. La coloration bleue apparaissant lors du test est comparée visuellement à une échelle de couleur afin de déterminer le niveau de concentration en H_2O_2 . L'information ainsi recueillie est plutôt d'ordre semi-quantitatif. Cette méthode a également permis à Chandrasekaran et Dexter de mettre en évidence la présence de H_2O_2 sur des surfaces de platine couvertes de biofilm⁹².

Dans un premier temps, le test a été appliqué sur des zones d'aire bien définie ($0,36\text{ cm}^2$, $1,5\text{ cm}^2$ et 3 cm^2) à la surface d'une plaque en acier inoxydable recouverte d'un biofilm après une immersion de 3 mois en milieu naturel. Il est nécessaire d'appliquer la zone sensible des bandelettes au contact du biofilm par une forte pression, de façon à bien l'imprégner de H_2O_2 . Une coloration bleue apparaît. L'intensité de la coloration augmente si la bandelette est mise plusieurs fois au contact de zones intactes du biofilm. Auparavant, ce test a révélé l'absence de H_2O_2 dans l'eau de mer naturelle. Le procédé confirme bien la présence de H_2O_2 , mais il est difficile d'évaluer le niveau de concentration de cette manière, car le test est adapté à des mesures en solution homogène.

Nous avons alors entrepris de collecter le biofilm couvrant une surface d'acier inoxydable (50 cm^2). Pour ce faire, la plaque d'acier est retirée du milieu naturel et déposée dans un bécher contenant de l'eau de mer (25 ml) en quantité suffisante pour la recouvrir entièrement. Le biofilm est détaché de l'échantillon en plaçant l'ensemble dans une cuve à ultrasons pendant environ 40 minutes. Auparavant, nous nous sommes assurés que la dismutation du peroxyde d'hydrogène en solution dans une eau de mer n'est pas accélérée par les ultrasons. Lorsque la bandelette est mise au contact de la solution dans laquelle a été dispersé le biofilm, elle se colore en bleu : la concentration déterminée par comparaison visuelle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$. Cependant, la méthode manque de précision pour permettre une évaluation précise de la quantité de peroxyde d'hydrogène dans des biofilms formés sur des surfaces vieillies en eau de mer naturelle.

L'information fournie par le test peroxyde demeure d'ordre qualitatif. C'est pourquoi, il a été nécessaire de développer des méthodes permettant de mesurer avec plus de précision la concentration de peroxyde d'hydrogène au sein d'un biofilm. C'est l'objectif des paragraphes suivants.

5.2. Détection du peroxyde d'hydrogène par une méthode enzymatique

Les techniques enzymatiques permettent de doser des concentrations faibles de l'ordre de 10 nmol l^{-1} . L'une d'entre elles repose sur l'oxydation de la N,N diéthyl-p-phénylènediamine (DPD) par H_2O_2 catalysée par de la peroxydase (POD). La coloration rose apparaissant est mesurée par spectrophotométrie (§2.7.2).

Les spectres d'absorption de solutions de H_2O_2 dans l'eau de mer, après addition de DPD et de POD ont été enregistrés (Figure 5.1). Deux bandes très nettes sont visibles, l'une à 510 nm et l'autre à 550 nm. La concentration en H_2O_2 est calculée à partir de la bande à 550 nm où l'absorbance est maximale. L'absorbance est proportionnelle à la concentration de H_2O_2 (Figure 5.1).

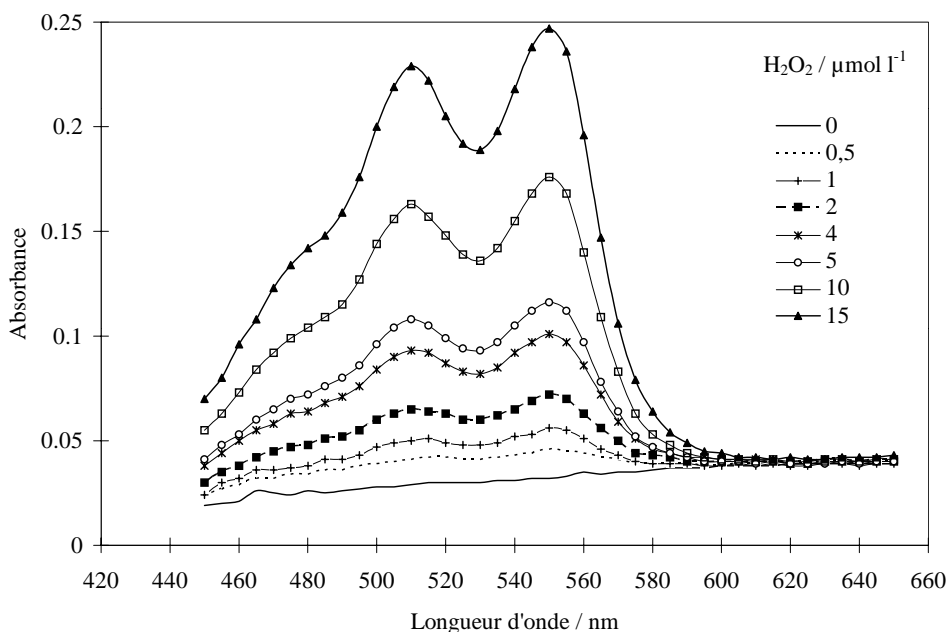


Figure 5.1 : Spectres d'absorption de solutions de H_2O_2 dans l'eau de mer en présence de DPD et de POD.

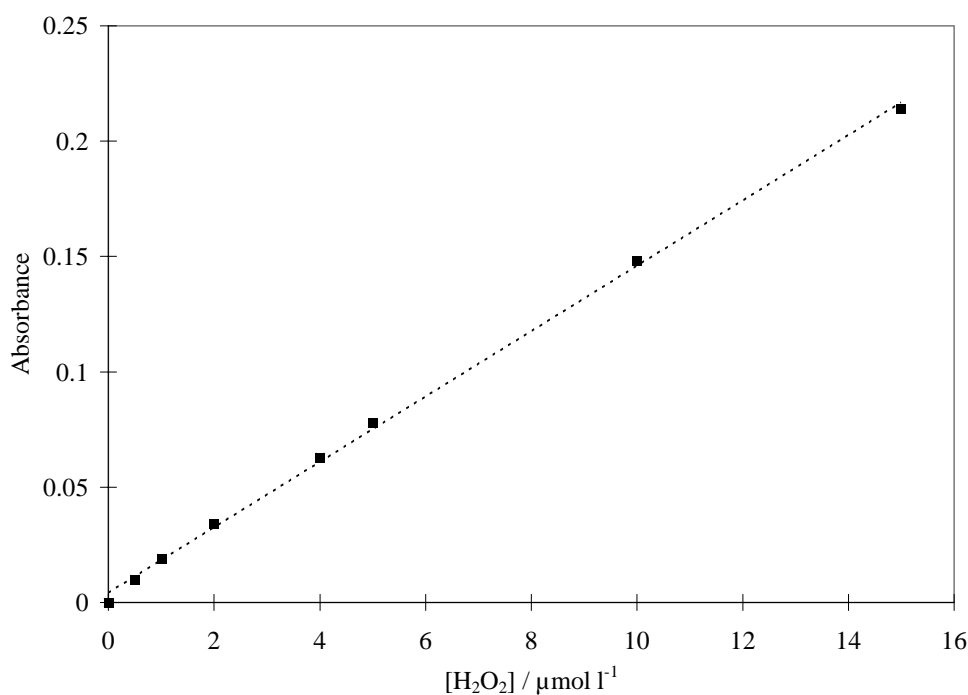


Figure 5.2 : Absorbance (550 nm) = f([H₂O₂]) par la méthode enzymatique à la DPD/POD.

5.2.1. Dosage de H₂O₂ dans des biofilms formés sur des lamelles de verre

Nous avons tout d'abord testé cette méthode d'analyse sur un biofilm formé sur des lamelles de verre, après 2 mois d'immersion en milieu naturel circulant. La surface exposée est de 17,5 cm². Afin d'optimiser la mise en suspension du biofilm, plusieurs méthodes ont été testées :

Méthode a : le biofilm est collecté en grattant la surface au moyen d'un écouvillon stérile, qui est ensuite placé dans 2 ml d'eau de mer. L'utilisation d'un homogénéisateur par effet vortex permet de décrocher le biofilm de l'écouvillon. Le volume est ensuite amené à 27 ml et les réactifs sont enfin ajoutés (§ 2.7.2).

Méthode b : la lamelle de verre est déposée dans une boîte de Pétri contenant 27 ml d'eau de mer, l'ensemble étant exposé aux ultrasons pendant 20 minutes. La solution est transférée dans un bécher où a lieu l'addition des réactifs, après que la lame de verre ait été enlevée.

Méthode c : la méthode est analogue à la précédente, à la différence que les réactifs sont introduits sans ôter la lamelle de verre.

Dans chacun des cas, le volume final après addition de tous les réactifs est de 30 ml.

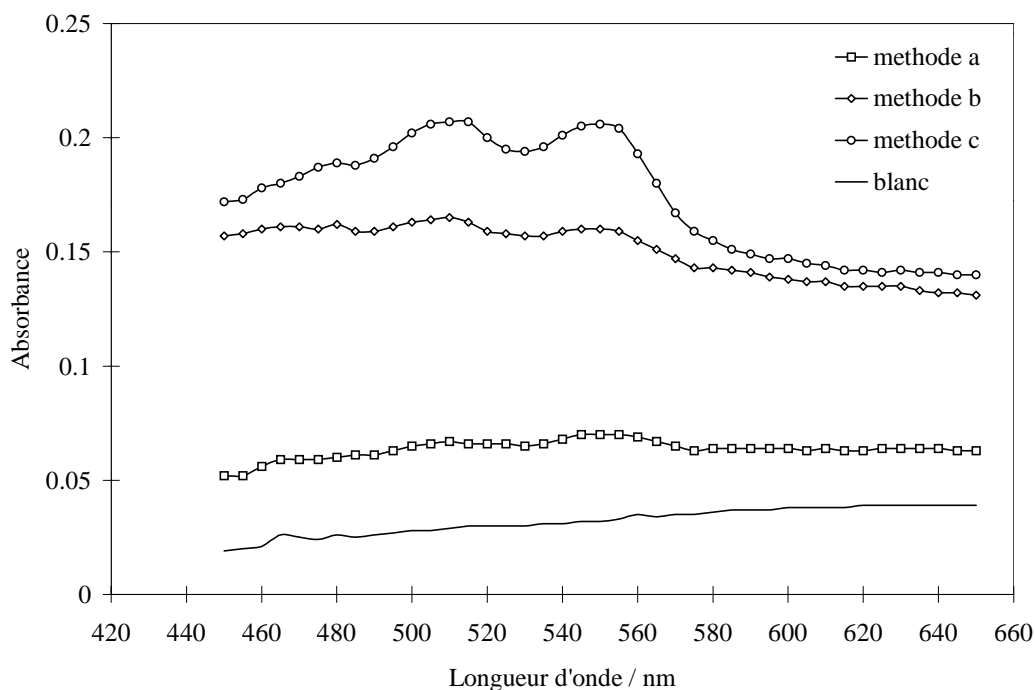


Figure 5.3 : Spectres d'absorption de biofilm collectés sur des lamelles de verre (17,5 cm²) en présence de DPD et de peroxydase après :

- Grattage avec un écouvillon stérile, décrochage au vortex et addition des réactifs dans le substrat de collecte ;
- Passage aux ultrasons (20 min) et addition des réactifs dans le substrat de collecte après avoir retiré la lamelle de verre ;
- Passage aux ultrasons (20 min) et addition des réactifs dans le substrat de collecte sans retirer la lamelle de verre.

La figure 5.3 présente les spectres enregistrés après utilisation de chacune des 3 méthodes de décrochage du biofilm. Les bandes à 510 nm et 550 nm sont bien visibles sur les spectres, indiquant donc la présence de H₂O₂ sur des surfaces couvertes d'un biofilm marin. Nous avons alors déterminé la concentration en H₂O₂ en comparant l'absorbance de chaque échantillon (rapportée à la ligne de base) à la droite d'étalonnage de la figure 5.2. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 5.1.

Méthode	a	b	c
[H ₂ O ₂] dans les 30 ml de solution (μmol l ⁻¹)	0,8	2	5

Tableau 5.1 : Concentration de H₂O₂ dans des biofilms marins formés sur des lamelles de verre (17,5 cm²) après 2 mois d'immersion. Influence de la méthode de décrochage du biofilm.

On remarque que les méthodes b et c de décrochage du biofilm aux ultrasons permettent de détecter les concentrations les plus élevées en H₂O₂. La valeur mesurée est nettement plus

élevée lorsque les réactifs sont introduits en gardant la lamelle dans la solution. Il est vraisemblable que dans ce cas, le peroxyde encore retenu sur la surface peut réagir avec la DPD en présence de peroxydase. Il a effectivement été vérifié que dans les cas a et b, tout le peroxyde n'a pas été récupéré en solution : le test à l'aide des bandelettes permet de détecter du peroxyde sur les surfaces après la récupération du biofilm. Même après le traitement c, on détecte du peroxyde à la surface de la lamelle de verre ; néanmoins, la mise en solution de H₂O₂ contenu dans le biofilm est certainement meilleure lorsque cette méthode est utilisée.

Nous avons alors calculé la teneur en H₂O₂ dans le biofilm. Pour ce faire, il faut ramener la concentration déterminée dans 30 ml de la solution de dispersion au volume du biofilm formé sur la surface de la lamelle et supposé uniforme. En faisant l'hypothèse que le biofilm est uniforme et que son épaisseur est d'environ 10 µm¹⁰⁸, la concentration en H₂O₂ au sein du biofilm serait de l'ordre 8 10⁻³ mol l⁻¹. C'est une forte teneur, nettement supérieure à celle qui résulterait de la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau de mer, s'il n'y avait pas d'accumulation de peroxyde d'hydrogène dans le film.

5.2.2. Dosage *in-situ* de H₂O₂ dans des biofilm développés sur des cellules spectrophotométriques

De façon à tenter d'affiner nos mesures, nous avons réalisé un dosage *in-situ* en utilisant des cellules spectrophotométriques, de faible trajet optique (0,5 mm) constituées de deux lames de quartz séparables, réunies au moment de la mesure par une pince. Une entretoise fixe le chemin optique ; le volume interne est de 200 µl. La lame portant la cavité a été immergée pendant 1 mois en eau de mer naturelle circulante, pour qu'un biofilm se développe sur sa surface. Les réactifs (DPD, POD) sont introduits dans la cellule et les deux faces sont réunies. Le spectre d'absorption est alors enregistré et comparé à ceux obtenus pour deux solutions de H₂O₂ dans l'eau de mer ([H₂O₂] : 10⁻³ et 5 10⁻³ mol l⁻¹) (Figure 5.4). Les spectres sont corrigés par soustraction des blancs respectifs. Les bandes d'absorption à 510 et 550 nm sont nettement visibles. La concentration en H₂O₂ estimée est de l'ordre de 2 10⁻³ mol l⁻¹ dans le biofilm qui s'est développé pendant 1 mois sur la lame de quartz. C'est un résultat approximatif et plutôt semi-quantitatif car il est obtenu en ajoutant les réactifs à un biofilm hétérogène et comparé à un étalonnage réalisé en solution homogène.

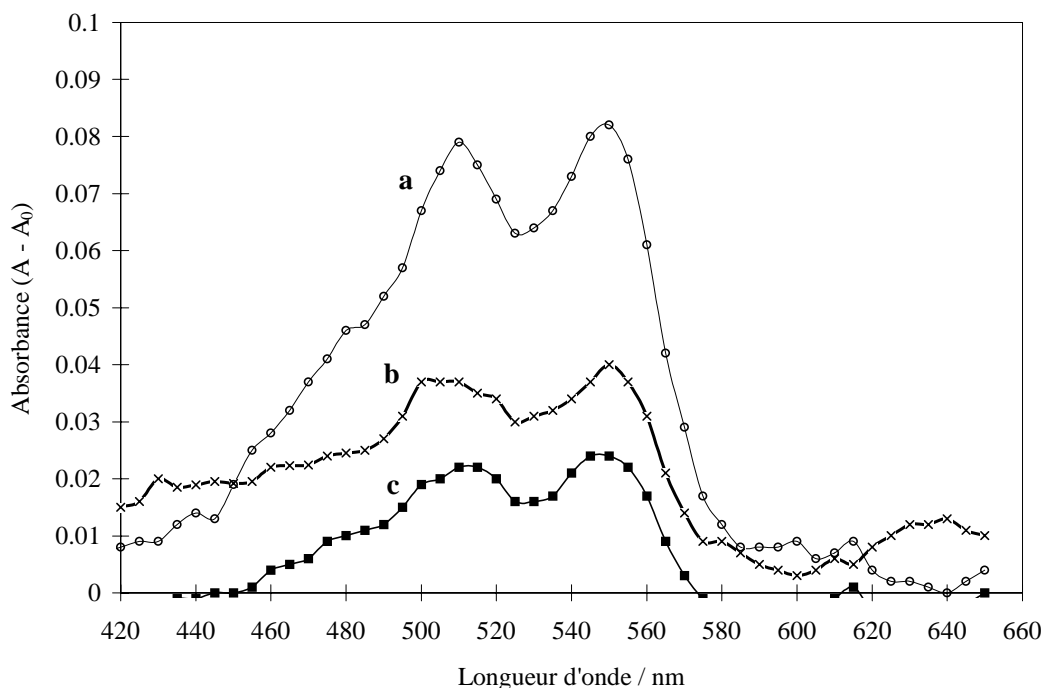


Figure 5.4: Spectres d'absorption obtenus en présence de DPD et de peroxydase dans une cellule spectrophotométrique en quartz (trajet optique 0,5 mm) :

(b) après 1 mois d'immersion en milieu naturel,

(a) et (c) pour des concentrations étalons respectives de $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-3} mol l⁻¹ de H₂O₂.

5.2.3. Dosage de H₂O₂ dans des biofilm formés sur des plaques d'acier inoxydable

Après avoir déterminé le niveau de concentration de H₂O₂ dans les biofilms formés sur des lamelles de verre et dans des cuves spectrophotométriques, une expérience similaire a été réalisée sur des plaques d'acier inoxydable, après 2 mois d'immersion en eau de mer naturelle. La surface totale d'exposition est d'environ 30 cm². La méthode c, précédemment décrite dans le paragraphe 5.2.1 a été utilisée pour le décrochage du biofilm. Le spectre d'absorption, reproduit par la figure 5.5, fait apparaître les deux bandes caractéristiques d'absorbance à 510 et 550 nm. Une concentration en H₂O₂ d'environ 3 μmol l⁻¹ est détectée de cette manière dans le volume de solution (30 ml). Rapportée au volume d'un biofilm d'épaisseur approximative de 10 μm, la concentration en H₂O₂ au sein de ce biofilm serait de l'ordre de 3 · 10⁻³ mol l⁻¹. C'est un résultat approximatif.

Quelle que soit la nature du support utilisé pour le développement du biofilm (verre, quartz ou acier inoxydable), la concentration en peroxyde est donc du même ordre de grandeur.

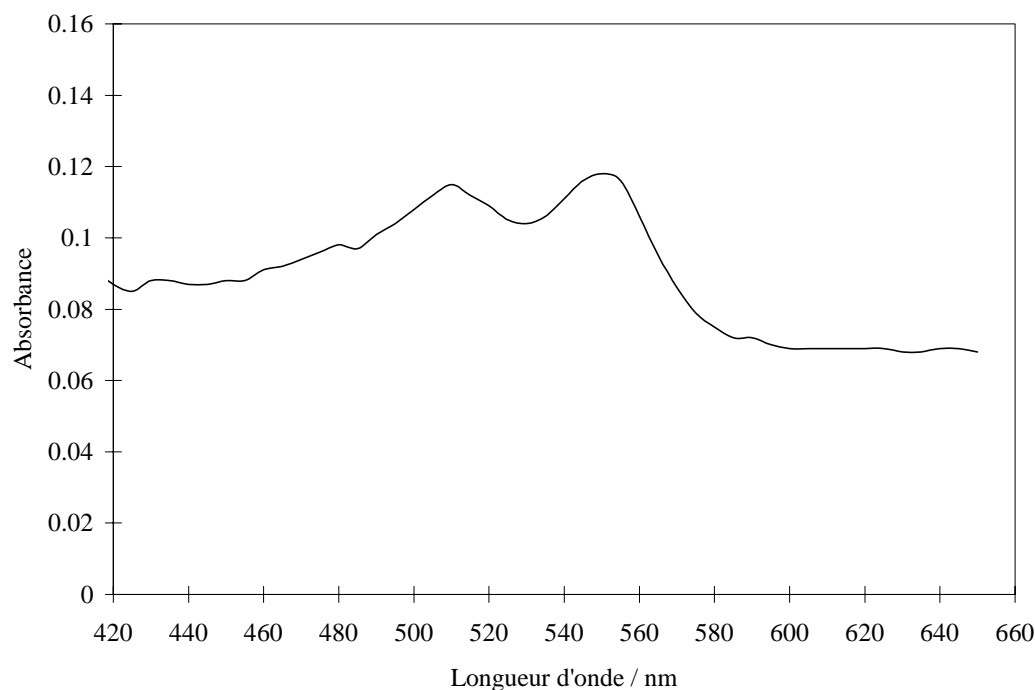


Figure 5.5 : Spectres d'absorption d'un biofilm collecté sur une plaque en acier inoxydable (25 cm², 2 mois d'immersion) selon la méthode c, en présence de DPD et de POD

5.3. Détection *in-situ* de H₂O₂ par voltammétrie à une micro-électrode (ME) de platine

Les méthodes précédentes ont permis d'approximer la quantité de peroxyde d'hydrogène produit dans des biofilms, mais elle ne permettent pas de faire une détection précise. C'est pourquoi, des micro-électrodes à bandes de platine ont été conçues pour permettre une détection *in-situ* de H₂O₂ par voltampérométrie à balayage linéaire (§ 2.3.2). La technique repose sur l'oxydation de H₂O₂ à l'électrode de platine.

Dans un premier temps, nous avons souhaité mesurer la concentration de peroxyde d'hydrogène au sein des solutions dans lesquelles a été dispersé le biofilm. La micro-électrode à trois bandes de platine a été utilisée à cette fin (§ 2.3.2). Rappelons que ce dispositif à 3 électrodes constitue une cellule électrochimique : la bande de platine centrale joue le rôle d'électrode de travail et les bandes externes celui de contre-électrode. L'électrode de référence est reliée à la cellule par l'intermédiaire d'un capillaire. Ce dispositif offre l'avantage de pouvoir

réaliser des mesures sur de faibles volumes de solution (0,5 ml). Ce point est important puisque cela nous a permis de réduire le volume d'eau lors de la récupération du biofilm formé sur les électrodes.

Nous avons tout d'abord réalisé l'étalonnage de la cellule avec des solutions de H_2O_2 dans l'eau de mer (1 ml). Lorsqu'un balayage en potentiels est imposé à l'électrode de travail, de 0 à 1,1 V à la vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} , des vagues d'oxydation bien définies, caractérisées par un potentiel de demi vague d'environ 0,4 V, sont observées (Figure 5.6a). Une droite d'étalonnage a été tracée en portant les courants limites de diffusion ($E = 0,75 \text{ V}$) en fonction de la concentration en H_2O_2 (Figure 5.6b).

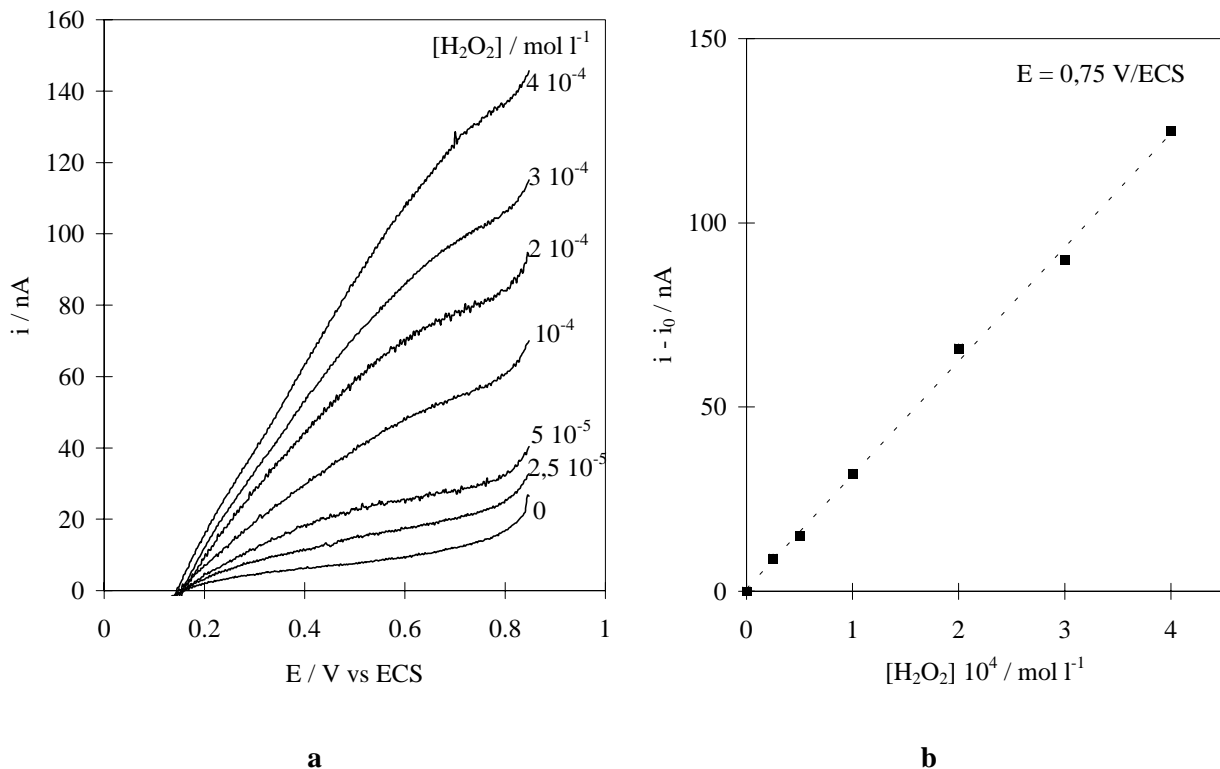


Figure 5.6: Oxydation de H_2O_2 sur une ME à 3 bandes de platine ($7,5\mu\text{m}$) en eau de mer naturelle pour différentes concentrations en H_2O_2 .

a : voltammogrammes, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, **b :** $i = f([\text{H}_2\text{O}_2])$

Cette cellule est donc adaptée à la détection de H_2O_2 à condition que la concentration soit supérieure à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. En dessous, la mesure manque de précision.

Pour la récupération du biofilm formé sur des surfaces d'acier inoxydable, nous avons testé plusieurs techniques. Le grattage de la surface par des grattoirs stériles a été inefficace. Nous avons alors utilisé les ultrasons pour décrocher le biofilm.

Lors des premiers essais, le biofilm obtenu après 30 jours de contact a été décroché de la plaque d'acier inoxydable de 25 cm², en plaçant celle-ci dans un b cher contenant 25 ml d'eau de mer. L'ensemble a été placé dans la cuve à ultrasons pendant 20 minutes, puis à nouveau 20 minutes après avoir retourné la plaque. Le substrat ainsi collecté a été déposé dans la cellule électrochimique, mais les résultats n'ont pas été concluants, car la concentration de H₂O₂ est probablement inférieure au seuil de détection de l'électrode. Le coefficient de dilution était vraisemblablement trop grand. Nous avons alors réduit ce coefficient de dilution en réduisant le volume d'eau de mer à 1 ml, et en recueillant le biofilm déposé pendant 40 jours sur 7 disques de 0,5 cm² (3,5 cm²). Le voltammogramme enregistré est présenté sur la figure 5.7.

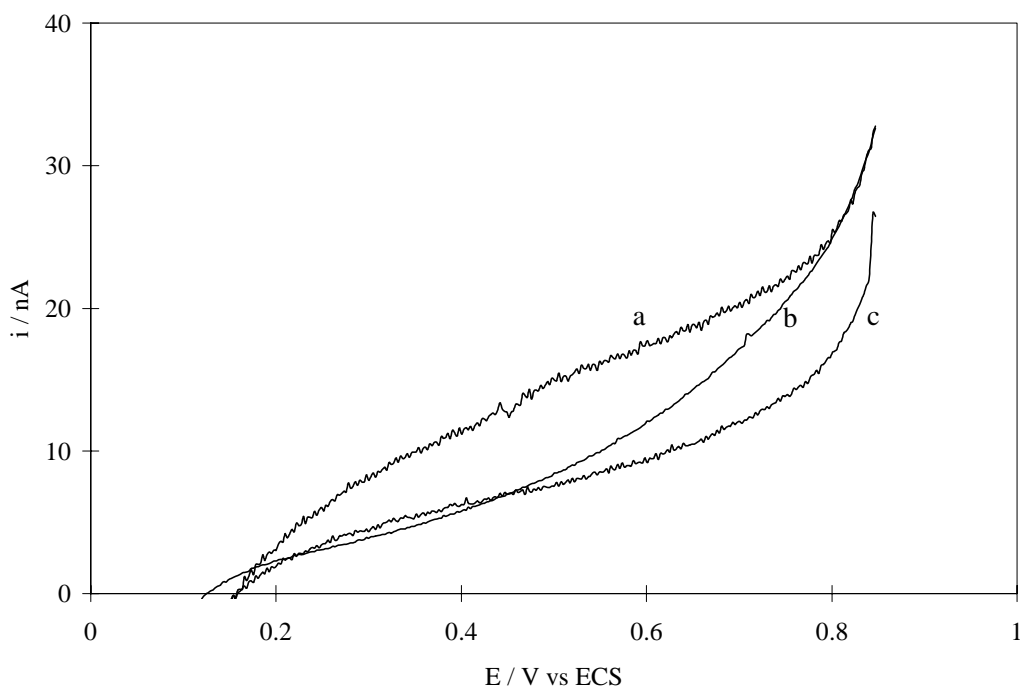


Figure 5.7 : Courants d'oxydation à une ME à bande de platine (7,5  m) :

- (a) solution de H₂O₂ 2,5 10⁻⁵ mol l⁻¹ en eau de mer ;
 - (b) biofilm collecté sur une surface d'acier inoxydable (3,5 cm²) après 40 jours en eau de mer naturelle circulante ;
 - (c) courant résiduel
- $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Comme nous pouvons le constater, le voltammogramme obtenu ne permet pas de conclure à la présence de H₂O₂. Nous nous sommes alors orientés vers une détection électrochimique *in-situ* du peroxyde d'hydrogène.

Une micro-électrode à une bande de platine (épaisseur 7,5 μm) immobilisée entre deux lames de verre et enrobée dans de la résine époxy a été utilisée (§ 2.3.2). Le principe de cette détection *in situ* est le suivant : la ME est immergée en eau de mer naturelle circulante de façon à permettre le développement du biofilm. Après vieillissement en eau de mer naturelle, un balayage voltampérométrique est réalisé directement sur la ME dans la gamme de potentiel où s'effectue l'oxydation de H_2O_2 . Précisons que les biofilms marins contiennent entre 90 et 95 % d'eau⁸⁰ et qu'il est donc tout à fait légitime de penser que le coefficient de diffusion des molécules est le même dans le biofilm et dans l'eau de mer⁵⁷.

Avant d'aborder l'expérience importante, c'est à dire le développement du biofilm sur la ME et le dosage de H_2O_2 au sein de ce dernier, il était nécessaire de vérifier le bon fonctionnement de la ME et de l'étalonner. A cet effet, nous avons tracé des voltammogrammes à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène en solution dans l'eau de mer. La figure 5.8a représente les vagues d'oxydation de H_2O_2 sur la ME à 1 bande de platine ; le potentiel de demi vague est de -0,6 V. Aux vitesses de balayage utilisées, le régime de diffusion est cylindrique et l'on observe des courants stationnaires. Les variations du courant limite d'oxydation en fonction de la concentration en H_2O_2 sont reportées sur la figure 5.8b. Une droite est ainsi obtenue, ce qui permet d'attester du bon fonctionnement de la micro-électrode.

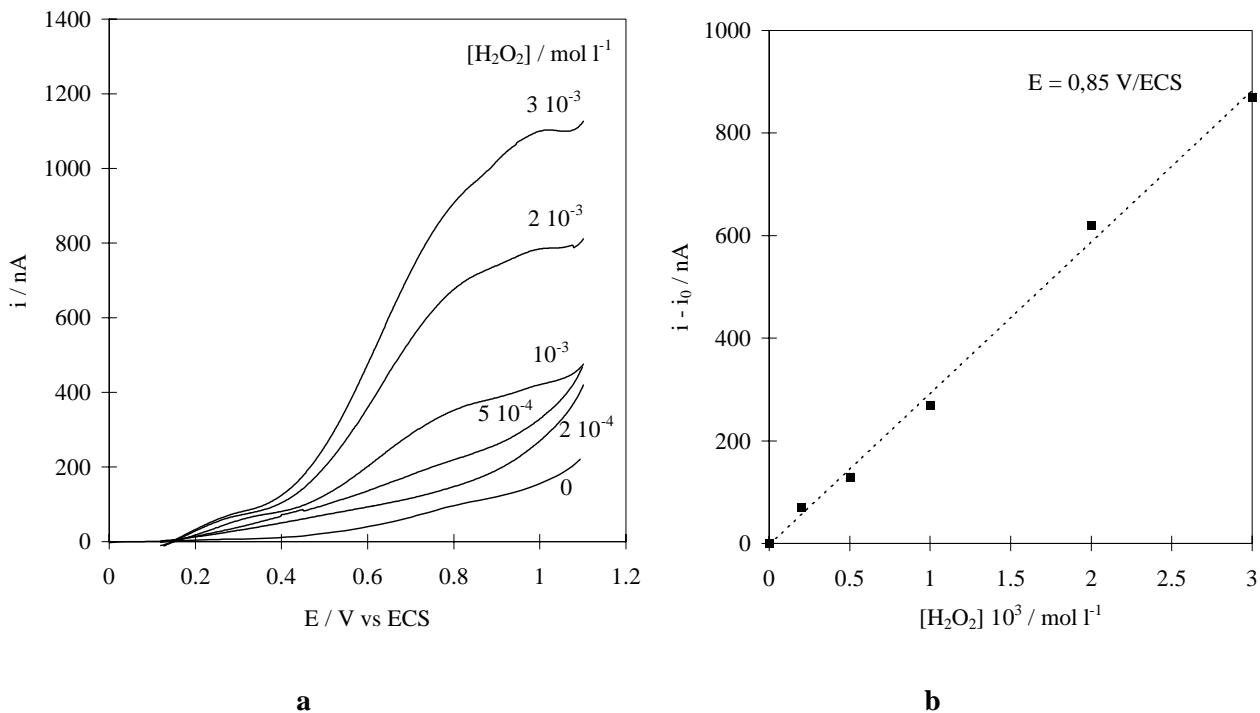


Figure 5.8 : Oxydation de H_2O_2 sur une ME à bande de platine (7,5 μm) en eau de mer naturelle pour différentes concentrations en H_2O_2 .

a : voltammogrammes, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, **b** : $i = f([\text{H}_2\text{O}_2])$

La microélectrode a été immergée en milieu naturel circulant (2 l min^{-1}). Au bout de 20 jours, cette électrode a été introduite dans la cellule de mesure contenant de l'eau de mer. Nous avons veillé à ne pas assécher la surface, ni la toucher pendant le transfert vers la cellule électrochimique. Le voltammogramme enregistré à cette micro-électrode de platine couverte d'un biofilm est présenté sur la figure 5.9 ; sur cette même figure, nous avons superposé la courbe de polarisation obtenue après polissage de cette électrode vieillie en eau de mer et celle enregistrée sur la surface polie, avant son immersion en eau de mer naturelle. On remarque, tout d'abord, que le contact prolongé avec l'eau de mer modifie le comportement de la ME ; ceci résulte probablement d'une adsorption d'eau par la résine utilisée pour le collage. On observe effectivement que le courant résiduel décroît lorsque l'électrode a séché. La superposition de ces voltammogrammes permet de distinguer une vague d'oxydation dans la gamme de potentiels où se produit l'oxydation de H_2O_2 . Par soustraction du courant résiduel i_0 (Figure 5.10), on obtient une vague d'oxydation bien définie ($E_{1/2} = 0,6 \text{ V}$) et tout à fait comparable aux vagues d'oxydation de H_2O_2 en solution.

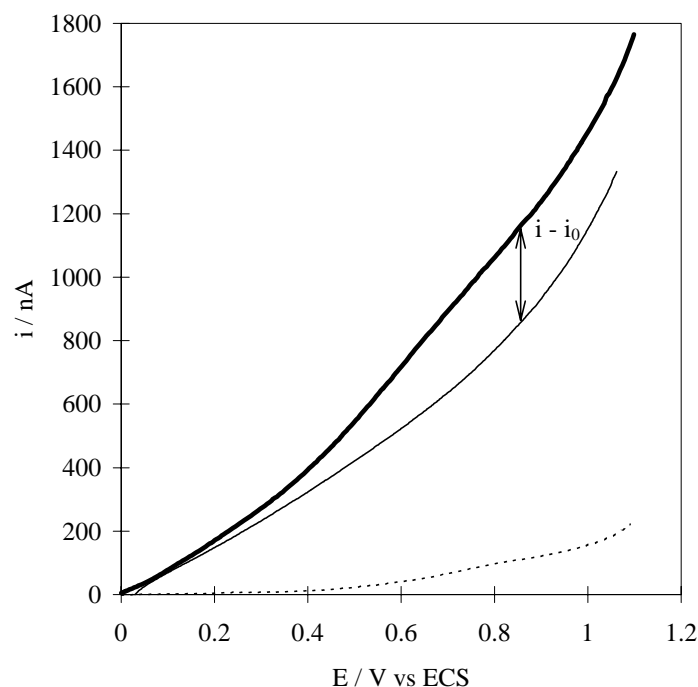


Figure 5.9 : Voltammogramme à une ME à bande de platine ($7,5 \mu\text{m}$) après 20 jours en eau de mer naturelle circulante. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

- surface immergée 20 jours en eau de mer naturelle
- surface polie après le balayage précédent
-

surface polie avant immersion

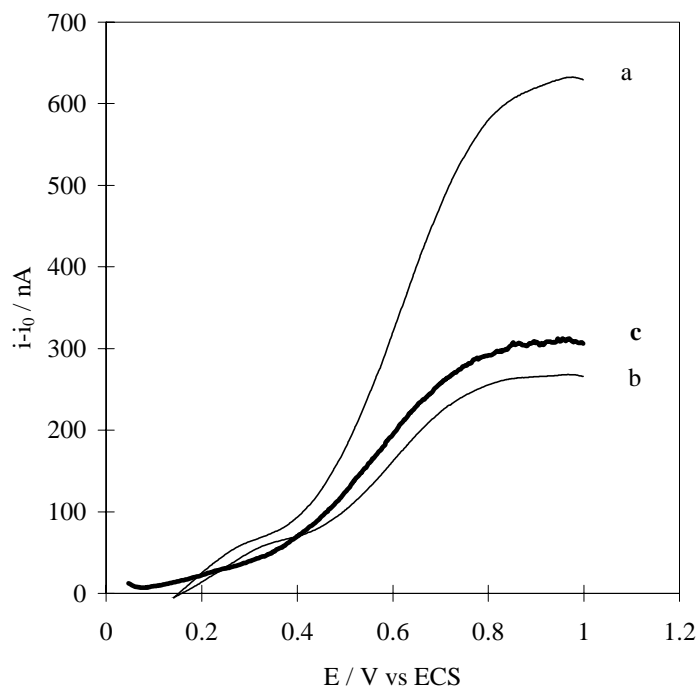


Figure 5.10 : Courants d'oxydation $i-i_0$ à une ME à bande de platine ($7,5\mu\text{m}$) pour :

- l'oxydation de H_2O_2 : (a) $2 \cdot 10^{-3}$ (b) $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en eau de mer ;
- (c) après 20 jours en eau de mer naturelle circulante.

$$v = 2 \text{ mV s}^{-1}.$$

D'après la droite d'étalonnage tracée avant recouvrement de l'électrode par le biofilm (figure 5.8b), la concentration en H_2O_2 détectée est de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Il convient néanmoins de noter que nous faisons l'hypothèse que le processus de diffusion au sein du biofilm est identique à celui qui existe en solution. Cette expérience a été reproduite et les résultats des deux essais sont identiques. On remarque que la concentration de H_2O_2 ainsi détectée est comparable aux valeurs déterminées par la méthode enzymatique (§ 5.2).

La concentration de H_2O_2 mesurée est très élevée. Le peroxyde d'hydrogène présent dans le biofilm ne peut provenir que de la réduction de l'oxygène ; cependant, en aucun cas, l'oxygène dissous dans l'eau de mer en circulation ne peut être la seule source de H_2O_2 car sa concentration en équilibre avec l'atmosphère est de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Cette observation implique qu'il existe une autre source assurant la production de l'oxygène. La photosynthèse est très probablement à l'origine de cette production d'oxygène puisque nous avons mis en évidence la présence de microalgues sur des surfaces immergées 1 mois (§ 4.1.1.3). Cependant, pour expliquer un tel niveau de concentration de H_2O_2 dans la couche de diffusion, il est également possible d'envisager l'hypothèse d'un stockage du peroxyde d'hydrogène à la surface de l'électrode. Il existe effectivement dans le milieu marin des organismes capables de stocker les formes réduites

de O₂ comme l'a montré Oda⁹⁵. Au cours de ce travail, nous n'avons pas orienté notre travail vers l'identification de ces organismes, mais, il serait nécessaire de s'y intéresser.

5.4. Conclusion

Les différentes méthodes de détection employées confirment la présence de peroxyde d'hydrogène dans des biofilms formés sur des surfaces de verre et d'acier inoxydable, après un séjour prolongé dans l'eau de mer naturelle. Des précisions ont été apportées sur les niveaux de concentration de peroxyde d'hydrogène produit par des biofilms marins : après 1 mois d'immersion en milieu naturel, la concentration en peroxyde d'hydrogène est de l'ordre de 10⁻³ M dans le biofilm. Cette concentration élevée en H₂O₂ ne peut pas provenir de la seule réduction de l'oxygène dissous dans l'eau de mer ; il a été mentionné que des organismes marins tels que des phytoplanctons^{94,95} ou des bactéries^{97,195} sont capables de produire de telles espèces par réduction de O₂ : la présence de micro-algues sur les surfaces recouvertes de biofilm conforte cette hypothèse. Le peroxyde d'hydrogène, produit par certaines espèces, peut être toléré par d'autres jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1,5 10⁻² mol l⁻¹¹⁹⁶.

La quantité de peroxyde d'hydrogène détectée dans les biofilms est suffisante pour provoquer des transformations des oxydes de surface, responsables alors de l'augmentation du potentiel d'abandon et de l'accélération de la cinétique de réduction de O₂.

L'évolution des aciers inoxydables en milieu naturel résulte donc d'une transformation des caractéristiques des films d'oxydes et non pas d'une catalyse enzymatique comme l'ont proposée Scotto et al.^{128,163}.

Conclusion Générale

L'évolution d'un acier inoxydable immergé en milieu marin est régie non seulement par des interactions chimiques de l'eau de mer, mais également par des facteurs biologiques liés à la présence d'un biofilm. La résistance de l'alliage à la corrosion est donc affectée par les propriétés du biofilm. Les nombreuses interrogations et controverses résultant des efforts déployés pour comprendre les interactions métal-biofilm, nous ont conduits à étudier le comportement des aciers inoxydables immergés dans l'eau de mer, en utilisant des outils analytiques appropriés. L'objectif principal de ce travail était donc d'expliquer l'augmentation du potentiel d'abandon des aciers inoxydables en analysant les processus cathodiques de réduction de l'oxygène, moteur de la corrosion en eau de mer, à la lumière des caractéristiques des films d'oxydes et du biofilm.

La démarche initiale était d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène en fonction de différents traitements de surface de l'alliage (polissage mécanique, traitement électrochimique cathodique et de passivation, traitements chimiques par HF-HNO₃ et par le peroxyde d'hydrogène), en caractérisant les couches d'oxydes (composition, structure et épaisseur). Cela nous a permis de montrer que la réactivité de la surface à l'égard de la réduction de O₂ est d'autant plus importante que la couche superficielle est appauvrie en chrome et donc riche en fer, notamment au degré d'oxydation 0 ou +2 : cela caractérise les surfaces préréduites et polies, qui catalysent la réduction de O₂ respectivement selon un mécanisme global à 4 et 3 électrons, limitée par le transport de matière dans la solution. Ces surfaces sont particulièrement sensibles à la corrosion. A l'opposé, les surfaces contenant peu de fer mais enrichies en oxydes et hydroxydes de chrome par le traitement avec le mélange HF/HNO₃, présentent une bonne résistance à la corrosion, puisque la vitesse de réduction de l'oxygène y est très lente. Lorsque les oxydes sont stratifiés (surfaces passivées et modifiées par le peroxyde), les processus de réduction sont plus complexes car ils font intervenir la réduction simultanée de O₂, à 2 électrons, et celle des oxydes ferriques. Cette première étude a donc souligné l'importance des caractéristiques des oxydes sur la réduction de l'oxygène.

La modification de l'état de surface des aciers inoxydables au contact de l'eau de mer naturelle étant évidente, l'étape suivante a eu pour objectif de comparer la transformation des films d'oxydes, la variation du potentiel d'abandon et l'évolution des processus de réduction de l'oxygène. De manière à analyser sans ambiguïté l'effet du biofilm, les expériences ont été menées en eau de mer artificielle dépourvue de micro-organismes marins, et en eau de mer naturelle. L'étude comparative a permis de dissocier l'effet dû à la composition chimique du milieu, des conséquences de l'activité métabolique des micro-organismes peuplant le biofilm : l'élévation du potentiel d'abandon est nettement plus importante et les cinétiques de réduction de

O₂ plus rapides à la surface des alliages ayant été au contact de l'eau de mer naturelle, ce qui s'explique par d'importantes transformations des couches d'oxydes (épaississement et stratification). La surface vieillie présente des sites où l'oxygène est réduit selon un processus bi-électronique et d'autres, en échangeant 4 électrons, la réduction étant globalement limitée par la diffusion au travers des oxydes. L'effet du biofilm a des conséquences comparables à une passivation électrochimique et une modification par contact avec le peroxyde d'hydrogène. Ce composé pouvant être produit par certains micro-organismes marins, l'orientation de nos travaux a été de développer une technique de mesure, *in-situ*, du peroxyde d'hydrogène dans le biofilm. Ainsi, on a constaté que l'activité métabolique des micro-organismes vivant dans le biofilm assurait la production d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène, de l'ordre de 10⁻³ mol l⁻¹. Cette concentration est suffisante pour occasionner les modifications remarquables des oxydes de surface, ce qui serait à l'origine de l'élévation du potentiel d'abandon et de l'augmentation de la cinétique de réduction de O₂.

Cette étude montre combien la corrosion est un phénomène complexe. Les évolutions simultanées des différents paramètres ne sont pas indépendantes : les oxydes de surface évoluent et influent sur le mécanisme de réduction de O₂. Quoiqu'il en soit, nous avons apporté des précisions importantes sur le comportement des aciers inoxydables en eau de mer naturelle ; cependant, quelques points restent à éclaircir.

Il serait important d'élucider l'effet de la nature des oxydes et de leur structure sur la diffusion de l'oxygène au travers des films de surface. On peut également se poser des questions sur le rôle de ces oxydes lors de la réduction de O₂ : certains constituants, le fer II ou le nickel par exemple, ont-ils des propriétés catalytiques ? Où se réduit l'oxygène ? Ce dernier point nécessiterait de connaître les propriétés de conduction électronique dans les oxydes qui composent les films à la surface des aciers inoxydables.

L'identification des micro-organismes synthétisant le peroxyde d'hydrogène pourrait être une suite intéressante à ce travail. Le niveau élevé de H₂O₂ au sein du biofilm conduit à s'interroger sur la source de l'oxygène réduit ; outre les molécules de O₂ provenant de la solution par diffusion, y a-t-il génération d'oxygène par les micro-algues ?

Références

1. *Circuits eau de mer, traitements et matériaux*; Editions Technip: Paris, France, 1993.
2. Lacombe P.; Baroux B.; Béranger G. *Les aciers inoxydables*; Les éditions de physique: Les Ulis, France, 1990.
3. Pourbaix M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*; Gautiers-Villars: Paris, France, 1963.
4. Uhlig H. H. *Corrosion Science* **1979**, *19*, 777.
5. Okamoto G. *Corrosion Science* **1973**, *13*, 471.
6. Baroux B.; Béranger G.; Lemaitre C. *Passivité et Rupture de la Passivité des Aciers Inoxydables*; Lacombe P., Baroux B. and Béranger G., Ed.; Les éditions de physique: Les Ulis, France, 1990, pp 161.
7. Courty C.; Mathieu H.J.; Landolt D. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1623.
8. Jin S.; Atrens A. *Appl. Phys. A.* **1990**, *50*, 287.
9. Schmuki P.; Virtanen S.; Isaacs H. S.; Ryan M. P.; Davenport A. J.; Böhni H.; Stenberg, T. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 791.
10. McDougall B.; Graham M. J. *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*; P. Marcus and J. Oudar, Ed.; Marcel Decker Inc.: New York, 1995, pp 143.
11. Clayton C. R.; Olefjord I. *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*; P. Marcus and J. Oudar, Ed.; Marcel Decker Inc.: New York, 1995, pp 173.
12. Yang W.P.; Costa D.; Marcus P. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 111.
13. Saddough Vanini; Chikhi R.; Marcus P. *UK Corrosion and Eurocorr 94*: Bournemouth, UK, 1994; Vol. 1, pp 169.
14. DeVito E.; Marcus P. *Surf. Interf. Anal.* **1992**, *19*, 403.
15. Costa D.; Yang W. P.; Marcus P. *Ecasia 95 : European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*; H. J. Mathieu, B. Reihl and D. Briggs, Ed.: Congress Center, Montreux, Suisse, 1995, pp 143.
16. Ramasubramanian N.; Preocanin N.; Davidson R. D. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 793.
17. Olefjord I.; Elfstrom B.O. *Corrosion* **1982**, *38*, 46.
18. Kirchheim R.; Heine B.; Fischmeister H.; Hofmann S.; Knotte H.; Stolz U. *Corrosion Science* **1989**, *29*, 899.
19. Olefjord I.; Brox B.; Jelvestam U. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2854.
20. Montemor M. F.; Simões A. M. P.; Ferreira M. G. S.; Da Cunha Belo M. *Corrosion Science* **1999**, *41*, 17.
21. Di Paola A. *Corrosion Science* **1990**, *381*, 739.

22. Maurice V.; Yang W. P.; Marcus P. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 909.
23. Landolt D. *Surface and Interface Analysis* **1990**, *15*, 395.
24. Thierry D.; Persson D.; Leygraf C.; Delichère D.; Joiret S.; Pallotta C.; Hugot-Le Goff J. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 305.
25. Yang W.P.; Costa D.; Marcus P. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2669.
26. Mitrovic-Scepanovic V.; MacDougall B.; Graham M.J. *Corrosion Science* **1987**, *27*, 239.
27. Schneider A.; Kuron D.; Hofmann S.; Kirchheim R. *Corrosion Science* **1990**, *31*, 191.
28. Strehblow H.H. *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*; P. Marcus and J. Oudar, Ed.; Marcel Decker Inc: New York, 1995, pp 201.
29. Boudin S. *Thèse de l'Université de Paris 6*: Paris, 1994.
30. Castle J.E.; Qiu J.H. *Corrosion Science* **1989**, *29*, 591.
31. Maurice V.; Yang W. P.; Marcus P. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3016.
32. De Cristofaro N.; Piantani M.; Zacchetti N. *Corrosion Science* **1997**, *39*, 2181.
33. König U.; Schultze J. W. *Werkstoffe und Korrosion* **1988**, *39*, 595.
34. Hakiki N.E.; Boudin S.; Rondot B.; Cunha Belo M. *Corrosion Science* **1995**, *37*, 1809.
35. Da Cunha Belo M.; Rondot B.; Compère C.; Montemor M. F.; Simoes A.M.P.; Ferreira M.G.S. *Corrosion Science* **1998**, *40*, 481.
36. Aminot A.; Chaussepied M *Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin*; CNEXO: Brest, France, 1983.
37. Yeager E. *Journal of Molecular Catalysis* **1986**, *38*, 5.
38. Gojkovic S. Lj.; Zecevic S. K.; Drazic, D. M. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 975.
39. Vago E. R.; Calvo E. J.; Stratmann M. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1655.
40. Stratmann M.; Müller J. *Corrosion Science* **1994**, *36*, 327.
41. Delahay P. *J. Electrochem. Soc.* **1950**, *97*, 50.
42. Jovancicevic V.; Bockris J. O'M. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1797.
43. Tarasevic M.R. *Bioelectrocatalysis in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Srinivasan S., Chizmadzhev Y.A., Bockris, J. O. M. and Yeager E., Ed.; Plenum Press: New York, 1985; Vol. 4, pp 231.
44. Zecevic S.; Drazic D. M.; Gojkovic S.Lj. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *265*, 179.
45. Gojkovic S. Lj.; Zecevic S. K.; Drazic D. M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *399*, 127.
46. MacLendon G.; Hake R. *Chemical Rev* **1992**, *92*, 481.
47. Wroblowa H. S.; Qaderi S. B. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *279*, 231.
48. Zecevic S.; Drazic D. M.; Gojkovic S.Lj. *Corrosion Science* **1991**, *32*, 563.
49. Vago E. R.; Calvo E. J. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *388*, 161.

50. Calvo E. J.; Schiffrin D. J. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 171.
51. Zecevic S.; Drazic D. M.; Gojkovic S.Lj. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 5.
52. Calvo E. J.; Schiffrin D. J. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *163*, 257.
53. Babic R.; Metikos-Hukovic M. *Journal of Applied Chemistry* **1993**, *23*, 352.
54. Gojkovic S. Lj; Zecevic S.K.; Obradovic M.D.; Drazic D.M. *Corrosion Science* **1998**, *40*, 849.
55. Okuyama M.; Haruyama S. *Corrosion Science* **1990**, *31*, 521.
56. Muralidharan S.; Ravi R.; Rajagopal R.; Palaniswamy N.; Balakrishnan K *Key Engineering Materials 10th ICMC*, 1988; Vol. 20-29, pp 543.
57. L'Hostis E. *Thèse de l'Université de Paris 6*: Paris, 1996.
58. Benzoudid-Rollet N. *Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale*; UBO: Brest, 1993.
59. Characklis W.G.; Marshall K.C.; McFeters G.A. "*The Microbial Cell*", *Biofilms*; Characklis W.G. and Marshall K.C., Ed.; John Wiley and sons: New York, 1990, pp 131.
60. Characklis W.G.; Marshall K.C. *Biofilms*; John Wiley and Sons: New York, 1990.
61. Costerton J.W. *International Journal of Antimicrobial Agents* **1999**, *11*, 217.
62. Loeb G.I.; Neihof R.A. *J. Mar. Res.* **1977**, *35*, 283.
63. Bellon-Fontaine M-N.; Bertrand P.; Costa D.; Compère C.; Guezennec J. ; Marcus P.; Pradier C-M.; Rondot B.; Walls M.G. *Ecasia, the 12th Forum for Applied Biotechnology*: Brugge, Belgique, 1998.
64. Marshall K.C.; Stout R.; Mitchell R. *J. Gen. Microbial.* **1971**, *68*, 337.
65. Powell M.S.; Slater N.H.K. *Biotech. Bioeng.* **1983**, *25*.
66. McEldowney S.; Fletcher M. *Appl. Environ. Microbiol.* **1986**, *52*, 460.
67. Applegate L.E.; Erkenbrecher C.W. *Desalination* **1987**, *65*, 331.
68. Little B.; Wagner P.; Maki J.S.; Walsch M.; Mitchell R. *J. Adhesion* **1986**, *20*, 187.
69. Geesey G. G.; Gillis R. J.; Avci R.; Daly D.; Hamilton M.; Shope P.; Harkin G. *Corrosion Science* **1996**, *38*, 73.
70. Stoodley P.; Dodds I.; Boyle J.D.; Lappin-Scott H.M. *J. of Appl. Microbiol. Symposium Supplement* **1999**, *85*, 19S.
71. Lewandowski Z.; Walser G. *Environmental Engineering*; EE div / ASCE: Reno, NV, 1991.
72. Characklis W.G. "*Microbial Fouling and Microbial Biofouling Control*", *Biofilms*; Characklis W.G. and Marshall K.C., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1990, pp 523.

73. Costerton J.W. "*Structure of Biofilms*", *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*; Geesey G.G., Lewandowski Z. and Flemming H.C., Ed.; Lewis publishers: Chelsea, MI, 1994, pp 1.
74. De Beer D.; Stoodley P. *Wat. Sci. Tech.* **1995**, 32, 11.
75. Lawrence J.R.; Korber D.R.; Hoyle B.D.; Costerton J.W.; Caldwell D.E. *J. Bacteriol.* **1991**, 173, 6558.
76. De Beer D.; Stoodley P.; Roe F.; Lewandowski Z. *Biotechnology and Bioengineering* **1994**, 43, 1131.
77. Dickinson W.; Lewandowski Z.; Geer R. D. *Corrosion* **1996**, 52, 910.
78. Costerton D.E.; Lewandowski Z.; Caldwell D.E.; Korber D.; Lappin-Scott H.M. *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, 45, 711.
79. Chandrasekaran P.; Dexter S. C. *Corrosion 94*; NACE: Houston Texas, 1994, Paper N°276.
80. Christensen B.E.; Characklis W.G. "*Physical and Chemical Properties of Biofilms*" *Biofilms*; Characklis W.G. and Marshall K.C., Ed.; John Wiley and sons: New York, 1990, pp 93.
81. Bhosle N.B.; Sawant S.S.; Garg A.; Wagh A.B. *Botanica Marina* **1995**, 38, 103.
82. Fera P. *Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale*; UBO: Brest, 1985.
83. Motoda S.; Suzuki Y.; Shinohara T.; Tsujikawa S. *Corrosion Science* **1990**, 31, 515.
84. Cooksey K.E. "*Extracellular Polymers in Biofilms*", *Biofilms, Science and Technology*; Melo L.F., Bott T.R., Fletcher M. and Capdeville B., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. 223, pp 137.
85. Little B.; Ray R.; Wagner P.; Lewandowski Z.; Lee W. C.; Characklis W. G.; Mansfeld F. *Biofouling* **1991**, 3, 45.
86. Lewandowski Z.; Lee W. C.; Characklis W. G.; Little B. *Corrosion Science* **1989**, 45, 92.
87. Xu K.; Dexter S. C.; Luther G.W. *Corrosion* **1998**, 54, 814.
88. Bishop P.L.; Yu T. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 39, 179.
89. Videla H. A. *Manual of Biocorrosion*; Lewis / CRC: Boca Raton, Florida, 1996.
90. Caldwell D.E.; Korber D.R.; Lawrence J.R. *Adv. Microb. Ecol.* **1992**, 12, 1.
91. Little B.; Ray R.; Wagner P.; Lewandowski Z.; Lee W. C.; Characklis W. G.; Mansfeld F. *Corrosion 90*; NACE, 1990, Paper N°150.
92. Chandrasekaran P.; Dexter S. C. *Corrosion 93*; NACE: Houston, Texas, 1993, Paper N°493.

93. Dickinson W.; Lewandowski Z. *Corrosion* 95; NACE: Houston, Texas, 1995, Paper N°223.
94. Kawano I.; Oda T.; Ishimatsu A.; Muramatsu T. *Marine Biology* **1996**, 126, 765.
95. Oda T.; Nakamura A.; Shikayama M.; Kawano I.; Ishimatsu A.; Muramatsu T. *Biosci. Biotech. Biochem.* **1997**, 61, 1658.
96. Palenik B.; Morel F.M.M. *Appl. and Environ. Microbiology* **1991**, 57, 2440.
97. Denis M.; Arnaud S.; Malatesta F. *FEBS Letters* **1989**, 247, 475.
98. Kaplan D.; Christiaen D.; Arad S. M. "Binding of Metals by Algal Polysaccharides" *Algal Biotechnology*; T. Stadler, J. Mollion, M.C. Verdus, Y. Karamanos, H. Morvan and Christiaen D., Ed.; Elsevier Applied Science, 1988, pp 179.
99. Manzini G.; Ceesaro A.; Delbin F.; Paoletti S.; Reisenhofer W. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1984**, 12, 443.
100. Guezennec J. *Matériaux et Techniques* **1990**, 3.
101. Mittleman M.W.; Geesey G.G. *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, 49.
102. Xia F.; Beyenal H.; Lewandowski Z. *Wat. res.* **1998**, 32, 3631.
103. Beyenal H.; Tanyolac A.; Lewandowski Z. *Wat. Sci. Tech.* **1998**, 38, 171.
104. Lewandowski Z.; G., W.; Characklis W. G. *Biotechnology and Bioengineering* **1991**, 38, 877.
105. Tomlinson T.G.; Snaddon D.H.M. *Int. J. Air Wat. Poll.* **1966**, 10, 865.
106. Siegrist H.; Gujer W. *Water Res.* **1985**, 19, 1369.
107. Mattila K.; Carpen L.; Hakkarainen T.; Salkinoja-Salonen M.S. *Int. Biodeter. and Biodegrad.* **1997**, 40, 1.
108. Herbert-Guillou D.; Tribollet B.; Festy D.; Kiéné L. *Electrochimica Acta, à paraître.*
109. Rogers T.H. *Marine Corrosion*; George Newnes limited: London, G.B., 1968.
110. Dabosi F. *The First Stainless Steel Congress in Thailand*; Thainox Steel Limited: Bangkok, Thaïlande, 1997, pp 29.
111. Steinsmo U.; Rogne T.; Drugli J. *Corrosion* **1997**, 53, 955.
112. Ijsseling F.P. *General Guidelines for Corrosion Testing of Materials for Marine Applications*; EFC, The Insitute of Materials, 1989; Vol. 3, pp 1.
113. Shibata T.; Takeyma T. *Corrosion* **1977**, 33, 243.
114. Shibata T.; Zhu Y. *Corrosion Science* **1994**, 36, 153.
115. Baroux B. *Corrosion Science* **1988**, 28, 969.
116. Baroux B. *The first Stainless Steel Congress in Thailand*; Thainox Steel Limited: Bangkok, Thaïlande, 1997, pp 219.

117. Compère C.; Jaffré P.; Festy D. *Corrosion* **1996**, 52, 496.
118. Mollica A.; Trevis A.; Traverso E.; Ventura G.; De Carolis G.; Dellepiane R. *Corrosion* **1988**, 44, 194.
119. Dexter S.C.; Zhang H.J. *Corrosion'95*; NACE, 1995; Vol. Paper N°285.
120. Kain R.M.; Lee T.S. *Laboratory Corrosion Tests and Standards*; Haynes G.S. and Baboian R., Ed.: Philadelphia, 1985, pp 299.
121. Audouard J.P.; Thierry D.; Féron D.; Compère C.; Scotto V.; Wallen B.; Stigenberg A.; Rogne T. *International Congress "Stainless Steels 96"*: Düsseldorf, Allemagne, 1996.
122. Feugas F.; Magnin J. P.; Cornet A.; Rameau J. J. *J. Phys. III France* **1997**, 7, 631.
123. Videla H.A. *Manual of Biocorrosion*; Lewis / CRC: Boca Raton, Florida, 1996.
124. Scotto V.; Féron D.; Audouard J.P.; Thierry D.; Compère C.; Carrera P.; Rogne T. "Marine Biofilms on Stainless Steels : effects, monitoring and prevention," Final Report MAST II Program - Contract n°MAS2CT920011, 1996.
125. Audouard J.P.; Compère C.; Dowling N.J.E.; Féron D.; Festy D.; Mollica A.; Rogne T.; Scotto V.; Taxen K.; Thierry D. *International Conference on Microbially Influenced Corrosion*: New Orleans, Louisiana, 1995, pp 3/1.
126. Mollica A.; Trevis A. *The 4th International Congress on Marine Corrosion and Fouling*: Juans-les-Pins, Antibes, France, 1976, pp 351.
127. Mollica A.; Trevis A.; Traverso E.; Ventura G.; Scotto V.; Alabiso G.; Marcenaro G.; Montini V.; De Carolis G.; Dellepiane R. *The 6th Int. Congr. Marine Corrosion and Fouling*: Athène, Grèce, 1984; Vol. Marine Corrosion, pp 269.
128. Scotto V.; Di Cintio R.; Marcenaro G. *Corrosion Science* **1985**, 25, 185.
129. Desestret A. *Matériaux et Techniques* **1986**, 7-8, 317.
130. Johnsen R.; Bardal E. *Corrosion* 86; NACE, 1986, Paper N°227.
131. Holthe R.; Bardal E.; Gartland P.O. *Material Performance* **1989**, 28, 16.
132. Dexter S. C. *Biofouling* **1993**, 7, 97.
133. Al Odwani A.; Al-Tabtabaei M.; Abdel-Nabi A. *Desalination* **1998**, 120, 73.
134. Shams El Din A.M.; Saber T.M.H.; Hammoud A.A. *Desalination* **1996**, 107, 251.
135. Dupont I.; Féron D.; Novel G. *Matériaux et Techniques* **1997**, 11-12, 41.
136. Scotto V.; Mollica A.; Audouard J.P.; Compère C.; Féron D.; Festy D.; Rogne T.; Steinsmo U.; Taxen K.; Thierry D. *Eurocorr'96*: Nice, France, 1996, pp XIV.
137. Shams El Din A. M.; Saber T. M. H.; Hammoud A. A. *Desalination* **1996**, 107, 251.
138. Little B.; Walch M.; Wagner P.; Gerchakov S.M.; Mitchell R. *6th Int. Congr. on Marine Corrosion and Fouling*: Athène, Grèce, 1984; Vol. Marine Biology, pp 511.

139. Alabiso G.; Scotto V.; Mollica A.; Montini U.; Marcenaro G.; Dellepiane R. *Seawater Corrosion of Stainless Steel - Mechanisms and Experiences*; EFC, Ed.: Trondheim, Norvège, 1995.
140. Mansfeld F.; Tsai R.; Shih H.; Little B.; Ray R.; Wagner P. *Corrosion Science* **1992**, *33*, 445.
141. Bardal E.; Drugli J. M.; Gartland P. O. *Corrosion Science* **1993**, *35*, 257.
142. Dexter S.C.; Zhang H-J. *Int. Congr. on Microbially Influenced Corrosion*; N.J. Dowling, M.W. Mittleman and J.C. Danko, Ed.: Knoxville, Tennessee, 1990, pp 8/1.
143. Eashwar M.; Maruthamuthu S.; Sathiyarayanan S.; Balakrishnan K. *Corrosion Science* **1995**, *37*, 1169.
144. Ringas C.; Robinson F.P.A. *Corrosion* **1988**, *44*, 386.
145. Maruthamuthu S.; Eashwar M.; Sebastin Raja S.; Balakrishnan K. *Biofouling* **1993**, *7*, 257.
146. Dupont I. *Thèse de l'Université de Caen*: Caen, 1996.
147. Compère C.; Rondot B.; Walls M.G.; Da Cunha Belo M. *Eurocorr'96*: Nice, France, 1996, pp 14/1.
148. Eashwar M.; Maruthamuthu S.; Palanichamy S.; Balakrishnan K. *Biofouling* **1995**, *8*, 215.
149. Dexter S. C.; Gao G. Y. *Corrosion* **1988**, *44*, 717.
150. Dexter S.C. *Corrosion* **1989**, *45*, 787.
151. Dexter S.C. "Effect of Biofilms on Marine Corrosion on Passive Alloys", *Bioextraction and Biodeterioration of Metals*; Gaylarde C.C. and Videla H.A., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1995, pp 129.
152. Fontana M.G. *Corrosion Engineering*; 3rd ed.; McGraw-Hill Book Co: New York, 1986.
153. Varjonen O. "Report N°589," Technical Research Center of Finland, 1989.
154. Mollica A.; Traverso E.; Thierry D. *Eurocorr'96*; Thierry D., Ed.; EFC, The Institute of Materials: Nice, France, 1996; Vol. 22, pp 51.
155. Salvago G.; Tacconi G.; Fumagalli G. "Review of Effects of Biofilms on the Probability of Localized Corrosion of Stainless Steels in Seawater", *Microbially Influenced Corrosion Testing, ASTM STP 1232*; Jeffery R. K. and Little B., Ed.: Philadelphia, USA, 1994, pp 70.
156. Levich V.G. *Physicochemical Hydrodynamics*; Prentice-Hall Inc.: Englewood Cliffs, 1962.
157. Bard A.J.; Faulkner L.F. *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*; Masson: Paris, 1983.

158. Van den Brink F.; Barendrecht E.; Visscher W. *J. Royal Netherland Chem. Soc.* **1980**, *99*, 253.
159. Eashwar M.; Maruthamuthu S. *Biofouling* **1995**, *8*, 2013.
160. Seeliger W.; Hammett A. *Electrochimica Acta* **1992**, *34*, 763.
161. Dickinson W.H.; Caccavo F.; Lewandowski Z. *Corrosion Science* **1996**, *38*, 1407.
162. Olesen B.H.; Avci R.; Lewandowski Z. *Corrosion* **98**; NACE, 1998, Paper N°275.
163. Scotto V.; Lai M. E. *Corrosion Science* **1998**, *40*, 1007.
164. Isied S.S.; Ogawa M. Y.; Wishart J.F. *Chemical Rev.* **1992**, *92*, 381.
165. Dexter S.C.; Zhang H-J. *11th Int. Corrosion Congress*; Associazione Italiana di Metallurgia: Florence, Italie, 1990; Vol. 4, pp 333.
166. Eashwar M.; Maruthamuthu S.; Sathyanarayanan S.; Balakrishan K. *12th Int. Corrosion Congress*; NACE: Houston, Texas, 1993, pp 3708.
167. Dupont I.; Féron D.; Novel G. *Inter. Biodeter. and Biodegrad.* **1998**, *41*, 13.
168. Salvago G.; Taccani G.; Fumagalli G. *Microbially Influenced Corrosion*; N.J. Dowling, M.W. Mittleman and J.C. Danko, Ed.: Knoxville, Tennessee, 1990, pp 5/1.
169. Compère C.; Jaffré P.; Abiven L. *Seawater Corrosion of Stainless Steels- Mechanisms and Experiences*; EFC, Ed.: Trondheim, Norway, 1995; Vol. 19, pp 85.
170. Costa D.; Marcus P.; Bellon-Fontaine M. N.; Rondot B.; Walls M.; Vidal O.; Lejeune P.; Compère C. *The 192nd Electrochemical Society Meeting - Passivity and its breakdown*: Paris, France, 1997, pp 450.
171. Antoine E. "Station d'essais de sainte Anne du Portzic. Paramètres physico-chimiques et observations biologiques de 1974 à 1979," Ifremer, 1980.
172. Thurman E.M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*; Martinus Nijhoff Junk: Boston, 1985.
173. Steensland O. "Working Party on Marine Corrosion. Comparison of seawater corrosivity," EFC, 1996.
174. Charlot G. *Les méthodes de la Chimie Analytique*; Masson: Paris, 1963.
175. Miry C. *Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale*: Brest, 1996.
176. Bartelt J.E.; Deakin M.R.; Amatore C.; Wightman R.M. *Anal. Chem.* **1996**, *60*, 2167.
177. Amatore C. "Electrochemistry at Ultramicroelectrodes", *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*; Rubinstein I., Ed.: New York, 1995; Vol. 4, pp 131.
178. Hobbie J.E.; Daley R.J.; Jasper S. *Appl. Environ. Ecol.* **1977**, *33*, 1225.
179. Oppenheimer C.H.; Zobell C.E. *J. Mar. Res.* **1952**, *11*, 10.

180. Wagner R.; Ruck W. *Z. Wass. Abwass. Forsch.* **1984**, *17*, 262.
181. Masschelein W. J.; Denis M. D.; Ledent R. *Wat. Sewage Wks* **1977**, *August*, 69.
182. Kieber R. J.; Helz G.R. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2312.
183. Bader H.; Sturzenegger V.; Hoigné J. *Wat. res.* **1988**, *22*, 1109.
184. Gilbert E. *GWF Wass./Abwass* **1981**, *122*, 410.
185. Henriot D. *Les Traitements de Surface des Aciers Inoxydables*; Lacombe P., Baroux B. and Beranger G., Ed.; Les éditions de physique: Les Ulis, France, 1990, pp 853.
186. Fenton H.J. *J. Chem Soc.* **1894**, *65*, 1894.
187. Haber F.; Weiss J. *Proc. Roy. Soc. A* **1934**, *147*, 332.
188. Castle J.E.; Qiu J.H. *Corrosion Science* **1990**, *30*, 429.
189. Bard A.J.; Parsons R.; Jordan J. *IUPAC : Standard Potential in Aqueous Solutions*; Marcel Dekker: New York, 1985.
190. Stratmann M.; Bohnenkamp K.; Engell H.J. *Corrosion Science* **1983**, *23*, 969.
191. Scotto V.; Alabiso G.; Marcenaro G. *Bioelectrochem. and Bioenergetics* **1986**, *16*, 347.
192. Rondot B.; Walls M. G.; Da Cunha Belo M.; Compère C. *Journées d'Electrochimie* Montréal, Canada, 1997, pp C010.
193. Videla H.A.; De Mele M.F.L.; Brankevich G. *Corrosion* **89**; NACE, Ed., 1989, Paper N°291.
194. Hoare J. P. *The Electrochemistry of Oxygen*; John Wiley and Sons: New York, 1968, pp 68.
195. Bertier F. *Letters in Applied Microbiology* **1993**, *16*, 150.
196. Britton L.N. "Feasibility Studies on the use of hydrogen peroxide to enhance degradation of gasoline," Texas Research Institute, American Petroleum Institute, 1985.

Le développement d'un biofilm sur des aciers inoxydables immergés en eau de mer naturelle a des conséquences plus ou moins importantes sur la résistance à la corrosion de ces matériaux. L'objectif de cette étude est d'apporter des précisions sur les mécanismes régissant la corrosion, en particulier la réaction de réduction de l'oxygène dissous. La réaction étant intimement liée à l'état de la surface, la connaissance des caractéristiques des films d'oxydes (composition, structure, épaisseur...) recouvrant les alliages est une information indispensable à la compréhension des mécanismes et de la cinétique de réduction de l'oxygène. La première étape du travail est la corrélation du processus de réduction de l'oxygène avec les caractéristiques du film d'oxydes selon le traitement de la surface de l'acier inoxydable (polissage mécanique, traitement électrochimique de passivation et de réduction, traitement chimique par un mélange d'acides et par le peroxyde d'hydrogène). La seconde étape est de suivre l'évolution des processus de réduction de l'oxygène et des oxydes de surface lors du vieillissement des alliages en eau de mer naturelle et artificielle. L'effet du biofilm se manifeste notamment par une production de peroxyde d'hydrogène suffisante pour induire des modifications des couches d'oxydes et en conséquence l'évolution des processus de réduction de l'oxygène et l'augmentation du potentiel d'abandon.

Des techniques électrochimiques (voltammétrie à l'électrode à disque tournant et à disque-anneau, coulométrie) ont été employées, alliées à une méthode d'analyse de surface par spectroscopie des photoélectrons XPS. La caractérisation du biofilm a nécessité l'utilisation de techniques microscopiques (microscopie électronique à balayage, microscopie à épifluorescence) et microbiologiques (cultures). La détection *in-situ* du peroxyde d'hydrogène au sein d'un biofilm a imposé le développement de micro-électrodes et l'emploi de méthodes enzymatiques permettant de valider les résultats.

Mots clefs : aciers inoxydables, eau de mer, corrosion, réduction de l'oxygène, biofilm, films d'oxydes, peroxyde d'hydrogène

Biofilm development on stainless steels immersed in natural seawater can have prejudicial consequences on the resistance of these materials to corrosion. The goal of the present study was to get more precise information on the corrosion processes, and especially on the oxygen reduction reaction. As the reaction is linked to the stainless steel surface state, the characterisation of the oxides films (composition, structure, thickness...) is essential to understand the mechanisms and the oxygen reduction kinetic. The first aim of the study has been to correlate the oxygen reduction processes with the characteristics of the oxides layer as a function of the alloy surface treatment (mechanical polishing, electrochemical passivation and preréduction, chemical treatment with some acids or with hydrogen peroxide). The second stage has consisted in following the evolution of the oxygen reduction processes and of the characteristics of the oxides layer with the aging of stainless steels in natural and artificial seawaters. One major biofilm effect appears to be the production of hydrogen peroxide at a concentration level which induces modifications of the oxides layers and, consequently, of the evolution of the oxygen reduction kinetics as well as of the open circuit potential.

Electrochemical techniques (voltammetric analysis at rotating disk and ring-disk electrodes, coulometry) combined with a surface analytical method by X-ray photoelectron spectroscopy have been used. The characterisation of the biofilm required the use of microscopy (scanning electronic microscopy, epifluorescence microscopy) and microbiological methods (cultures). The *in-situ* detection of hydrogen peroxide formed inside the biofilm has been performed with a microelectrode and the results were confirmed with enzymatic methods.

Key words : stainless steels, seawater, corrosion, oxygen reduction, biofilm, oxides layer, hydrogen peroxide