



Année: **2018/2019**

Faculté des Sciences  
Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

**Elaboration et caractérisation microstructurale des  
alliages Aluminium-Cobalt**

Option: Sciences des Matériaux

Par

**Ibtissem RAHEB**

Directeur de thèse:	DEBILI Med YacineProf.	Université Badji-Mokhtar Annaba
Président	Gheldane Farid Prof.	Université Badji-Mokhtar Annaba
Examineurs	Khiari Saidi Prof.	Université Chadli Bendjedid El-Tarf
	Belfarhi Brahim MCA.	Université 8 Mai 45 Guelma

## ***DEDICACE***

*Je dédie ce travail*

*A mon Mari*

*A mes Parents*

*A mes adorables fils*

*A ma belle fille*

*A Toute l'Equipe de LM2S,  
en particulier*

*Monsieur le Professeur Med Yacine DEBILI*

## **REMERCIEMENTS**

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à mon Dieu le Miséricordieux qui m'a éclairé le chemin et m'a offert la confiance et le courage pour accomplir ce modeste travail.*

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire LM2S du département de physique (UBMA) sous la direction du Professeur Med Yacine DEBILI.*

*Je tiens à lui mentionner mon profond respect et mes remerciements pour son aide et ses divers conseils fructueux.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance aux membres de Jury:*

*Au Professeur Gheldane **Farid** du département de physique (UBMA) pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance de doctorat en sciences.*

*Je remercie Docteur **Belfarhi Brahim** Maître de conférences au Département de physique de la faculté des sciences de l'université de Guelma d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse de doctorat.*

*Je remercie Monsieur le Professeur **Khiari Saidi** de l'université d'El-Tarf d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse de doctorat.*

*Je tiens à citer tout particulièrement mon conjoint, Kamel, qui tout au long de mes études de magister et de doctorat, m'a toujours soutenue et supportée.*

*En fin, je remercie ma mère pour le soutien qu'elle m'a apporté durant toute la période de réalisation de ce travail.*

## ملخص

العمل البحثي العلمي للأطروحة يهدف دراسة تطور المجهرية والبلورية ثنائية سبائك الألمنيوم والكوبالت (صورة 10، 20، 30، 40، 50 و 60% للقيام بذلك ، تم استخدام مسحوق الألومنيوم والكوبالت (99.999 %) في النسب المحددة وفقا للتركيبات المطلوبة. كانت الكتلة الكلية للعينات المراد تحضيرها بين 8 غم و 10 غم. تم الحصول على الضغط البارد مسحوق مختلطة (آل المشارك) تحت تحميل أحادي المحور من (MPa) 10 للحصول على المنتجات كثيفة نسبيا (60%). تم إجراء التسخين عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين على جميع العينات بعد الضغط البارد. تحليل أنماط الحيود أطياف XRD والملاحظات بواسطة المجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني وحددت SEM المراحل  $Al_xCo_y$  التي شكلت بين عناصر صناعة سبائك الألومنيوم والكوبالت ، وبالتالي تقييم خصائص الكريستال من حدودي وتحديد التحولات في هذه السبائك Al-Co المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الألومنيوم ، الكوبالت ، المركب ، الدمك ، DRX ، المسحوق

## *Résumé*

Le travail de recherche scientifique de la thèse a pour objectif l'étude de l'évolution microstructurale et cristalline d'alliages binaires aluminium-cobalt (Al-10, 20, 30, 40, 50 et 60. %mCo). Pour ce faire, on a utilisé de la poudre d'aluminium et de cobalt (99,999%) dans les proportions définies selon les compositions requises. La masse totale des échantillons à préparer était comprise entre 8 g et 10 g. Le compactage à froid de poudre mélangée (Al-Co) sous une charge uniaxiale de 10 MPa a été effectué pour obtenir un produit relativement dense (60%).

Le chauffage à 500°C pendant 2 heures a été accompli sur tous les échantillons après compactage à froid. Des analyses des specters diffractogrammes DRX, des observations par microscopie optique et microscopie électronique à balayage MEB ont permis d'identifier les phases  $Al_xCo_y$  qui se sont formées entre les éléments d'alliage Al et Co et ainsi évaluer leurs caractéristiques paramétriques cristallines et déterminer les transformations de phase qui se sont produites dans ces alliages Al-Co étudiés.

**Mots clés:** Aluminum, cobalt, composite, compactage, DRX, Microdureté, poudre

## *Abstract*

The aim of the scientific research work of the memory is to study the microstructural and crystalline evolution of aluminum-cobalt binary alloys (Al-10, 20, 30, 40, 50 and 60wt% Co). To do this, aluminum powder and cobalt (99.999%) were used in the proportions defined according to the required compositions.

The total mass of the samples to be prepared was between 8 and 10 g. Cold compaction of mixed powder (Al-Co) under a uniaxial load of 10 MPa was obtained to obtain a relatively dense product (60%). Heating at 500 ° C for 2 hours was performed on all samples after cold compaction. X-ray diffractogram spectra analyzes, optical microscopy observations and SEM scanning electron microscopy have identified the  $Al_xCo_y$  phases that have formed between Al and Co alloy elements and this evaluated their crystalline parametric characteristics and determined transformations in these studied Al-Co alloys.

**Key words:** Aluminum, cobalt, composite, compaction, DRX, microhardness, powder.

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<i>Fig. I-1</i>	<i>Diagramme de phase d'équilibre partiel du côté riche en aluminium.</i>	31
<i>Fig .I-2</i>	<i>Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium.</i>	32
<i>Fig .I-3</i>	<i>Influence des différents éléments d'adition sur :a) la densité, b) le module de Young.</i>	34
<i>Fig .I-4</i>	<i>La nature des paramètres dues à la corrosion.</i>	35
<i>Fig .I-5</i>	<i>Représentation schématique d'une pile de corrosion.</i>	38
<i>Fig .I-6</i>	<i>Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze.</i>	38
<i>Fig .I-7</i>	<i>Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.</i>	39
<i>Fig .I-8</i>	<i>Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.</i>	39
<i>Fig .I-9</i>	<i>Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.</i>	40
<i>Fig .I-10</i>	<i>Corrosion-érosion dans une zone turbulente.</i>	40
<i>Fig. I-11</i>	<i>Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.</i>	41
<i>Fig. I-12</i>	<i>Fissures de CSC.</i>	41
<i>Fig. I-13</i>	<i>Frittage de deux sphères sans densification A et avec densification B.</i>	49
<i>Fig. I-14</i>	<i>Différents mouvements de matière au cours du frittage en phase solide.</i>	49
<i>Fig. I-15</i>	<i>Pénétration du liquide entre les grains , selon la valeur de <math>\theta</math>.</i>	51
<i>Fig. I-16</i>	<i>Principales méthodes impliquant le HIP.</i>	53
<i>Fig. I-17</i>	<i>Liaisons entre les grains de poudre par diffusion.</i>	54
<b>Chapitre II</b>		
<i>Fig. II -1</i>	<i>Presse de frittage et pastille compactée.</i>	57
<i>Fig .II -2</i>	<i>Comportement plastique sur la profondeur moyenne de contact <math>h_c</math>.</i>	61
<i>Fig .II -3</i>	<i>Conditions sur la profondeur d'empreinte Vickers.</i>	62
<i>Fig. II -4</i>	<i>Plans diffractants selon la condition de Bragg.</i>	63
<i>Fig. II -5</i>	<i>Principe de la diffraction -X.</i>	64

Fig. II -6	Schéma de principe du MEB.	66
Fig. II -7	Acquisition de l'image par MEB.	67
Fig. II -8	Photo de l'ensemble d'observations au microscope optique.	68
Fig. II -9	Cellule électrochimique à trois électrodes.	69
<b>Chapitre III</b>		
Fig. III-1	Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Al-10%Co.	72
Fig. III-2	Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Al-20%Co.	73
Fig. III-3	Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30%Co.	73
Fig. III-4	Al-X% Co superposé diagrammes de diffraction des rayons X: (B: 10%, C: 20%, D: 30%, E: 40%, F: 50%, G: 60%).	74
Fig. III-5	Évolution de paramètre de réseau d'Al dans les alliages binaire Al-Co.	75
Fig. III-6	Évolution de paramètre de réseau d'Al dans les alliages binaire Al-Co d'après Vegard.	76
Fig. III-7	Micrographie optique de l'alliage Al-10%Co.	77
Fig. III-8	Micrographie optique de l'alliage Al-20%Co.	78
Fig. III-9	Micrographie optique de l'alliage Al-30%Co.	78
Fig. III-10	Micrographie optique de l'alliage Al-40%Co.	79
Fig. III-11	Micrographie optique de l'alliage Al-50%Co.	80
Fig. III-12	Micrographie optique de l'alliage Al-60%Co.	80
Fig. III-13	Image MEB de Al-10%Co.	81
Fig. III-14	Diagramme de diffraction X Al-10% Co.	82
Fig. III-15	(a-b, c-d, e-f, g-h, i, j-k, l-m-n, o-p, q) Micrographies de microscopie électronique à balayage MEB et spectres X-EDS associés, respectivement pour les matériaux étudiés B, C, D, E, F et G.	85
Fig. III-16	a) - Zoom de la zone sélectionnée avec un cercle sur la figure III-15 montrant les particules de la seconde phase. b) - Contraste inversé montrant la morphologie des particules.	87
Fig. III-17	Agrandissement du diagramme de diffraction aux rayons X dans l'intervalle 20: 30 ° à 50 ° montrant les pics de cobalt hexagonal avec du cobalt cfc dans Al-40% Al (matériau E).	88
Fig. III-18	Evolution de la dureté mesurée à partir des phases gris clair et gris foncé.	89

<i>Fig. III-19</i>	<i>Profil de corrosion des échantillons Al-Co (Courbes de Tafel).</i>	92
<i>Fig. III-20</i>	<i>Courbes Tafel D) Al 30%Co, E) Al 40%Co.</i>	93
<i>Fig. III-21</i>	<i>Potentiel d'évolution de la corrosion avec la teneur en cobalt (par rapport à certains matériaux habituels).</i>	94
<i>Fig. III-22</i>	<i>Micrographies à microscopie optique avant et après test de corrosion de Al-10% Co, Al-30% Co et Al-40% Co.</i>	95
<i>Fig. III-23</i>	<i>Images 3D (logiciel Mountain 7®).</i>	96
<i>Fig. III-24</i>	<i>Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en cobalt.</i>	97

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Tableau I -1</i>	<i>Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion.</i>	<i>32</i>
<i>Tableau I -2</i>	<i>Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré.</i>	<i>33</i>
<i>Tableau I.3</i>	<i>Etapas de la diffusion.</i>	<i>45</i>
<i>TableauII-1</i>	<i>Masses et compositions des alliages Al-Co étudiés.</i>	<i>56</i>
<i>TableauII-2</i>	<i>Condition de mesures électrochimique.</i>	<i>70</i>

# *Table des matières*

<i>DIDECACE</i>	2
<i>REMERCIEMENTS</i>	3
<i>RESUME</i>	4
<i>ABSTRACT</i>	5
<i>ملخص</i>	6
<i>Listes des figures</i>	7
<i>Liste des tableaux</i>	10
<i>Introduction générale</i>	18

## ***CHAPITRE -I-***

### ***Etude Bibliographique***

<i>I-L'aluminium et ses alliages.</i>	21
<i>I.1- Generalites sur l'aluminium et ses alliages.</i>	21
<i>I.1.1. Les alliages de corroyage.</i>	21
<i>I.1.2. Les alliages de moulage.</i>	22
<i>I.1.3 Diversité des alliages d'aluminium.</i>	23
<i>I.1.4 Atouts de l'aluminium.</i>	23
<i>I.1.4.1 Légèreté.</i>	23
<i>I. I.4.2 Conductivité électrique et thermique.</i>	24
<i>I.1.4.3 Tenue à la corrosion.</i>	24
<i>I.1.4.4 Aptitudes aux traitements de surfaces.</i>	25

<i>I.1.4.5 Aptitudes au soudage.</i>	25
<i>I.1.4.6.Le recyclage .</i>	25
<i>I.1.4.7. Propriétés mécaniques.</i>	25
<i>I.1.4.7.1. La résistance mécanique de l'aluminium.</i>	26
<i>I.1.5 .Les domaines d'applications de l'aluminium et ses alliages.</i>	26
<i>I.1.5.1. Dans le domaine de l'automobile.</i>	26
<i>I.1.5.2 .Dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatiale.</i>	27
<i>I.1.5.3 .Dans le domaine du transport ferroviaire.</i>	27
<i>I.1.5.4. Dans le domaine marin.</i>	27
<i>I.1.5.5. Dans le domaine de l'Alimentation.</i>	27
<i>I.1.5.6 .Dans le domaine de la construction.</i>	27
<i>I.1.5.7 .Dans le domaine de l'électricité.</i>	27
<i>I.1.6.Comportement physique et mécanique des alliages d'aluminium.</i>	28
<i>I.2. Le système binaire aluminium-cobalt.</i>	29
<i>I.3 .Diagramme de phases.</i>	31
<i>I.3.1.Rôle des éléments d'addition.</i>	31
<i>I.4 .Généralités sur la corrosion.</i>	34
<i>I.4.1. Définition de la corrosion.</i>	34
<i>I.4.2. L'origine de la corrosion.</i>	35

<i>I.5. Impact économique de la corrosion des métaux.</i>	36
<i>I.6. Les types de corrosion.</i>	36
<i>I.6.1 .Corrosion chimique (sèche).</i>	36
<i>I.6.2. Corrosion biochimique (bactérienne).</i>	37
<i>I.6.3. Corrosion électrochimique (humide).</i>	37
<i>I.6.4 .Corrosion localisé.</i>	37
<i>I.6.5 .La corrosion galvanique (corrosion bimétallique).</i>	38
<i>I.6.6 .Corrosion par piquûre.</i>	39
<i>I.6.7 .La corrosion sélective.</i>	39
<i>I.6. 8 .La corrosion intergranulaire.</i>	40
<i>I.6.9 .La corrosion érosion.</i>	40
<i>I.6.10 .La corrosion sous contrainte (CSC).</i>	41
<i>I.6.11 .La corrosion caverneuse.</i>	41
<i>I.6.12 .La corrosion par fatigue .</i>	41
<i>I.7. Mise en forme par frittage.</i>	42
<i>I.7.1. Introduction.</i>	42
<i>I.7.2 Définition du frittage,notions sur la diffusion et les poudres.</i>	42
<i>I.7.2.1 .Définition du frittage.</i>	42
<i>I.7.2.2. Transport de matière lors du frittage.</i>	46
<i>I.7.2.3 .Le presage.</i>	47
<i>I.7.3. Réalisation du frittage .</i>	47
<i>I.7.3.1. Différents formes de frittage.</i>	47

<i>I.7.3.2. Techniques de frittage .</i>	52
<i>I.7.3.3.Principe du frittage .</i>	54

## **CHAPITRE- II-**

### ***Alliages étudiés et techniques expérimentales utilisées***

<i>II.1. Matériau étudié.</i>	56
<i>II.1.1. Choix des matériaux étudiés.</i>	56
<i>II.1.2. Préparation des alliages Al- Co.</i>	56
<i>II.1.2.1. Pesée des poudres.</i>	56
<i>II.1.2.2. Compactage à froid des poudres.</i>	57
<i>II.1.2.3. Microscopie métallographique.</i>	58
<i>II.1.2.4. Découpe.</i>	58
<i>II.1.2.5.Préparation par enrobage à froid.</i>	58
<i>II.1.2.6 .Polissage.</i>	59
<i>II.1.2.7.Attaque chimique.</i>	59
<i>II.2.Techniques expérimentales utilisées.</i>	60
<i>II.2.1 Généralités sur les tests de microdureté.</i>	61
<i>II.2.1.1. Principe de mesure de dureté.</i>	61
<i>II.2.1.2. Dureté Vickers.</i>	61
<i>II.2.2 .Diffraction des RX (loi de Bragg).</i>	62
<i>II.2.2.1. Techniques de diffraction des RX.</i>	64

<i>II.2.3 Microscopie électronique à balayage.</i>	64
<i>II.2.4. Microscopie optique.</i>	68
<i>II.3 .Evaluation de la résistance à la corrosion.</i>	68
<i>II.4. Conditions de travail.</i>	70

## **Chapitre III**

### **Résultats**

<i>III. Introduction.</i>	72
<i>III.1. Diffraction des rayons X.</i>	72
<i>III.2. Variation du paramètre cristallin avec la teneur en cobalt.</i>	75
<i>III.3.Etude micrographique par microscopies optique.</i>	77
• <i>Échantillon B( Al-10%Co).</i>	77
• <i>Échantillon C( Al-20%Co).</i>	77
• <i>Échantillon D( Al-30%Co).</i>	78
• <i>Échantillon E ( Al-40%Co).</i>	79
• <i>Échantillon F( Al-50%Co ).</i>	79
• <i>Échantillon G( Al-60%Co).</i>	80
<i>III.4.Etude par microscopie électronique à balayage (MEB).</i>	81
<i>III-5- Microdureté des alliages binaires Al-Co.</i>	88

<i>III.6. Comportement électrochimique des alliages Al-Co.</i>	<i>90</i>
<i>III.7. Conclusion du chapitre III</i>	<i>97</i>
<i>Conclusion générale.</i>	<i>99</i>
<i>Références</i>	<i>101</i>

---

---

*Introduction  
Générale*

---

---

## *Introduction générale*

L'aluminium est un métal blanc, ductile très malléable. C'est un élément du troisième groupe de la classification de Mendéléev, dont le nombre atomique  $Z$  égal à 13 et la masse atomique 26.98. L'aluminium possède un réseau cubique à faces centrées à équidistance  $a = 4,0412 \text{ \AA}$ . Sa caractéristique la plus importante est la faible densité:  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , alors que la densité du fer est  $7,8 \text{ g/cm}^3$ , et celle du cuivre est de  $9 \text{ g/cm}^3$ . L'aluminium est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, car sa conductibilité électrique est  $2,6548 \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ , ce qui correspond à 65% de celle du cuivre. Sa résistivité est deux fois plus grande que celle du cuivre. Les températures de fusion et d'ébullition de l'aluminium sont respectivement  $660^\circ\text{C}$  et  $2056^\circ\text{C}$  [1].

L'aluminium se prête facilement aux traitements de surface et à toutes modalités de soudage. Il résiste très bien à la corrosion atmosphérique, car il se recouvre d'une couche épaisse et adhérente d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Cette résistance à la corrosion est diminuée par tous les éléments d'alliages.

L'aluminium est peu utilisé à l'état pur, sauf en miroiterie, du fait de sa faible résistance mécanique (au maximum  $20 \text{ kg/mm}^2$ ). Par contre, les alliages d'aluminium sont utilisés dans un domaine vaste de l'industrie: construction aéronautique, automobile, l'industrie ferroviaire et électrique (Conducteurs électriques et appareillages), fabrication d'appareils ménagers, emballage, et décoration.

Les alliages métalliques sont des systèmes mono ou polyphasés composés d'un métal de base auxquels sont ajoutés d'autres éléments en faibles quantités dans le but de modifier les propriétés du matériau de base.

Ainsi une grande variété d'alliages d'aluminium a été développée afin d'améliorer davantage leurs propriétés physiques, mécaniques et électriques. Les différentes nuances des alliages d'aluminium sont réparties en séries. Chacune d'elles est basée sur un élément alliant principal, et donc possédant des propriétés quelques peu différentes des autres séries.

Le cobalt n'est pas un élément d'alliage commun dans l'aluminium car sa solubilité est très faible. Le cobalt est naturellement très friable; en outre, il est utilisé en alliage. Très résistant, flexible et très dur, il convient à la fabrication de feuilles fines. Le cobalt est principalement utilisé dans la composition de plusieurs alliages spéciaux: le fer-cobalt (alliage de fer et de cobalt), le stellite (alliage de chrome et de cobalt, alliages résistant à la chaleur, appelés superalliages et contenant du cobalt sont utilisés dans l'industrie et dans les moteurs à turbine d'aéronefs) .Le cobalt est également utilisé dans la production de piles rechargeables (lithium-cobalt).

La poudre de cobalt est utilisée dans l'industrie de la reproduction vidéo et sonore et est utilisée également dans la fabrication de pneus de carcasse radiale pour améliorer l'adhérence caoutchouc-acier.

L'alliage Aluminium-Cobalt est à l'origine d'une nouvelle génération d'alliages légers. En effet, l'addition du cobalt est responsable d'une augmentation de la densité ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Depuis plusieurs alliages ont été développés.

Le premier chapitre de cette thèse, représente une étude bibliographique, nous avons présenté synthétiquement les propriétés physiques et chimiques des alliages à base d'aluminium en général et des alliages Aluminium-Cobalt en particulier.

Le deuxième chapitre, présente le matériau étudié et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre présente l'influence des traitements thermomécaniques sur les caractéristiques structurales, mécaniques et chimiques des alliages Al-Co et les résultats de la cinétique de corrosion des alliages.

Nous avons terminé le travail par une conclusion générale et des perspectives futures.

---

***CHAPITRE I***

***Etude Bibliographique***

---

## **I.L'aluminium et ses alliages**

Même si, à l'heure actuelle, l'industrie lance de nombreux travaux de recherche autour des matériaux composites, les alliages métalliques et notamment les alliages d'aluminium, restent incontournables. Dans l'objectif de réaliser de nouveaux alliages répondant à des critères de durabilité toujours plus drastiques, une compréhension approfondie des mécanismes d'endommagement est indispensable. Les alliages d'aluminium de la série 5000 sont largement utilisés pour des applications mécaniques, navales, aéronautiques, automobiles et alimentaires. La microstructure de ces alliages sera détaillée, ainsi que les aspects généraux concernant les propriétés mécaniques et chimiques. Les techniques de la caractérisation structurale, mécanique et chimique permettent d'avoir accès au comportement global du matériau.

### **I.1.Généralités sur l'aluminium et ses alliages**

Dans ses principales applications, l'aluminium est utilisé sous forme d'alliages, l'ajout des éléments d'additions augmente sa résistance mécanique, mais souvent au détriment d'autres propriétés. Pour trouver le meilleur compromis entre les propriétés pour un usage donné, les métallurgistes n'agissent pas uniquement sur la composition de l'alliage, mais aussi sur les traitements thermiques ou thermomécaniques auxquels le matériau est soumis lors de sa mise en forme et son utilisation [2], [3]. Les éléments d'alliage les plus courants sont le Magnésium, le Silicium, le Cuivre, le Manganèse et le Zinc, seuls ou en combinaison. Les teneurs sont en général de l'ordre de quelques pourcents %.

Il existe plusieurs centaines d'alliages commerciaux.

On distingue deux grandes catégories d'alliages d'aluminium:

#### **I.1.1. Les alliages de corroyage**

Obtenus par (corroyage = déformation à chaud), coulés en plaques ou billettes puis transformés à chaud par laminage, filage, forgeage, matriçage....

Les principales propriétés requises de ces alliages sont, selon les applications :

- Résistance mécanique
- Ductilité
- Résistance à la propagation des fissures
- Résistance à la fatigue (efforts alternés)
- Résistance aux multiples formes de corrosion
- Conductibilité électrique [4], [5].

### **I.1.2. Les alliages de moulage**

Obtenus par coulée dans des moules d'où sortent des produits (presque) finis. Ils ne subissent donc pas de déformation importante mais doivent présenter, selon les applications, certaines des autres propriétés ci-dessus, et aussi d'autres qualités bonnes telles que la coulabilité, retrait faible à la solidification, aucune formation de criques... une grande part des alliages de moulage provient de métal recyclé refondu [5], [6].

Les traitements thermiques et la déformation, agissent sur les propriétés physicochimiques des alliages en modifiant la microstructure, la texture et les contraintes internes résiduelles. Ceci par une dispersion des éléments d'alliages dans le réseau de la matrice, par formation de fines particules intermétalliques avec les éléments d'additions, par recristallisation et restauration, création ou éliminations des différents défauts dans le matériau etc.... [4], [5].

Le développement des applications de l'aluminium et ses alliages, la croissance régulière de sa consommation, s'expliquent par plusieurs propriétés qui sont autant décisives dans le choix des utilisateurs, en particulier pour le transport, le bâtiment, l'industrie électrique et l'emballage [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8].

### **I.1.3. Diversité des alliages d'aluminium**

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptées aux utilisations envisagées.

Les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2000 pour le Cuivre, 3000 pour le Manganèse, 4000 pour le Silicium, 5000 pour le Magnésium, 6000 pour le Silicium et le Magnésium, 7000 pour le Zinc) [3], [9].

D'une famille à une autre les propriétés caractéristiques sont très variables : les alliages de la famille 5000 sont soudables et résistants à la corrosion tandis que ceux de la famille 2000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées, mais sans possibilité de soudage par les procédés classiques, et avec une sensibilité marquée à la corrosion atmosphérique [2], [4], [9].

Les alliages de la série 3000 se caractérisent par:

- Une résistance mécanique faible mais qui peut être augmentée par écrouissage, ou addition de magnésium,
- Une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage,
- Une excellente résistance à la corrosion dans les conditions normales d'utilisation [2], [3], [7], [8].

### **I.1.4. Atouts de l'aluminium**

#### **I.1.4.1. Légèreté**

L'aluminium est léger et de plus présente des caractéristiques mécaniques très élevées telles que (sa bonne plasticité tant que métal, et sa résistance à la traction qui sera proche de celle des aciers lorsqu'il est allié à d'autres éléments). Il constitue de ce fait 80% du poids des avions actuels. Il est très utilisé dans les transports terrestres rapides (TGV) et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile. Bien qu'en tonnage, la production de l'aluminium ne représente qu'un peu plus de 2%

de celles des aciers, ce métal et ses alliages qui en dérivent arrivent en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'expérience montre que l'allégement obtenu avec une structure en alliage d'aluminium peut atteindre 50% par rapport à une structure équivalente en acier inoxydable [2], [9].

#### **I.1.4.2. Conductivité électrique et thermique**

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cette raison qu'on le retrouve de plus en plus utilisé pour les lignes hautes tension. A l'instar du cuivre, l'aluminium, en plus d'une bonne conductivité électrique procure également un fort pouvoir caloporteur ce qui explique par exemple sa présence dans les dispositifs de refroidissement [2], [5], [6], [9].

#### **I.1.4.3. Tenue à la corrosion**

L'aluminium et ses alliages ont en général une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain, industriel. L'aluminium est utilisé de façon courante par les architectes, aussi bien dans les édifices publics (grande arche de la défense, pyramide de Louvre) que pour les habitations individuelles. Toute en offrant de nombreuses possibilités de formes et de traitements de surface, les structures de bâtiments en aluminium traité demandent peu d'entretien et résistent bien au cours du temps. Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité a permis un développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment. Les utilisateurs disposent ainsi:

- D'une durée de vie des équipements accrue. Il n'est pas rare de trouver intacts des toitures, des bardages, des équipements de portes, des bateaux..., vieux de plusieurs décennies [2],[3], [8], [9].
- D'un entretien facile, même sans protection (peintures et anodisation).
- D'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à traitements de coloration. [2], [3].

#### **I.1.4.4. Aptitudes aux traitements de surfaces**

Les traitements de surfaces sur l'aluminium ont plusieurs objectifs parmi lesquels:[4], [5].

- a) La protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion « naturelle » Est jugée insuffisante.
- b) La pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûre ou le noircissement.
- c) La modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle.
- d) La décoration du métal par anodisation puis colmatage pigmentaire.

#### **I.1.4.5. Aptitudes au soudage**

Le soudage peut être employé avec les séries 1000, 3000, 4000, 5000, 6000 et sur certains alliages de la série 7000 [4], [5], [9].

Il demande une absence d'oxygène. Les procédés TIG, MIG, plasma, laser et faisceau d'électrons peuvent être utilisés. Le produit d'apport choisi doit éviter les risques de fissuration à chaud [5], [9]. Le brasage sous flux est réservé aux séries 1000, 3000, 5000 et à quelques alliages de la série 6000 [5].

#### **I.1.4.6. Le recyclage**

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusion de l'aluminium ne représente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir d'un minerai.

L'expérience montre que les déchets d'aluminium ont une valeur marchande supérieure à celle des ferrailles car une tonne d'aluminium recyclé permet d'économiser quatre tonnes de bauxite, En évitant l'étape de l'électrolyse qui réclame beaucoup d'énergie, on évite les rejets polluants qui lui sont associés. L'aluminium est quasiment recyclable à l'infini sans perdre ses qualités [5], [3], [4], [9].

#### **I.1.4.7. Propriétés mécaniques**

L'aluminium commercialement pur possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. On peut toutefois améliorer considérablement ces propriétés par écrouissage, par addition d'éléments d'alliage

ou par traitements thermiques, selon les cas. L'aluminium et ses alliages ont une structure cristalline cubique à faces centrées. Ils font donc preuve, à l'état recuit, d'une excellente ductilité par rapport aux aciers [4], [5].

L'aluminium a une température de fusion relativement basse, d'environ 660°C. Il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. Sa ductilité à l'état solide permet de l'usiner facilement. Il ne crée pas d'étincelles. En outre, l'aluminium est un matériau relativement élastique mais peu malléable. Sa rigidité permet d'avoir des structures tubulaires et profilées (application en robotique, en aviation et en cyclisme) [4], [5].

#### **I.1.4.7.1 La résistance mécanique de l'aluminium**

Les propriétés mécaniques de l'aluminium sont bien différentes de celles de l'acier. Parmi les principales différences avec l'acier notons l'élasticité (module de Young) et la densité qui sont trois fois moins élevées. La résistance mécanique et la résistance à la fatigue de l'aluminium sont tout aussi différentes de celles de l'acier. C'est pourquoi il est important de bien connaître les limites du matériau avant de l'utiliser [4], [5].

Contrairement à l'acier, la soudure de l'aluminium peut présenter certaines difficultés. En premier lieu, il faut retenir ce paradoxe : « Plus on soude l'aluminium, plus on l'affaibli ». Cette situation se produit en raison d'un changement des propriétés métallurgiques de l'aluminium de base dans la zone thermiquement affectée (ZAT). Les propriétés mécaniques de l'aluminium soudé sont durement touchées puisqu'il y a 40% de perte en limite d'élasticité pour l'alliage 5083 par exemple [4], [5].

#### **I.1.5. Les domaines d'applications de l'aluminium et ses alliages**

##### **I.1.5.1. Dans le domaine de l'automobile**

Sa légèreté permet de réduire la consommation et les émissions de carburant. Son utilisation réduit le bruit et les vibrations. Son absorption de l'énergie cinétique fait que, dans un accident, une grande partie du choc est absorbé par la structure en aluminium, et non par les occupants du véhicule.

L'aluminium ne rouille pas comme l'acier. La longévité d'une pièce en aluminium est trois à quatre fois supérieure à celle de l'acier. Sur de petits véhicules, le poids de la structure en aluminium peut être jusqu'à 45% moins important qu'une structure en acier [6].

#### **I.1.5.2. Dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatiale**

L'aluminium est très présent du fait surtout de sa légèreté. Il permet d'économiser le carburant, de réduire les émissions et d'augmenter la charge utile d'un avion [9].

#### **I.1.5.3. Dans le domaine du transport ferroviaire**

Il est utilisé pour les mêmes raisons que précédemment : son poids (sur un wagon, on économise 10 tonnes) et sa tenue à la corrosion (permet de transporter du soufre, et tout autre produit corrosif [3],[9]).

#### **I.1.5.4. Dans le domaine marin**

Des alliages d'aluminium ont été développés, et aujourd'hui, 50% des moteurs horsbord sont fait d'aluminium. Une coque en aluminium peut tenir plus de 30 ans sans donner signe de fatigue. Le peu d'entretien que demande ce matériau est une raison de son utilisation dans ce domaine [3], [9].

#### **I.1.5.5. Dans le domaine de l'Alimentation**

Boîtes de conserves, papier aluminium, canettes, barquettes, ustensiles de cuisine. Cependant, l'aluminium en cas d'ingestion importante peut parfois avoir des effets néfastes pour le système nerveux. Il a été reporté que des personnes exposées à des taux élevés d'aluminium (comme celles qui reçoivent des traitements de dialyse) aient développé une encéphalopathie (forme de démence) [3], [9].

#### **I.1.5.6. Dans le domaine de la construction**

Le poids et la polyvalence de l'aluminium font de lui un matériau idéal pour les bâtiments et les revêtements. Sa résistance à la corrosion l'exempt pratiquement d'entretien.

#### **I.1.5.7. Dans le domaine de l'électricité**

Lignes aériennes, câbles électriques de distribution et de transport d'énergie électrique, câbles

d'énergie pour usage industriel. L'aluminium est en particulier adapté à cette utilisation en raison de sa conductivité électrique élevée, de sa basse densité et sa bonne résistance à la corrosion [3], [9]. [5], [7].

#### **I.1.6. Comportement physique et mécanique des alliages d'aluminium**

Les alliages d'aluminium présentent des propriétés mécaniques différentes selon le type de traitement (thermique, chimique, mécanique) qu'ils ont subi préalablement. Le fait de faire subir à un alliage d'aluminium un traitement quelconque, induit une optimisation d'une ou plusieurs de ses caractéristiques physico-chimiques. Pour comprendre pourquoi le traitement subi par l'alliage améliore certaines de ces propriétés, il est nécessaire d'étudier l'évolution des constituants de sa microstructure, sa texture et son état de contraintes internes [4], [10], [11], [12], [13], [14].

Les alliages d'aluminium sont composés d'un point de vue structural d'une matrice d'aluminium avec une granulométrie définie dans laquelle sont repartis, un ou plusieurs types d'autres phases sous forme de particules intermétalliques, et des défauts de structures qui peuvent être mis en évidence par microscopie, et de contraintes résiduelles internes dues à la quantité de défauts de structure existants dans le matériau qui peuvent être mis en évidence par diffraction (des rayons X et neutrons). Durant les traitements (thermiques, mécaniques, et chimiques) subis par le matériau, des changements dans la composition, la répartition et la forme des particules intermétalliques, la dimension et la forme des grains, de la texture, de l'état des contraintes internes résiduelles et des propriétés mécaniques ont lieu [4],[12].

- Les premiers quasicristaux observés correspondent à des phases métastables de la famille AlMn [15]. Ils étaient obtenus par la technique de trempe rapide depuis l'état liquide, avec une vitesse de refroidissement de plusieurs millions de Kelvin par seconde [16]. Cependant, cette technique ne permet pas l'obtention de monocristaux quasicristallins de grande taille. Ce n'est qu'à partir de 1988, avec la découverte des quasicristaux du type AlPdMn et AlCuFe [17], que des échantillons monocristallins des quasicristaux sont disponibles. Ces nouvelles phases quasicristallines ont été

obtenues par des techniques standard de croissance de monocristaux [17]. Les techniques de tirage de Czochralski [18] et Bridgman [19] se basent sur le déplacement d'une interface liquide solide, comme dans les techniques de trempe, mais avec une vitesse de déplacement extrêmement lente. Les grains quasicristallins ainsi obtenus présentent une très bonne qualité structurale et peuvent atteindre une taille de plusieurs centimètres [20]. A titre de comparaison, dans le cas des techniques de trempe, les grains des échantillons obtenus étaient d'une taille de l'ordre d'un micron [16].

Aujourd'hui, les alliages métalliques complexes produits sont essentiellement constitués d'éléments métalliques tel que l'aluminium, et d'éléments de transition comme Mn, Pd, Cu, Fe, Co, Ni, Re, ... L'organisation structurale particulière des atomes dans les les alliages métalliques complexes leur confère des propriétés physiques sensiblement différentes des propriétés typiques observées dans la plupart des métaux et des alliages simples.

## **I.2. Le système binaire aluminium-cobalt**

Réaliser une étude sur les surfaces des alliages intermétalliques du système binaire Al-Co se révèle particulièrement intéressant pour élucider les relations éventuelles entre la complexité structurale d'un alliage du type Al-TM et ses propriétés atomiques et électroniques de surface, puisque le diagramme de phases du système Al-Co contient plusieurs intermétalliques avec une complexité structurale croissante [21, 22].

Le cobalt n'est pas un élément d'alliage courant dans l'aluminium car sa solubilité est très faible [23]. Le cobalt est naturellement très friable; aussi, il est utilisé en alliage. Très résistant, flexible et très dur, il convient à la fabrication de feuilles fines. Le cobalt est principalement utilisé dans la composition de nombreux alliages spéciaux: ferrocobalt (alliage de fer et de cobalt), stellite (alliages de chrome et de cobalt, alliages résistant à la chaleur, appelés superalliages, et contenant du cobalt sont utilisés dans l'industrie et les moteurs d'avion).

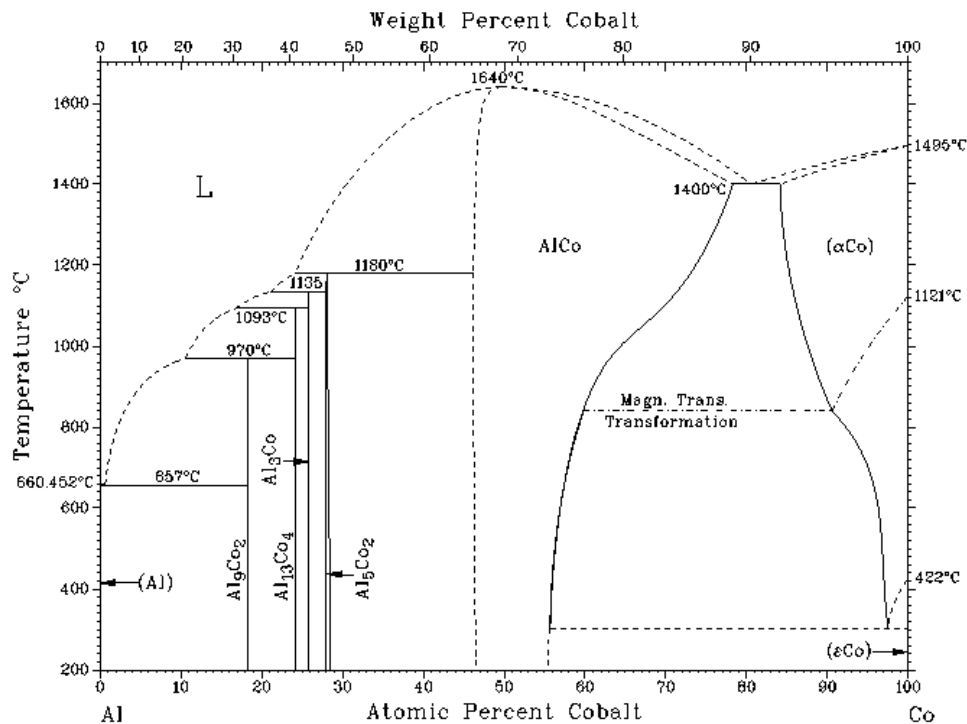
Le cobalt est également utilisé dans la production de piles rechargeables (lithium-cobalt). La poudre de cobalt est utilisée dans l'industrie de la reproduction audio et vidéo et dans la

fabrication de pneus à carcasse radiale afin d'améliorer l'adhérence acier-caoutchouc. Selon le diagramme de phase pression-température, il est connu que Co existe sous deux formes allotropes: une phase hcp à basse température et une phase fcc à haute température [24-25].

À la température ambiante, le cobalt est stable sous la forme hcp, mais il se transforme en fcc lorsqu'il est chauffé au-dessus de la température de transition de 695K. Le composé complexe  $Al_{13}Co_4$  est un bon catalyseur d'hydrogénation [26-27-28]. La partie du diagramme binaire Al-Co binaire riche en aluminium [29-30], montre une réaction péritectique qui conduit à plusieurs composés intermétalliques [31-32-33-34-35-36-37].

Les phases intermétalliques, quelle que soit leur nature, dans le système Al-Co semblent jouer un rôle important dans le comportement du matériau vis-à-vis de la corrosion saline [38-39]. Les études sur la corrosion des alliages Al-Co restent minimales par rapport aux autres systèmes d'alliages. Le but de la présente étude est de mettre en évidence certaines caractéristiques de corrosion liées à la structure des composites compactés Al-Co avec diverses teneurs en cobalt.

### I.3. Diagramme de phases



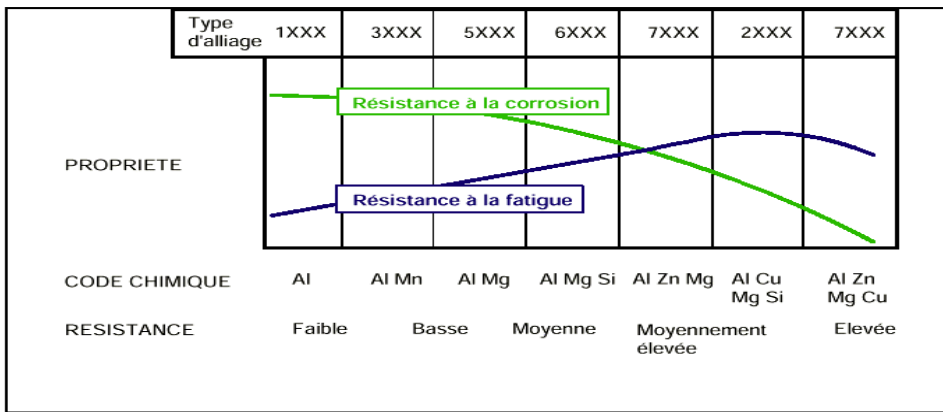
**Figure I.1** Diagramme d'équilibre de phases du système Al-Co [38].

La figure I.1 permet de détailler une partie du diagramme de phases. A la différence de l'alliage simple  $\beta$ -AlCo, les phases Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> et Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> ainsi que la phase monoclinique m-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> et la phase orthorhombique o-Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, existent sur un domaine très étroit de composition, rendant difficile l'obtention des échantillons monocristallins. La croissance du monocristal Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>, par exemple, nécessite un contrôle de la température et de la composition extrêmement précis pour passer de la phase liquide à la phase de formation de l'alliage (il existe seulement une fenêtre d'environ 50°C).

#### I.3.1. Rôle des éléments d'addition

Il est souvent attribué à l'aluminium le comportement électrochimique de l'alliage (caractère passivable, sensibilité à la corrosion localisée ...). Cependant pour certains éléments la résistance à la corrosion peut être influencée. Ainsi la figure I.2 présente schématiquement la baisse de la résistance à la corrosion d'échantillons d'aluminium en milieu chloruré, un effet défavorable qui s'accompagne

de propriétés mécaniques accrues [40].



**Figure. I.2.** Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [41].

Depuis le début du XXe siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés de l'aluminium. Elles ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion en fonction de la nature chimique de l'alliage. (Tableau I.1).

Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	$Al_3Mg_2$ , $Al_8Mg_5$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
1000	Aucun	$Al_3Fe$ , $Al_6Fe$ $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg	$FeSiAl_5$ , $Fe_2SiAl_8$ $Al_8Si_6Mg_3Fe$ , $Mg_2Si$	Piqûres, généralisée
3000	Mn	$Al_6Mn$ , $Al_6MnFe$	Piqûres, généralisée
4000	Si	Si	
7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu	$CuFeMnAl_6$ , $Al_2Cu$ $Al_2CuMg$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

**Tableau I.1.** Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées [41].

Du point de vue des propriétés électrochimiques bénéfiques, il peut être retenu d'une manière générale que les éléments: Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments: Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co sont néfastes. Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet [42].

Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium:

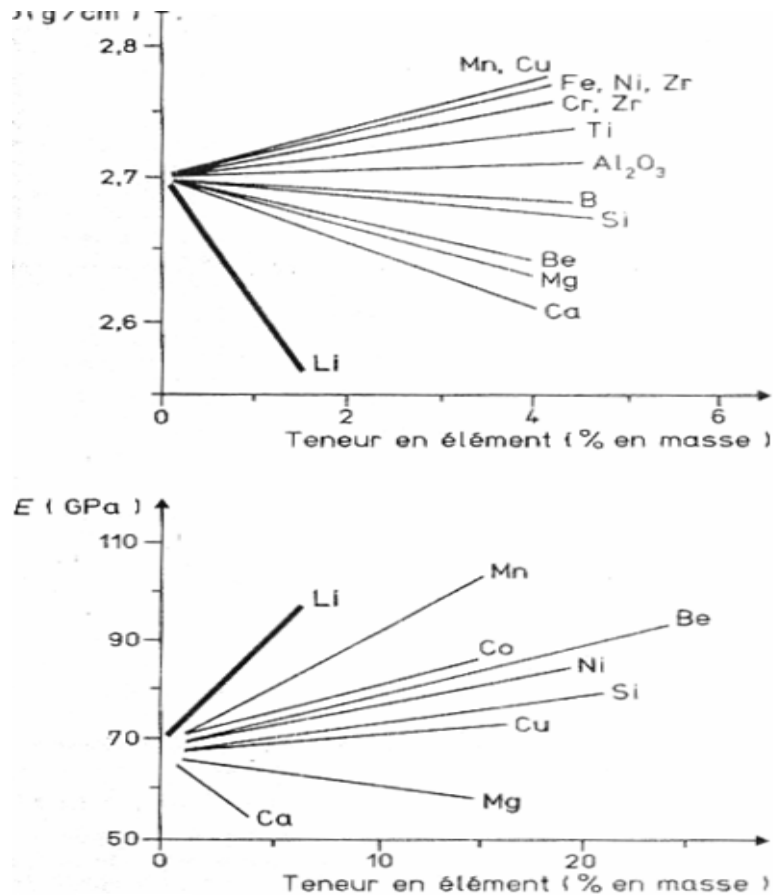
\*en solution solide,

\*sous forme de précipités intermétalliques.

Dans ce dernier cas les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins nobles par rapport à l'aluminium, et peuvent conduire à la formation de micropiles par bimétallisme et donc au développement d'attaques localisées [43] (Tableau I.2).

	Particule intermétallique / Seconde phase	$E_{CORR}$ (mV <sub>ECS</sub> )
particules cathodiques	Si	-170
	Al <sub>3</sub> Ni	-430
	Al <sub>2</sub> Cu	-440
	Al <sub>3</sub> Fe	-470
	Al <sub>6</sub> Mn	-760
	<b>Al</b>	<b>-840</b>
particules anodiques	Al <sub>2</sub> CuMg	-910
	MgZn <sub>2</sub>	-960
	Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	-1150
	Mg <sub>2</sub> Si	-1190
	Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	-1240

**Tableau I.2:** Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré [40].



**Figure I.3:** Influence des différents éléments d'addition sur : a) la densité, b) le module de Young [44].

#### I.4. Généralités sur la corrosion

La corrosion est un grand problème mondiale qui touche tous les secteurs sur tous dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principales sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui sont dues à ces problèmes.

##### I.4.1. Définition de la corrosion

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant [45].

Elle est définie, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du

métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [46].

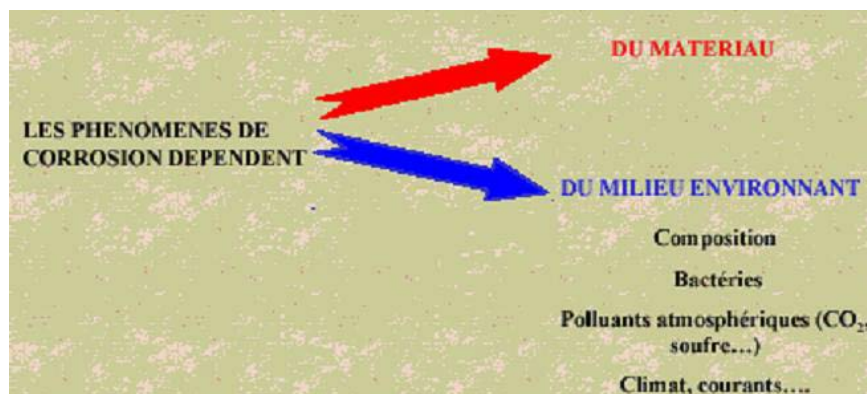
#### I.4.2. L'origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui influent sur la corrosion d'un matériau sont :

- La composition chimique et microstructure du métal,
- La composition chimique de l'environnement,
- Les paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, etc.) [45].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [47].



**Figure I.4:** La nature des paramètres dues à la corrosion.

### **I.5. Impact économique de la corrosion des métaux**

La corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). La corrosion des équipements et des matériaux causent de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, communication, industries chimique et pétrolière [48].

On évalue le coût de la corrosion à 4% environ du produit national brut [49].

### **I.6. Les types de corrosion**

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui entoure le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme suit:

#### **I.6.1. Corrosion chimique (sèche)**

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazes (gaz d'O<sub>2</sub>, gaz H<sub>2</sub>S et gaz CO<sub>2</sub>). Lorsque le réactif est gazeux, cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée: Corrosion sèche ou corrosion à haute température [47-50].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl<sub>4</sub>) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [51].

### **I.6.2. Corrosion biochimique (bactérienne)**

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [51].

### **I.6.3. Corrosion électrochimique (humide)**

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduit l'agent corrosif qui existante dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>.... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [47-52].

### **I.6.4. Corrosion localisée**

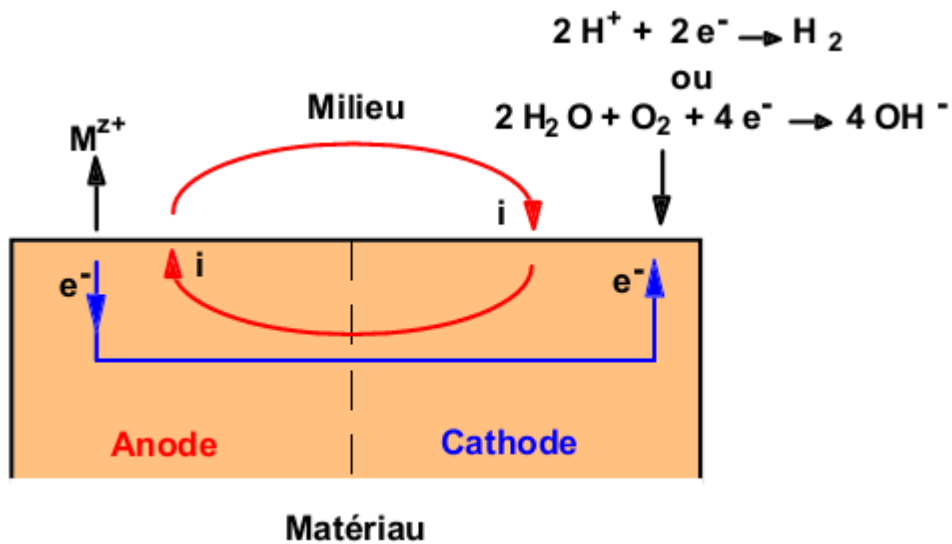
Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [53].

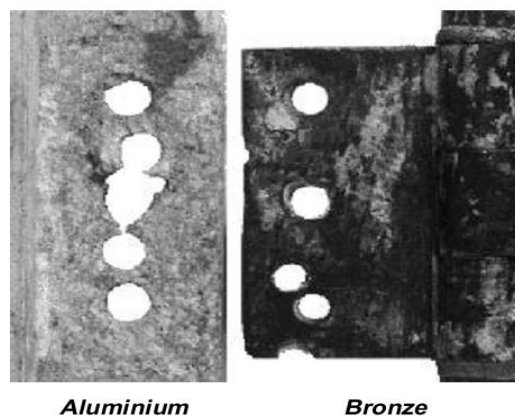
Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [45]:

### I.6.5. La corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [45, 54, 55].



**Figure I.5:** Représentation schématique d'une pile de corrosion [54].



**Figure I.6:** Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [54].

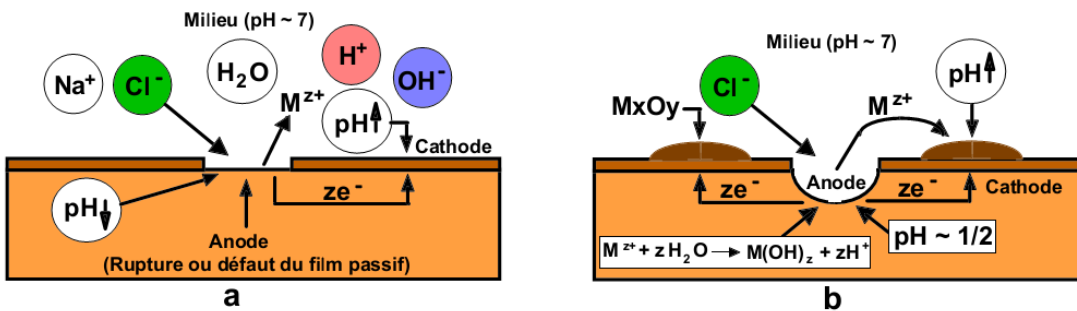
### I.6.6. Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure  $\text{Cl}^-$ . La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.



**Figure I.7:** Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [54].

On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [45, 54, 56].



**Figure I.8:** Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [54].

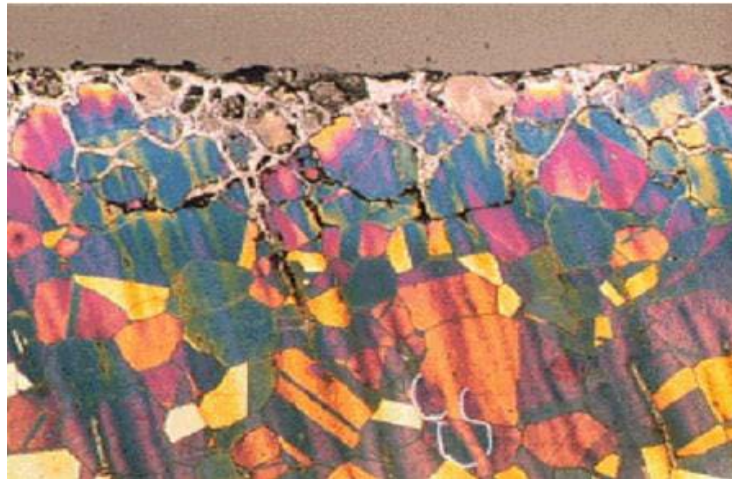
### I.6.7. La corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

### I.6.8. La corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau.

Figure I.9. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [54-55].



**Figure I.9:** Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [54].

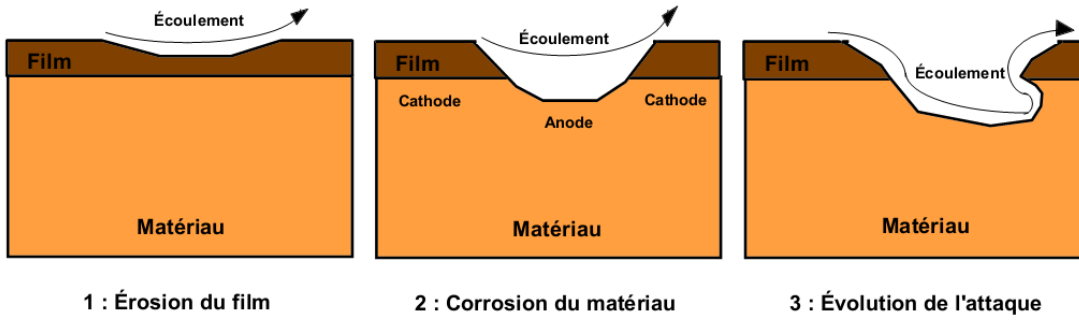
### I.6.9. La corrosion érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière Figure I.10 et figure I.11.



**Figure I.10:**Corrosion-érosion dans une zone turbulente [54].

Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide [45-54]



**Figure**

**I.11:** Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [54].

### **I.6.10. La corrosion sous contrainte (CSC)**

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Figure I.12.



**Figure I.12:** Fissures de CSC [54].

### **I.6.11. La corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

### **I.6.12. La corrosion par fatigue**

La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [45].

## **I.7.Mise en forme par frittage**

### **I.7.1. Introduction**

La science du frittage n'est pas une science nouvelle, bien au contraire, la technique de frittage est très ancienne puisqu'elle précède les procédés de métallurgie classique: les Égyptiens l'utilisaient déjà pour la fabrication d'instruments, 3 000 ans avant notre ère. Par contre, elles ne sont vraiment développées qu'au XXème siècle. En effet, depuis l'apparition de la science des céramiques, on observe de nombreuses innovations aussi bien dans le domaine des procédés que dans celui des compositions qui permet alors de nouvelles utilisations.

Le phénomène de frittage, sachant que c'est un processus très complexe et recouvrant un important domaine d'existence, peut se définir comme « la manière de traitement thermique, avec ou sans application de pressions extérieures, au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelques-unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale, c'est à dire vers un état de porosité nulle ».

Le frittage permet donc, par l'utilisation de fours à haute température, de consolider le matériau après les étapes de mise en forme et de consolidation de la pâte qui représentent les différents stades d'élaboration d'une céramique.

### **I.7.2 Définition du frittage, notions sur la diffusion et les poudres**

#### **I.7.2.1. Définition du frittage.**

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. C'est l'une des opérations les plus délicates et souvent la plus coûteuse lors de la préparation des céramiques. Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place, par transport de matière entre grains, afin de minimiser les excès d'énergies d'interface, ce qui s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité. Cette dernière se manifeste de façon macroscopique par un retrait par rapport à la pièce « crue ».

Parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques, on choisit d'habitude la porosité comme paramètre pour la description du processus de frittage des corps céramiques car les variations géométriques du matériau peuvent être interprétées par les variations de dimension et de forme des pores, qui sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines.

Pour que des variations géométriques puissent se produire dans le matériau pendant le frittage plusieurs facteurs sont importants : la nature du matériau fritté, oxydes simples ou mixtes, présence de phase liquide, inhibiteurs de croissance des cristaux, etc., et les conditions de frittage-température, temps, atmosphère, application de la pression. La complexité extrême du processus de frittage et la difficulté d'en étudier directement le mécanisme obligent à fonder la description des phénomènes sur des modèles définis et particulièrement simples.

Le frittage est donc la consolidation, sous l'effet de la température, d'un agglomérat pulvérulent, matériau granulaire non cohésif (souvent dit compact, alors que sa porosité est de 40 %, donc sa compacité de 60%), les particules de la poudre de départ se soudant les unes aux autres pour donner un solide mécaniquement cohésif, en général un polycristal.

Le terme de frittage regroupe quatre phénomènes différents qui se développent parallèlement et entrent souvent en concurrence:

- la consolidation : développement de ponts qui soudent les particules entre elles.
- la densification : réduction de la porosité, donc contraction d'ensemble de la pièce.
- le grossissement granulaire : grossissement des particules de grains.
- réactions physico-chimiques au sein du matériau en cours de consolidation.

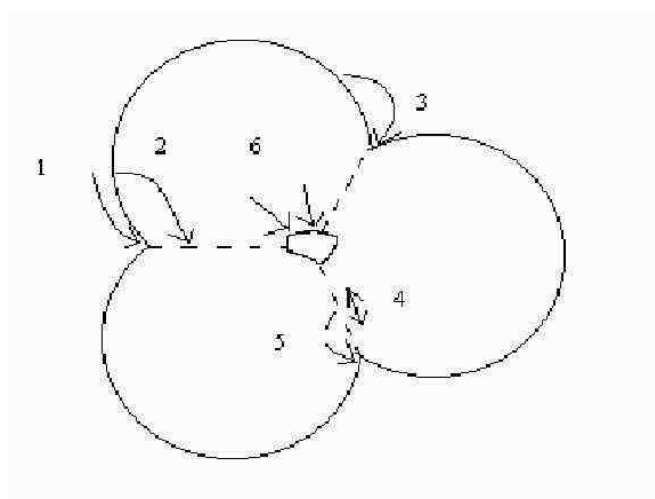
Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les articles entre elles. Le transport de matière peut se faire en phase vapeur, au sein d'un liquide, par diffusion dans un cristal, ou par écoulement visqueux d'un verre. La plupart des mécanismes sont activés thermiquement, car l'action de la température est nécessaire pour surmonter la barrière de potentiel entre l'état initial de plus haute énergie et l'état final de plus basse énergie.

Même si les conditions thermodynamiques rendent le frittage possible, il faut pour que le processus intervienne, que sa vitesse soit suffisante. Or le transport de matières dans un solide est très lent par rapport à ce qu'il est dans un liquide ou dans un gaz. Ce transport de matière peut venir d'un mouvement d'ensemble, de la répétition de processus unitaires à l'échelle atomique, ou de transformation phase vapeur ou en phase liquide. La vitesse n'est significative que si la température est suffisamment élevée.

Le mouvement de matière s'effectue depuis les zones de haute énergie vers les zones de plus basse énergie – essentiellement le col de frittage entre les particule. Il faut distinguer deux cas, selon la localisation de la source de matière:

- Quand la source de matière est la surface, le mécanisme est non densifiant, ce qui signifie que les sphères prennent une forme ellipsoïdale, sans que leur centre se rapprochent. Il n'y a pas de retrait macroscopique et la porosité du compact granulaire n'est pas sensiblement réduite ; la décroissance de l'énergie interfaciale provient essentiellement du grossissement granulaire.
- Quand la source de matière est à l'intérieur des grains le mécanisme est densifiant : il ya retrait et réduction de porosité.

Il existe six chemins de diffusion possibles (Tableau I.3):



1 : Diffusion de surface

2 : Diffusion en volume avec pour source de matière la surface

3 : Evaporation-condensation

4 : Diffusion le long des joints de grains

5 : Diffusion en volume avec pour source de matière les joints de grains

6 : Diffusion en volume avec pour source de matière les défauts comme les dislocations

<b>Chemin ci-dessus</b>	<b>Chemin de diffusion</b>	<b>Source de matière</b>	<b>Puits de matière</b>	<b>Résultat obtenu</b>
1	Diffusion de surface	Surface	Cou de frittage	Grossissement des grains
2	Diffusion en volume	Surface	Cou de frittage	Grossissement des grains
3	Evaporation-Condensation	Surface	Cou de frittage	Grossissement des grains
4	Diffusion le long des joints de grains	Joints de grains	Cou de frittage	Frittage densifiant
5	Diffusion en volume	Joints de grains	Cou de frittage	Frittage densifiant
6	Diffusion en volume	Défauts, comme les dislocations	Cou de frittage	Frittage densifiant

**Tableau I.3:** Etapes de la diffusion.

### **I.7.2.2. Transport de matière lors du frittage**

#### **a) Notion de diffusion**

Avant d'aborder les différents procédés de frittage, il est peut-être utile de faire un bref rappel sur la diffusion et les différents mécanismes qui sont mis en jeu lors d'un frittage en phase solide ou en phase liquide. D'une manière, on appelle diffusion le transport de matière associé à la non-uniformité des variables dans un système donné.

#### **b) Coefficient de diffusion et de loi de FICK**

Par analogie avec la loi de FOURRIER pour l'écoulement de la chaleur ou la loi d'OHM, on dit que le flux d'atomes est proportionnel au gradient de concentration :

$$J = -D * dC/dx$$

La première équation de FICK permet le calcul du coefficient de diffusion D dans le cas d'un régime permanent, ce qui n'est pas le cas en général. La loi de conservation de matière dans un volume donné permet d'écrire la seconde loi de FICK :

$$dC/dt = D * d^2C/dx^2$$

Cette loi dépend de conditions initiales et des conditions limites.

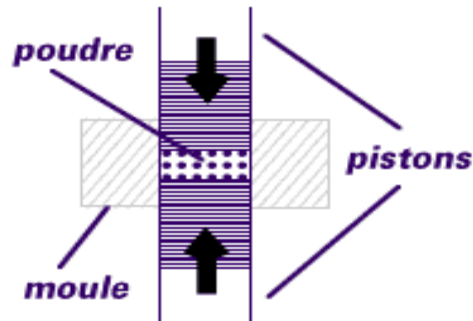
#### **c) Mécanismes de diffusion**

La diffusion, dont on vient de parler, met seulement en jeu les défauts lacunaires ou interstitiels avec l'agitation thermique comme cause de déplacement. Il s'agit là de diffusion intra cristalline normale, encore appelé diffusion en volume.

A côté de cette diffusion normale, certaines parties du cristal peuvent constituer des voies de diffusion plus faciles que le réseau cristallin. Elles accélèrent le processus de diffusion et sont caractérisées par une énergie d'activation inférieure à celle de la diffusion en volume. Les deux principaux mécanismes sont alors la diffusion aux joints de grains et la diffusion en surface.

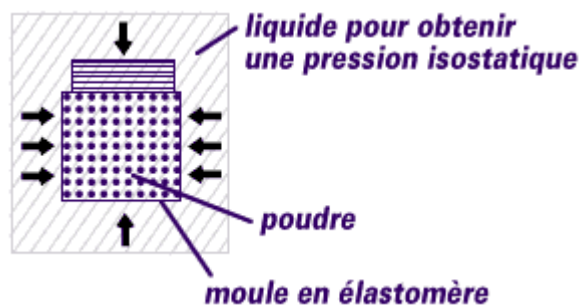
### I.7.2.3 .Le pressage

#### Presse uni axiale:



Pour réaliser des pièces simples (joints, bagues, carreaux...)

#### Presse isostatique:



### I.7.3. Réalisation du frittage

#### I.7.3.1. Différentes formes de Frittage

##### a) *Frittage phase solide*

Le frittage en phase solide consiste à agglomérer des poudres à une température à laquelle tous les constituants restent à l'état solide, en appliquant simultanément une pression ou une charge. Le frittage en phase solide correspond au cas où aucune phase liquide n'a été identifiée. La microstructure du matériau va évoluer sous l'effet d'une modification de la courbure de l'interface

pore/solide. Pour modéliser le frittage de particules, on a généralement assimilé les particules à des sphères et regardé ce qui se passait dans le cas de deux ou trois sphères. Le frittage en phase solide se développe en trois étapes successives:

-stade initial: le système de particules est assimilé à un ensemble de sphères en contact, entre lesquelles les ponts de frittage se développent. Soit  $X$  le rayon du col,  $R$  le rayon des particules, alors la croissance au cours du temps  $t$  du rapport  $(X/R)$ , pour un frittage isotherme, est de la forme:

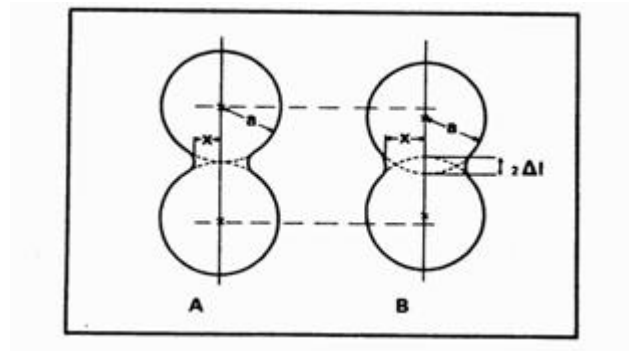
$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \frac{Bt}{D^m}$$

avec  $B$  un paramètre caractéristique du matériau, et les exposants  $n$  et  $m$  varient suivant le processus mis en jeu.

- stade intermédiaire : le système est schématisé par un empilement de grains polyédriques accolés sur leurs faces communes, avec des pores qui forment un réseau de canaux le long des arrêtes communes à trois grains, connectés au niveau des points quadruples.

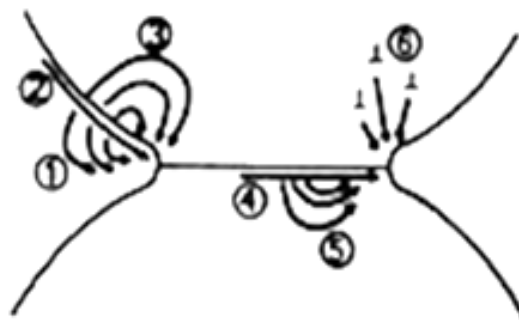
- stade final : la porosité est fermée, seuls subsistent les pores isolés, souvent localisés aux points quadruples entre les grains mais qui peuvent être piégés en position intragranulaire.

Dans ces changements de morphologie intervient un changement d'énergie libre dû à la diminution de la surface globale du matériau par élimination des interfaces solide/gaz. Certains de ces mécanismes conduisent à une densification (réduction de taille de la pièce) et d'autres non.



**Figure I.13:** Frittage de deux sphères sans densification A et avec densification B.

Sur la figure suivante nous avons reporté les six mécanismes principaux qui peuvent intervenir, ainsi que les sources de matière mises en jeu.



N°	MECANISMES	SOURCE
1	Evaporation Condensation	Surface
2	Diff. en Surface	Surface
3	Diff. en Volume	Surface
4	Diff. aux Joints de Grains	Joints
5	Diff. en Volume	Joints
6	Diff. en Volume	Disloc.

**Figure I.14:** Différents mouvements de matière au cours du frittage en phase solide.

La plupart des céramiques sont des matériaux multiphasés qui comportent à la fois des phases cristallisées et des phases vitreuses. Mais on peut aussi observer des agglomérats de cristaux millimétriques avec une microstructure très poreuse (réfractaires de sidérurgie), ou encore des

polycristaux à grains fins ( $< 10 \mu\text{m}$ ) sans phases vitreuses et à très faible porosité (prothèses de hanche en alumine ou en zircone). Outre la nature chimique du composé, c'est la microstructure du matériau (taille, forme des grains, taux et types de porosité, répartition des phases) qui contrôle les propriétés.

### ***b) Frittage phase liquide***

Le frittage en phase liquide implique que l'un au moins des constituants soit liquide et baigne la phase solide pendant l'opération. Mettant en jeu des phénomènes de diffusion, il conduit à une soudure entre les différentes particules, à une recristallisation des grains et à l'élimination partielle de la porosité.

Diverses céramiques techniques, la plupart des métaux et les cermets sont également frittés en présence d'une phase liquide. La plupart des produits céramiques contiennent à température ambiante et en quantité plus ou moins considérable, une phase vitreuse qui joue essentiellement le rôle de liant de différents éléments cristallins.

Les principaux paramètres sont alors: la quantité de phase liquide, sa viscosité, sa mouillabilité, les solubilités respectives.

La mouillabilité est quantifiable:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

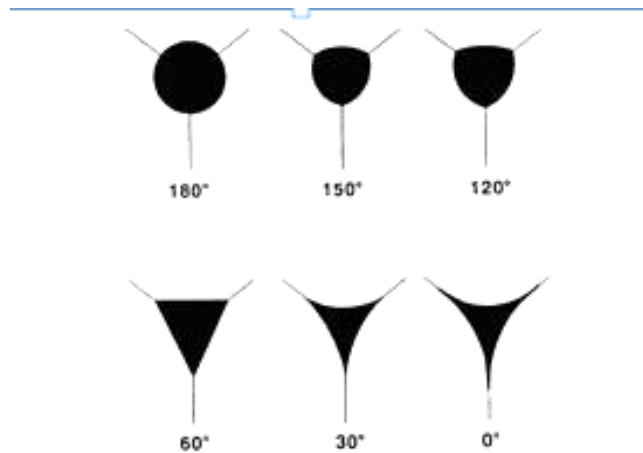
avec  $\gamma_{LV}$  énergie liquide vapeur

$\gamma_{SV}$  énergie solide vapeur

$\gamma_{SL}$  énergie solide liquide

$\theta$  angle de contact

au sein d'un solide granulaire qui contient un liquide :  $2\gamma_{SL} \cos(\theta/2) = \gamma_{JG}$  , avec  $\gamma_{JG}$  énergie de joint de grains.



**Figure I.15:** Pénétration du liquide entre les grains, selon la valeur de  $\theta$ .

Les phénomènes mis en jeu sont :

- le réarrangement des particules et écoulement visqueux, dus aux variations de tension superficielle qui conduit à une forte densification
- la dissolution-reprécipitation : dissolution des petites cristaux de la phase solide dans la phase liquide et reprécipitation sur les plus gros cristaux
- coalescence et croissance des particules : la phase liquide s'élimine par formation de cristaux ou de solution solide.

Deux mécanismes limitent la croissance: la diffusion dans le liquide et les réactions aux interfaces liquide/solide. Le plus lent sera déterminant.

### **I.7.3.2. Techniques de frittage**

#### ***a) Frittage naturel***

On remplit le moule de la poudre que l'on chauffe à la température de frittage ou on chauffe la pièce moulée. C'est un procédé économique mais on observe souvent une porosité résiduelle importante. Pour diminuer cette porosité et éviter la croissance exagérée, il faut avoir recours à des ajouts et contrôler l'atmosphère de frittage. Après traitement, on peut obtenir une densité supérieure à 95% de la valeur de densité théorique.

#### ***b) Frittage sous-charge***

On comprime le matériau dans un moule de manière uniaxiale à haute température. On utilise ce procédé en métallurgie des poudres. Pour obtenir des formes complexes sur la pièce finie, il faut avoir recours à un procédé coûteux: des l'usinage avec des outils diamantés.

Avec ce procédé, il est plus difficile d'obtenir des matériaux ayant une densité très proche de sa valeur théorique. Mais contrairement au frittage naturel, il n'est pas nécessaire d'avoir d'ajouts. Il n'est pas rare d'observer un matériau inhomogène lors du frittage sous charge, cela est dû à la présence de silice.

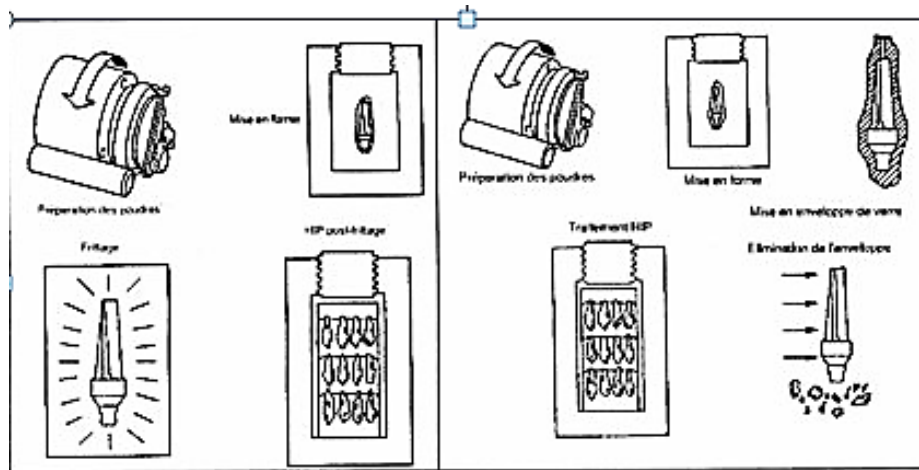
Les mécanismes du frittage sous-charge sont : réarrangement des grains, diffusion dans le réseau, diffusion aux joints des grains et déformation plastique et écoulement visqueux.

L'inconvénient du frittage sous charge est de limiter la forme des pièces et l'usinage nécessaire devient très coûteux.

**c) Compaction isostatique à chaud (CIC) ou HIP**

Au lieu d'utiliser le frittage sous charge, on peut pour améliorer la qualité des pièces utiliser le pressage isostatique à chaud ou HIP (Hot Isostatic Pressing) qui prend malgré son prix élevé une place de plus en plus importante. Les défauts du frittage sont plus faibles et l'homogénéité est supérieure.

Les deux principales méthodes impliquant le HIP sont la consolidation directe et l'opération de postfrittage.



**Figure I.16:** Principales méthodes impliquant le HIP.

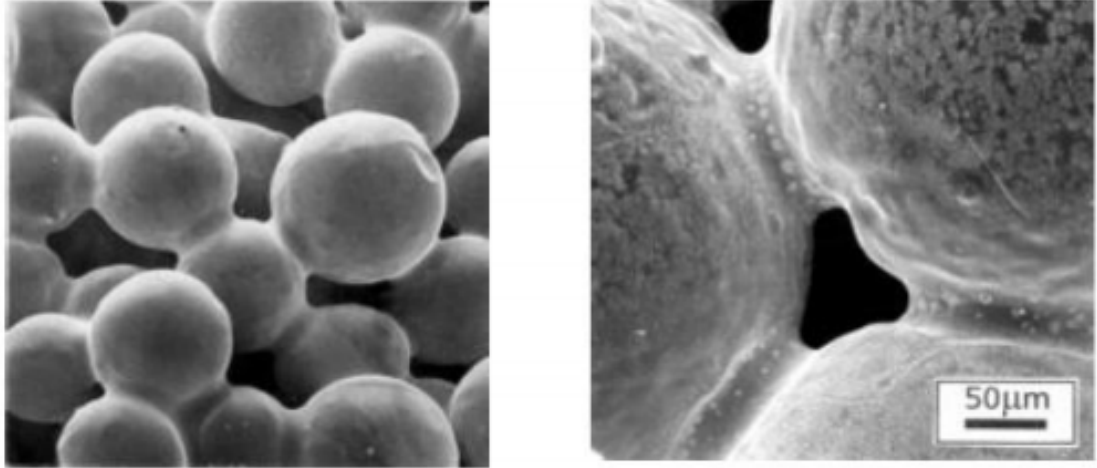
Les différentes étapes de ce procédé sont le gainage de la poudre, l'élévation à une température de plastification de la gaine et l'obtention un frittage à l'aide d'une pression uniforme sur la pièce. Des essais de compression isostatique à chaud ont mis en évidence une loi :

$$f(\rho) = \frac{1}{9} \left( \frac{\rho'}{\rho} \right)^{\frac{2}{n+1}} \frac{\rho}{AP^n}$$

Avec  $\rho'/\rho$  le taux relatif de densification pendant la CIC, et P la pression pendant l'essai.

### I.7.3.3.Principe du frittage

Le mécanisme de base du frittage est la création de liaisons entre les grains de poudres par diffusion d'atomes sous l'action de contraintes superficielles et de la température.



**Figure I.17:** Liaisons entre les grains de poudre par diffusion [57].

---

## ***CHAPITRE II***

***Alliages étudiés et techniques expérimentales utilisées***

---

## II.1. Matériau étudié

### II.1.1. Choix des matériaux étudiés

Les échantillons solides d'alliages binaires Al-10 à 60% m Co étudiés dans ce travail de recherche ont été élaborés sous vide, à partir de pastilles de 8g à 10 g de mélanges de poudres de pureté de laboratoire (99%) compactés à froid. Une série d'alliages binaires Al-Co de compositions nominales Al-%m.Co ( $X = 10, 20, 40, 50$  et  $60$ ) a été choisie sur le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Al- Co (Figure I-1) ChapI.

Ces compositions d'alliages binaires Al-10 à 60% m.Co étudiés ont été choisies sur une gamme de compositions couvrant au maximum les phases susceptibles de se former entre les éléments d'alliages Al et Co. Le tableau II-1 regroupe la série d'échantillons d'alliages Al- Co étudiés avec les masses et les compositions correspondantes.

### II.1.2. Préparation des alliages Al-Co

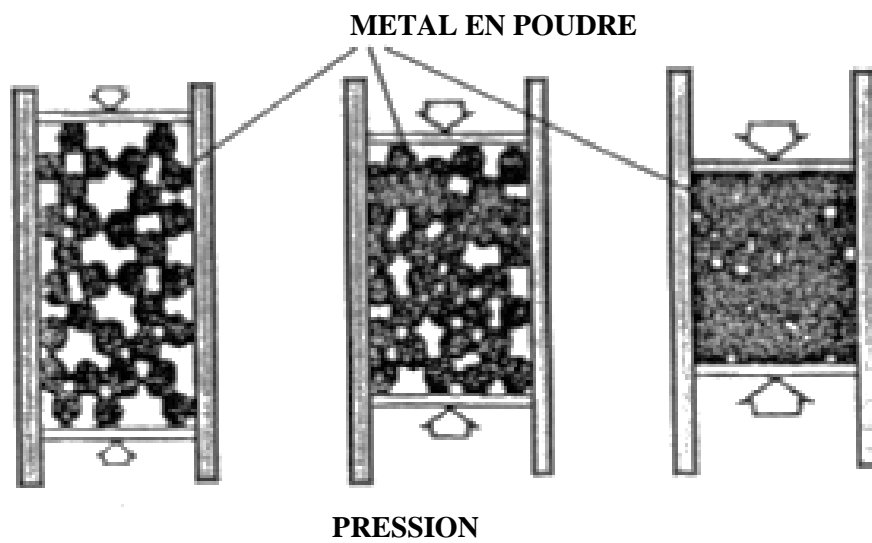
#### II.1.2.1. Pesée des poudres

La masse de chaque échantillon des alliages Al-Co à élaborer a été fixée à 8 g de mélange homogène de poudres d'aluminium et de cobalt. Des poudres fines entre 8 et 10 g de Al et de Co chacun selon la composition chimique choisie pour les alliages Al-X m.% Co avec  $10\% \leq X \leq 60\%$  (Tableau II-1) ont été pesées avec une grande précision ( $10^{-3}$ ) à l'aide d'une balance électronique très sensible (KERN EW/EG-N).

Echantillons AlCo	Masse de Co dans l'alliage (g)	%m. Co
B	0.8	10
C	1.6	20
D	2.4	30
E	3.2	40
F	4	50
G	4.8	60

**TableauII-1:** Masses et compositions des alliages Al-Co étudiés.

### II.1.2.2. Compactage à froid des poudres



Compactage sous forte pression mécanique à froid (10 tonnes) sous forme de pastilles dans une matrice cylindrique. Les pastilles résultantes sont de 16 mm de diamètre et 4 mm de hauteur.



**Figure II.1 :** Presse de frittage et pastille compactée.

### **II.1.2.3. Microscopie métallographique**

Le microscope métallographique permet d'examiner par réflexion les surfaces métalliques, et de nombreux procédés d'illumination sont utilisés pour interpréter les structures non seulement de façon qualitative, mais aussi, et de plus en plus, de manière quantitative. Avant de passer en revue les différentes techniques, il faut distinguer la macrographie, ou examen des surfaces avec des grossissements très faibles, technique souvent précieuse pour mettre en évidence des hétérogénéités de structure à l'échelle de la pièce examinée, de la micrographie qui a pour but d'examiner les détails de la structure dans la limite du pouvoir séparateur du microscope optique (0,5  $\mu\text{m}$  environ).

### **II.1.2.4. Découpe**

En métallographie, la préparation des échantillons commence par la coupe de l'échantillon et une bonne coupe augmentera la qualité du rendu final de l'échantillon. En effet, un choix pertinent de disque de coupe permet que l'échantillon ne surchauffe pas et par conséquent ne se déforme pas et conserve ses propriétés initiales.

### **II.1.2.5. Préparation par enrobage à froid**

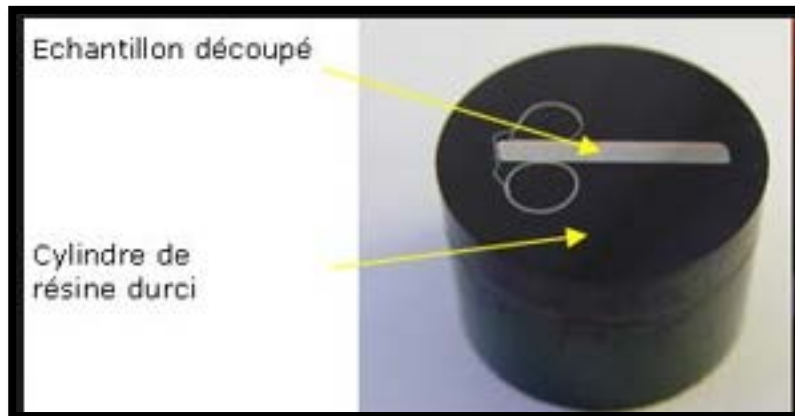
L'enrobage permet de limiter les effets de bords pendant l'étape de polissage. Cette opération vous permettra également:

- Lors d'un polissage manuel : de faciliter la préhension de l'échantillon
- Lors d'un polissage automatique : de réunir plusieurs échantillons dans un porte-échantillons dans des conditions optimales de serrage

Le choix s'effectue en fonction de la forme de la pièce et du type d'analyse à réaliser, notamment une analyse de bords dans le cadre d'un traitement de surface par exemple.

### **A froid:**

Celui-ci est préconisé pour préparer des échantillons individuels. Nécessite uniquement l'investissement des résine et des moules d'enrobage. Plus adapté à la métallographie de recherche.

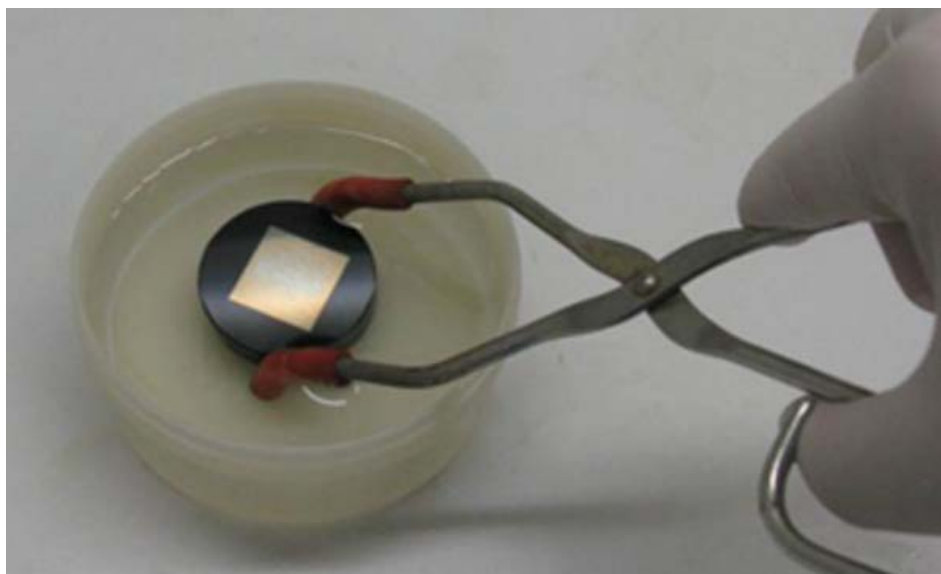


### **II.1.2.6 .Polissage**

Enfin, la dernière étape et non la moindre dans le processus de préparation d'échantillons est l'étape de polissage. Le polissage est un élément clef dans la chaîne de production d'un échantillon métallographique. Afin d'obtenir une surface hautement réfléchissante, sans rayure et déformation, les échantillons doivent être soigneusement rectifiés et polis avant qu'ils puissent être examinés au microscope avec du papier abrasif de différentes granulométrie décroissante (600, 800, 1000, 1200 et 2800) sous jet d'eau.

### **II.1.2.7. Attaque chimique**

L'attaque est un procédé chimique ou électrolytique utilisé après les procédures métallographiques de prépolissage de polissage. L'attaque améliore le contraste des phases afin de de révéler leurs micro- ou macrostructure.



Une attaque chimique a été effectuée par un réactif de Killer de la composition chimique suivante : 5ml d'acide fluorhydrique (HF) + 5ml de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) + 90ml de l'eau distillé ( $\text{H}_2\text{O}$ ) pour une durée d'attaque de 5 à 7s.

## **II.2. Techniques expérimentales utilisées**

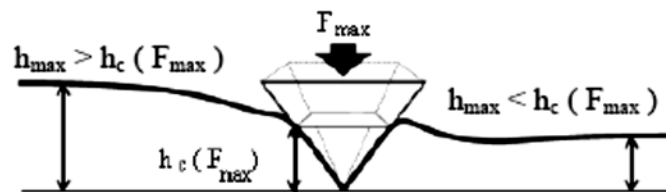
Après avoir été compacté à froid, tous les échantillons ont été chauffés à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Les observations métallographiques ont été effectuées dans un microscope optique Nikon Optiphot en microscopie optique équipé d'un CCD Sony modèle Iris), après polissage mécanique à différentes tailles de particules de papier abrasif suivi d'une attaque chimique avec une solution à base d'acide fluorhydrique, diffraction des rayons X, effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips fonctionnant avec une anticathode au cobalt de  $0,17902\text{ nm}$  et couvrant  $120^\circ$  sur  $2\theta$ . L'imagerie par microscopie électronique à balayage (SEM) et la microanalyse ont été réalisées via un appareil Philips SEM. Les tests de microdureté sont effectués à l'aide d'un microdromètre Vickers équipé d'un microscope Mitutoyo HM112, sous une charge variant de 100 à 150 g. L'empreinte a donc la forme d'un carré et sa profondeur est égale à  $1/7$  de la diagonale. La surface de l'empreinte est donc calculée à partir de cette diagonale.

## II.2.1 Généralités sur les tests de microdureté

### II.2.1.1 Principe de mesure de dureté

La dureté mécanique d'un matériau solide caractérise la résistance de ce matériau à la déformation sous l'effet d'une charge rigide  $P$ . Les tests de mesure de dureté, qui consistent à enfoncer un pénétrateur rigide (en général en diamant) dans le matériau solide, doivent avoir un caractère peu destructif et utiliser une charge normale et constante et à mesurer les dimensions de l'empreinte laissée par le pénétrateur rigide sur la surface plane du matériau solide indenté [58, 59].

Le nombre de dureté, ayant la dimension d'une pression, s'exprime alors par le rapport entre la force de la charge appliquée  $P$  et l'aire de surface de contact  $A_c$  projetée de l'empreinte  $H = P / A_c$ . Pendant l'essai de dureté, cycle charge-décharge, il se forme une empreinte d'indentation (Figure II.2) entourée d'une zone déformée plastiquement. Plus la dureté est élevée, plus l'empreinte et la zone déformée sont réduites.



**Figure II.2:** Comportement plastique sur la profondeur moyenne de contact  $h_c$ .

La déformation plastique est le résultat de microdéformations intervenantes à l'échelle de la maille cristalline à partir des défauts microstructuraux comme les précipités, les atomes en insertion ou en substitution et les dislocations.

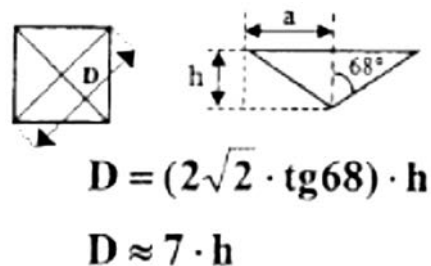
### II.2.1.2. Dureté Vickers

La méthode d'indentation Vickers qui est une technique de mesure de dureté non destructive, est généralement utilisée pour des pièces de petites dimensions où la lecture des

longueurs de diagonale est généralement lente.

Le principe de base d'un essai de dureté Vickers consiste à imprimer dans le matériau, une pyramide de base carrée d'angle au sommet  $136^\circ$ , sous une charge normale et constante et mesurer la diagonale de l'empreinte laissée sur la surface après annulation de la charge (retrait du pénétrateur). Le temps d'application de la charge est entre 10 et 15 secondes. On applique une charge normale et suffisamment faible pour que l'empreinte (déformation) induite par la pression de la pyramide Vickers soit localisée au dessus de la surface plane de l'échantillon de matériau solide à tester, on mesure les longueurs respectives des 2 diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de l'empreinte carrée à l'aide d'un appareil d'observation optique. On obtient la valeur  $d$ , moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ , qui sera utilisée pour le calcul du nombre de dureté Vickers caractéristique de la dureté du matériau.

Il est nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante afin que la pénétration ne déforme le matériau. Il faut une épaisseur de l'échantillon solide indenté de au moins huit fois la profondeur  $h$  de l'empreinte (Fig. II.3) [60, 61].



**Figure II.3:** Conditions sur la profondeur d'empreinte Vickers.

## II.2.2 .Diffraction des rayons X (loi de Bragg).

On peut dire que la diffraction est une déviation des rayons X, dans certaines directions caractéristiques, par les cristaux. L'image de diffraction (ou spectre de diffraction ou

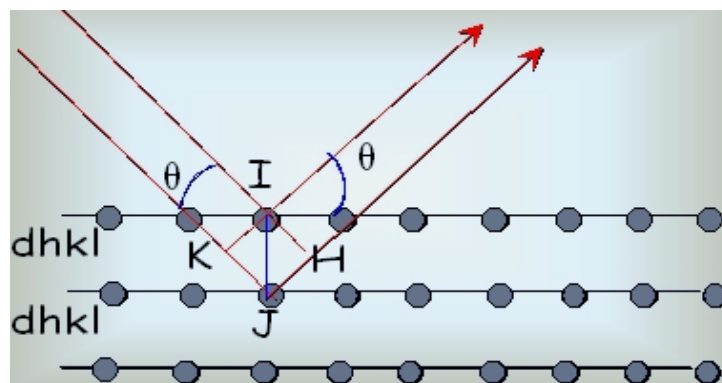
diffractogramme) imprimée sur un film ou analysée par un détecteur de RX est une propriété importante du cristal. Elle permet d'identifier le cristal si un spectre a déjà été obtenu antérieurement. C'est donc une méthode d'analyse. On représente l'équation fondamentale, régissant la diffraction par les cristaux, par la loi de Bragg qui est une construction dans l'espace géométrique. Cette loi est décrite en considérant des plans (hkl) du réseau direct. L'angle  $\theta$  du faisceau incident formé avec la famille de plans (hkl) est aussi l'angle de réflexion.

La condition de diffraction de Bragg s'obtient comme suit :

Soit  $d$  la différence de marche entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi :

$$d = KJ + JH \text{ ou } KJ = JH = dhk \sin \theta, \text{ donc } d = 2 dhk \sin \theta$$

Il y'aura diffraction constructive si :  $d = 2 dhk \sin \theta = n \lambda$



**Figure II.4:** Plans diffractants selon la condition de Bragg.

Remarques:

- Une réflexion (hkl) ne peut être observée que si le plan réticulaire correspondant fait avec le rayon incident monochromatique un angle de Bragg bien précis.
- L'angle de Bragg  $\theta$  n'est pas l'angle d'incidence de l'optique, mais son complément.

- En cristallographie pratique, on ne parle plus d'ordre de diffraction, on utilise la relation de Bragg sous la forme :

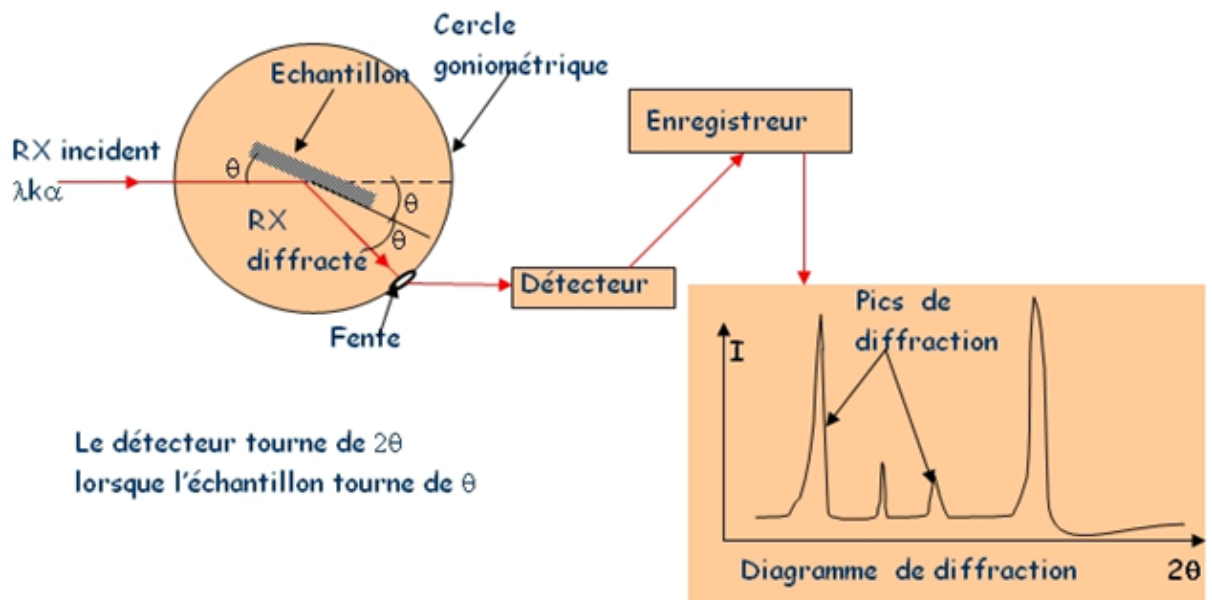
$$2(dhkl/n)\sin\theta = 2dh'k'l'\sin q = l \text{ avec } h' = nh, k' = nk, l' = nl$$

### II.2.2 .1 .Techniques de diffraction des rayons X

Les méthodes expérimentales permettant de vérifier la loi de Bragg sont principalement :

- La méthode de Laue,
- La méthode du cristal tournant,
- La méthode des poudres.

Nous nous limiterons à la méthode des poudres. Celle-ci consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le diagramme de diffraction qu'il émet. De la valeur de l'angle  $\theta_{hkl}$  de chaque raie, on déduit la distance réticulaire de la famille de plans (hkl) correspondante.



FigureII.5 : Principe de la diffraction-X

### **II.2.3. Microscopie électronique à balayage**

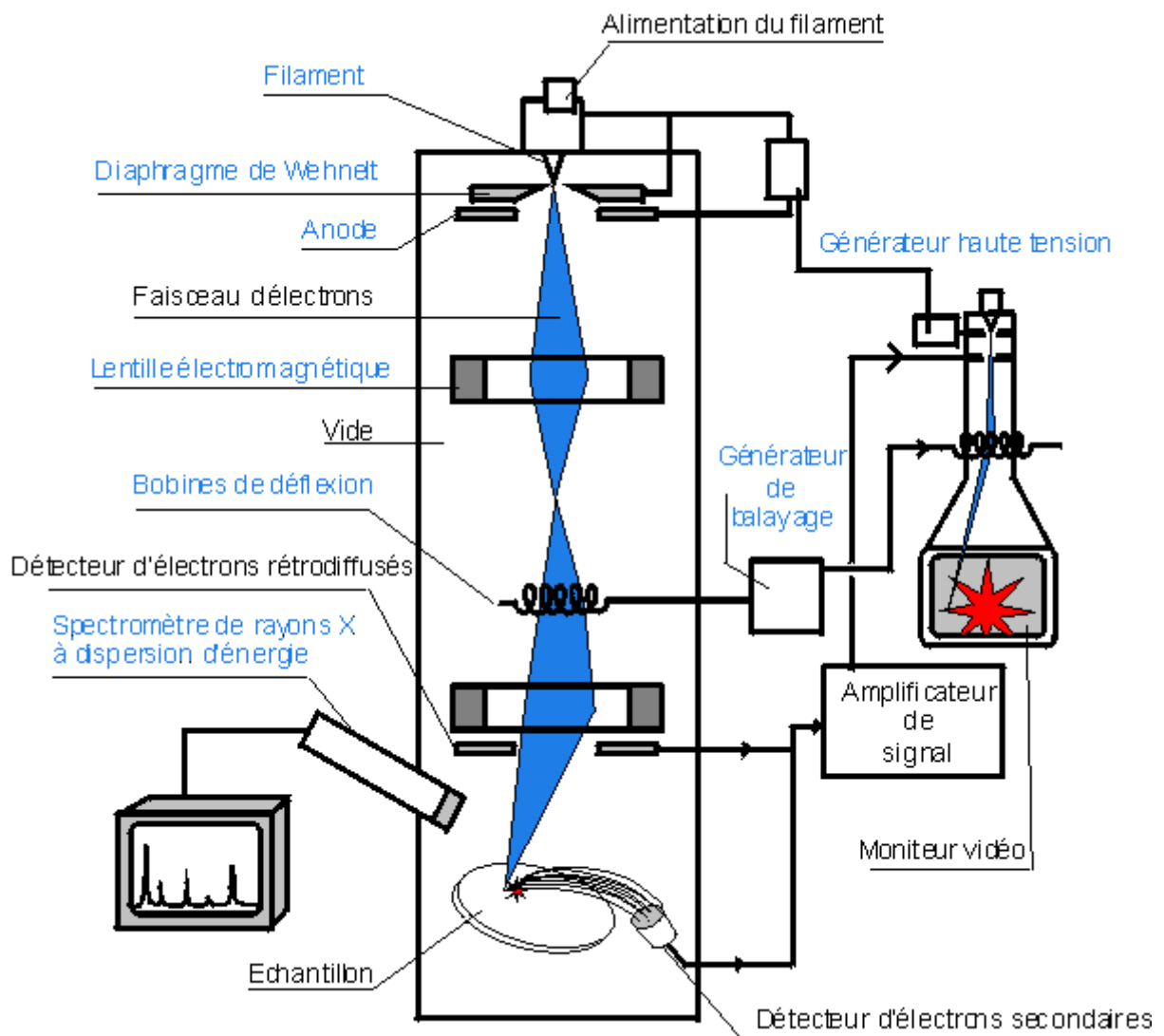
Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie... Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Le grandissement des microscopes optiques est limité à une valeur d'environ 1000 fois. En effet il n'est pas possible de séparer deux points plus proches l'un de l'autre que la longueur d'onde de la lumière utilisée.

De plus la profondeur de champ aux forts grandissements devient très faible et nécessite alors un polissage parfait des échantillons ce qui est incompatible avec une observation « dans l'état ». Un MEB utilise un faisceau d'électron à la place des photons utilisés dans un microscope optique.

Ceci permet de résoudre les deux inconvénients de la source lumineuse. La longueur d'onde du faisceau électronique est 100000 fois plus faible que celle de la lumière, et d'autre part l'ouverture de ce faisceau est très faible.

Un microscope électronique à balayage se compose de:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.



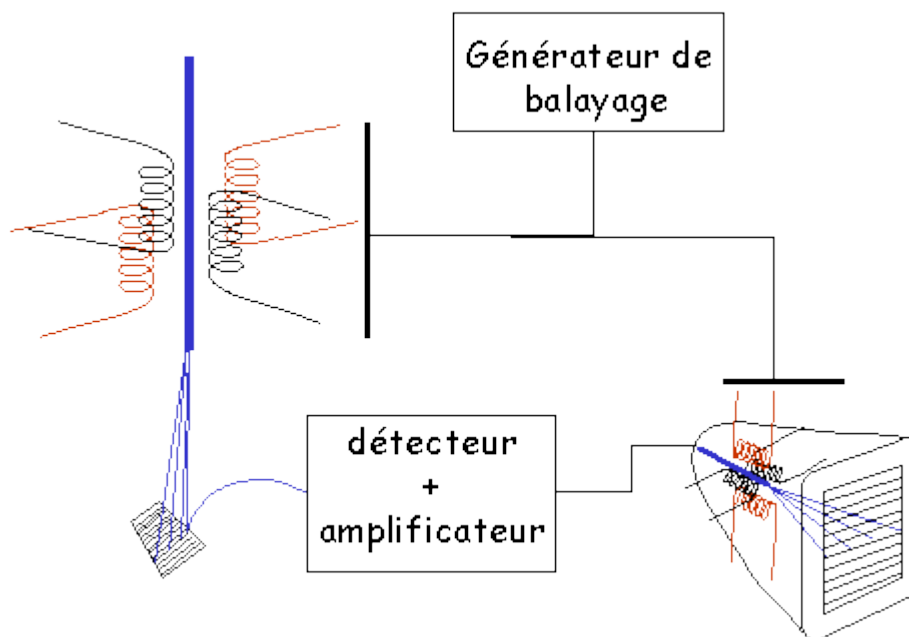
**Figure II.6:** Schéma de principe du MEB.

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm. Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes:

- des électrons secondaires,
- des électrons rétrodiffusés,
- des rayons X...

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui-même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.



**FigureII.7:** Acquisition de l'image par MEB.

Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.

Autrement dit si le faisceau d'électron est en haut à gauche de la zone balayée sur l'échantillon le faisceau d'électron de l'écran vidéo sera en haut et à gauche de l'image et si cette zone produit beaucoup d'électrons secondaires, la brillance de l'image en haut et à gauche sera importante. Le grandissement obtenu est le rapport de la surface de l'image vidéo sur la surface balayée sur l'échantillon.

#### **II.2.4. Microscope optique**

L'observation ainsi que l'étude de l'évolution structurale des échantillons, a été effectuée à l'aide d'un microscope optique à grand champ 1000 du type (ZEISS) équipé d'une camera photographique.



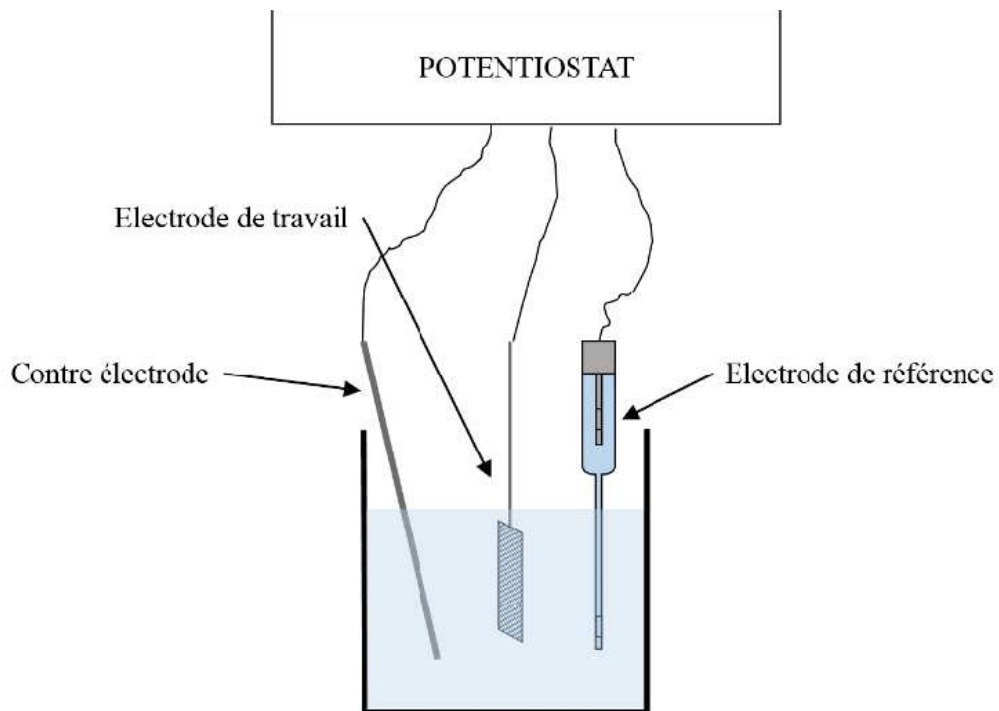
**Figure II-8:** Photo de l'ensemble d'observations au microscope optique.

#### **II.3. Evaluation de la résistance à la corrosion**

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface.

### *Cellule électrochimique*

La cellule électrochimique utilisée c'est une cellule comportant trois électrodes immergées dans l'électrolyte, à température ambiante, aérées et avec agitation modérée.



**FigureII.9:** Cellule électrochimique à trois électrodes

- 1. Electrode de référence:** Une électrode au calomel saturée par KCl (ECS).
- 2. Electrode de travail:** Echantillon à analyser, placée juste à proximité de l'électrode de référence.
- 3. Contre électrode:** Une grille en platine.

## II.4. Conditions de travail

Le tableau ci-dessous regroupe les conditions utilisées pour les essais électrochimiques.

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
<b>Mesure du potentiel à l'abandon <math>E_0</math></b>	Courant imposé	$I = 0$ Circuit ouvert
	Poids équivalent de l'aluminium	9
	Densité de l'aluminium	$2.7\text{g/cm}^3$
	Vitesse de balayage du potentiel	$0.2\text{ mV/s}$ ( $12\text{mV/min}$ )
	Potentiel de l'électrode de références ECS par rapport à l'électrode H <sub>2</sub>	$0.241\text{ mV/ENH}$
<b>Technique de tracé de la courbe de polarisation anodique et cathodique</b>	Potentiel initial	$E_0 - 250\text{mV}$
	Potentiel final	$E_0 + 250\text{mV}$
	Vitesse de balayage du potentiel	$0.2\text{ mV/s}$ ( $12\text{mV/min}$ )
	Poids équivalent de l'aluminium	9
	Densité de l'aluminium	$2.7\text{g/cm}^3$

**Tableau II.2:** Condition de mesures électrochimique.

---

---

***CHAPITRE III***

***RESULTATS***

---

---

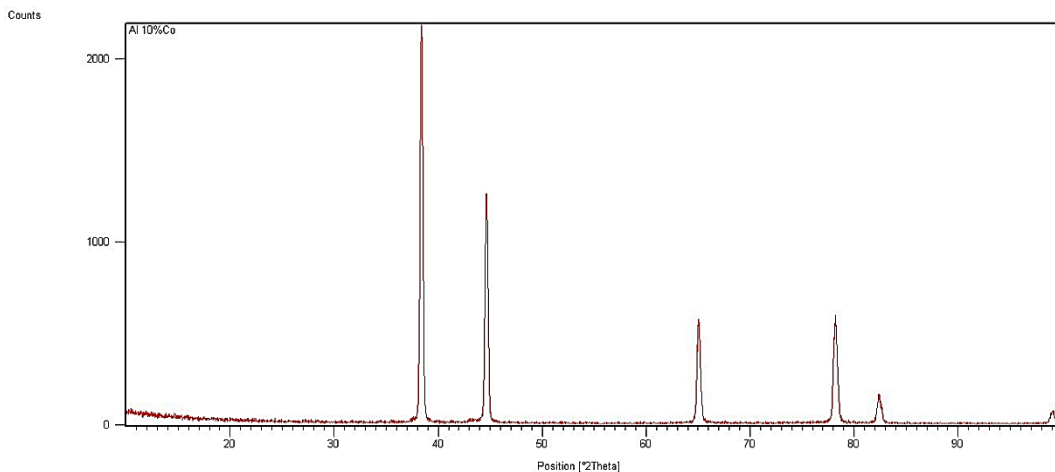
### III. Introduction

On tient à signaler que les séries d'expériences sur les alliages Aluminium-Cobalt, ont été effectuées suivant les techniques expérimentales décrites antérieurement dans le chapitre méthodes et procédures expérimentales.

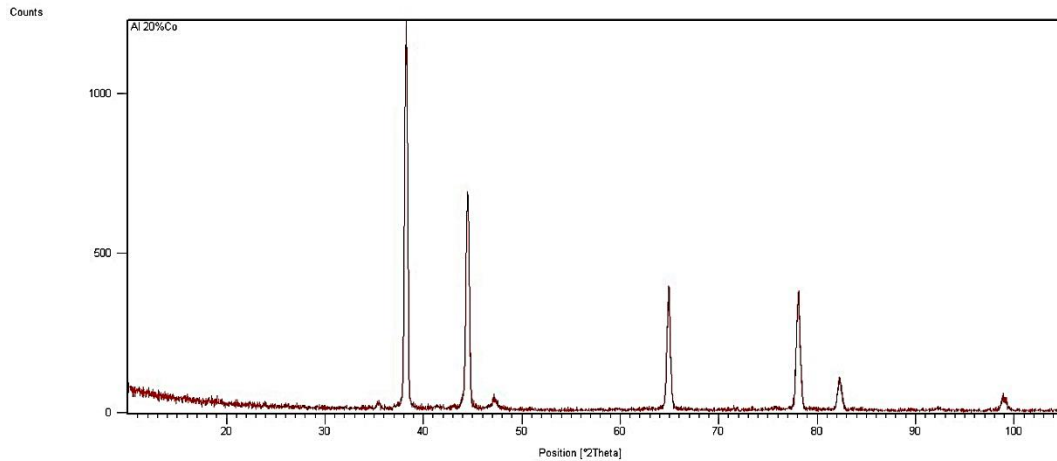
Les résultats de caractérisation de l'influence des opérations thermomécaniques, sur les propriétés physiques, microstructurales et chimiques, des alliages Aluminium-Cobalt (B, C, D, E, F, G) (Tableau II-1, Chapitre II), sont présentés comme suit:

#### III.1 Diffraction des rayons X

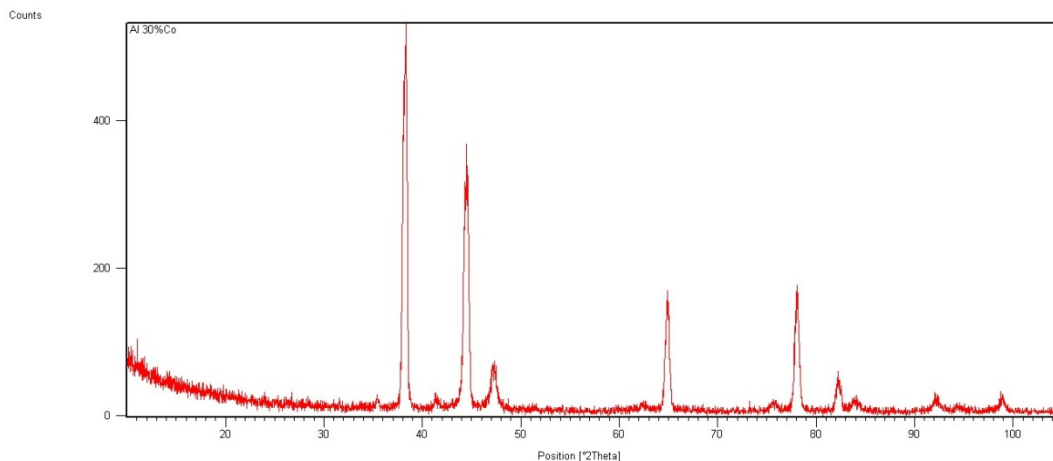
Les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) des échantillons (B, C, D) sont représentés dans les figures III.1, III.2 et III.3. La figure III.1 montre le spectre de diffraction à l'état initial de l'échantillon A où la phase majoritaire est l'aluminium, on y voit pratiquement toutes les raies (111), (200), (311), (220) etc.avec toutefois une texture d'orientation particulière au niveau de la raie (111). On peut remarquer, par ailleurs, qu'en plus des pics de diffraction de l'aluminium, des pics supplémentaires ont été observés et identifiés comme étant ceux du cobalt. Ceci est bien illustré dans les figures III.2 et figure III.3.



**Figure III-1:** Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Al-10%Co.

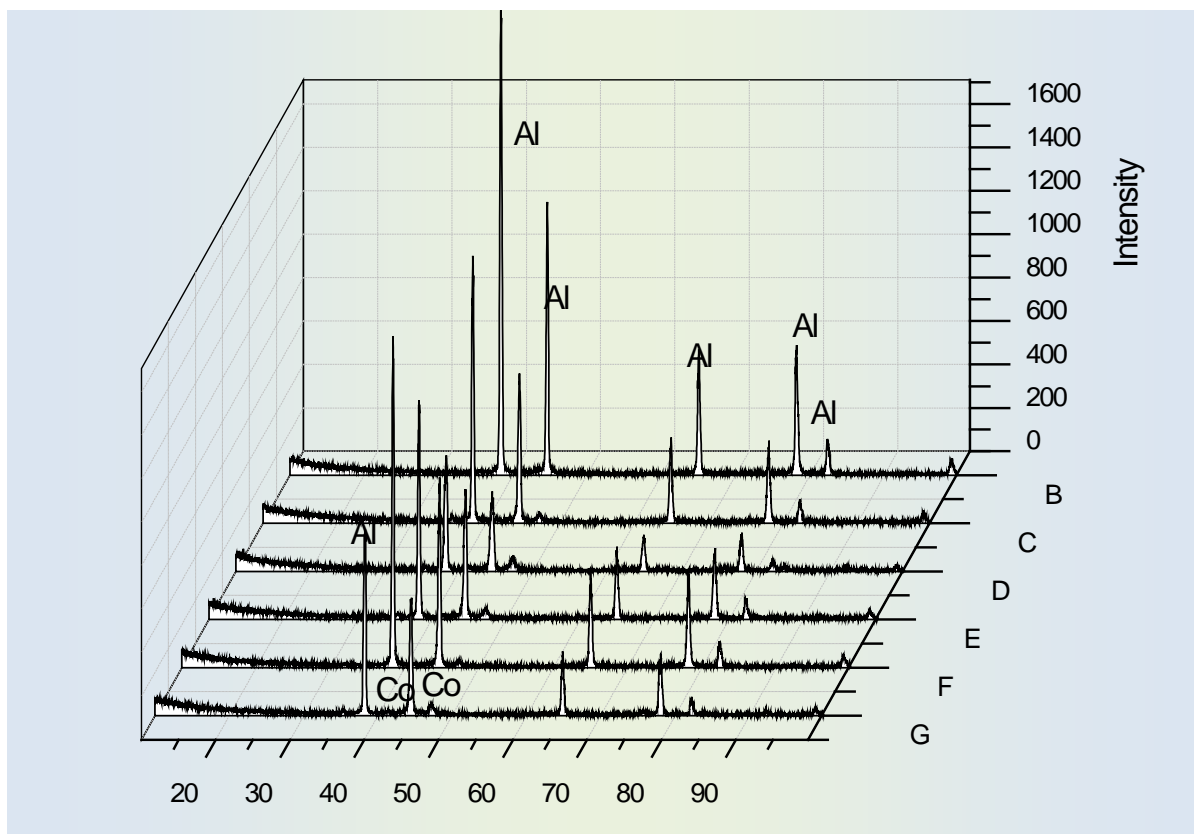


**Figure III-2:** Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Al-20%Co.



**Figure III-3:** Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30% m.Co.

La figure III-4 montre les diagrammes de diffraction des rayons X superposés, des différentes classes d'alliages Al-Co à l'état brut. On observe dans tous les cas, que les lignes de diffraction issues de l'aluminium sont plus intenses et plus fines que celles du cobalt. La présence de cobalt de structure hexagonale compacte doit également être notée, en particulier, dans les nuances à 30%, 40% et 60% Co.



**Figure III -4:** Al-X% m Co-Diagrammes de diffraction des rayons X superposés :( B: 10%, C: 20%, D: 30%, E: 40%, F: 50%, G: 60%).

Les microstructures observées des alliages Al-Co , riches en aluminum, se composent toutes, de 0 à 60% m.Co, de la phase prévue par le diagramme d'équilibre de phases du système d'alliages binaires Al-Co (Figure I-1, Chapitre I) à savoir, la solution solide CFC Al.

Les caractéristiques de DRX des alliages binaires Al-30% m.Co, Al-40% m.Co et Al-60% m.Co comparées à celles de l'aluminum pur et standard montrent que les microstructures observées révèlent une certaine texture cristalline d'orientation dominée par la ligne de pic  $(111)_{Al}$  de position angulaire standard  $2\theta = 38.472^\circ$  [62].

-Les raies fondamentales sont les plus intenses et issues de la réflexion sur les plans (hkl) de la structure cubique à faces centrées (111), (200).

### III.2. Variation du paramètre cristallin avec la teneur en cobalt

Les spectres diffractogrammes DRX des alliages binaires Al-Co, Al-0 à 60% Co, permettent de déterminer l'évolution du paramètre cristallin  $a_{Al}$  (Figure III-5) du réseau CFC d'aluminium en solution solide  $\alpha$ Al en fonction de la teneur de cobalt dans ces alliages. Nous avons fait nos calculs, en utilisant l'équation (1).

$$a_{AB} = (1 - x) \cdot a_A + x \cdot a_B \quad (1)$$

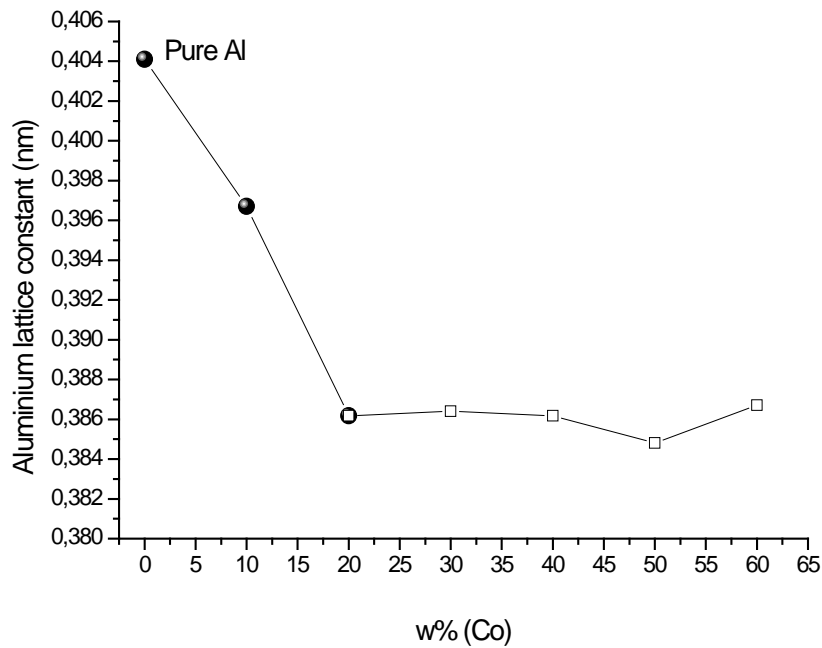
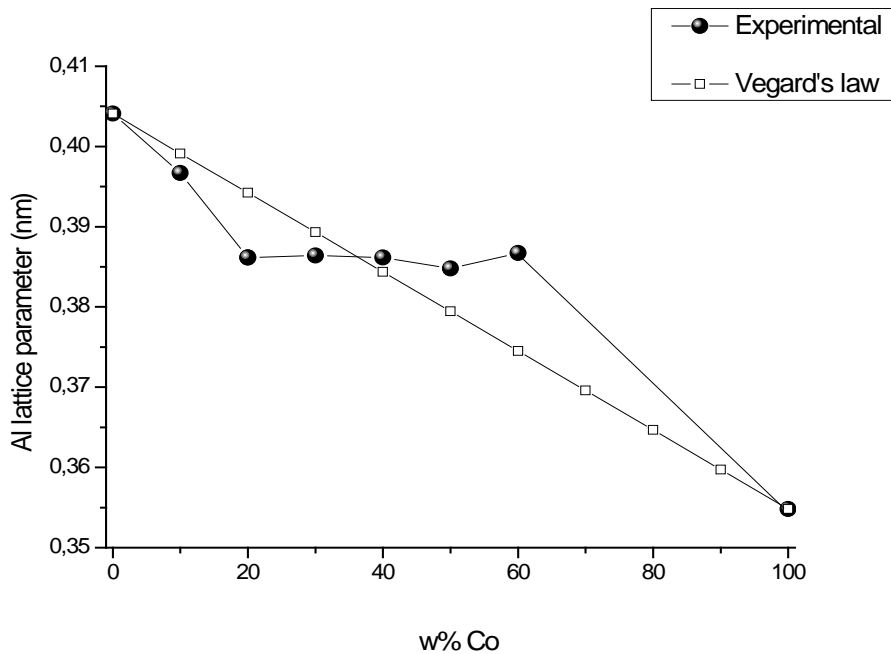


Figure III-5 : Évolution de paramètre de réseau d'Al dans les alliages binaire Al-Co.

Le cobalt a un rayon atomique plus petit que celui de l'aluminium - ( $r_{Co} = 0.125\text{nm}$  et  $r_{Al} = 0.143\text{nm}$ ), donc on s'attend à ce que le paramètre de réseau de l'aluminium diminue progressivement que le cobalt soit ajouté. La figure III-5 montre cette variation du paramètre cristallin de l'aluminium en fonction de la teneur en cobalt. On constate que ce dernier diminue jusqu'à 20% Co, puis se stabilise presque pour la teneur en cobalt entre 20% et 60%, cela signifie qu'il n'y a pratiquement pas de changement significatif dans le réseau de l'aluminium même après addition de plus de Co [63], ce qui indique qu'aucune autre dissolution du cobalt n'a eu lieu. La diminution initiale de  $a_{Al}$  indique la dissolution d'atomes Co de plus petite taille dans le réseau de Al [64,65]. Par rapport à la loi de Vegard, la figure III-6, montre une déviation négative du paramètre de réseau entre 0% et 20% Al pour passer à un écart positif entre 40% et plus.



**Figure III-6:** Évolution de paramètre de réseau d'Al dans les alliages binaires Al-Co par rapport à la loi de Vegard.

### III.3. Etude micrographique par microscopies optique

#### · Échantillon B ( Al-10%Co):

La présence de la phase dominante (Al) (couleur Claire dans l'image de microscopie optique) est importante et est distribuée de façon homogène. La présence de l'autre type de phase de couleur plus foncée est moins importante Figure III-7. On note toutefois la présence de pores résultant de l'opération de compactage. On verra par la suite que la porosité diminue avec la teneur en cobalt.



**Figure III-7:** Micrographie optique de l'alliage Al-10%Co.

#### · Échantillon C ( Al-20%Co):

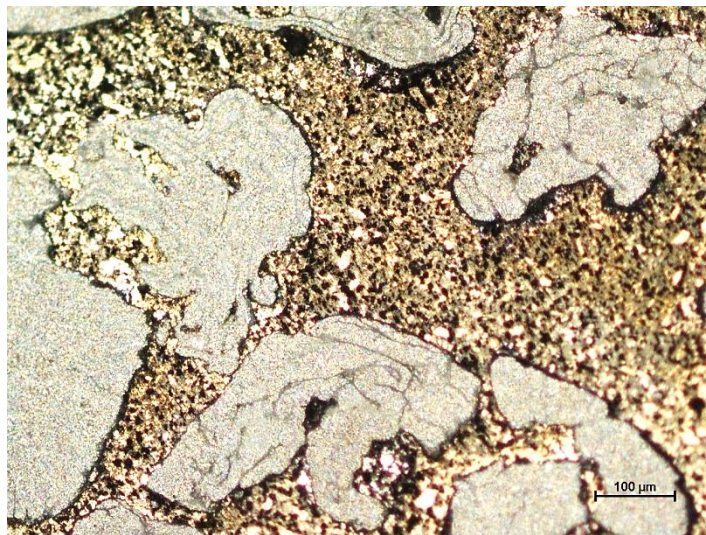
La phase majoritaire (solution solide d'Aluminium) possède une taille moyenne de grains relativement plus élevée que celle de la phase minoritaire (cobalt) jouant le rôle de renfort Figure III-8.



**Figure III-8:** Micrographie optique de l'alliage Al-20%Co.

**· Échantillon D ( Al-30%Co):**

Il a été remarqué que la phase dominante se présente de façon similaire à celle observée dans l'échantillon C, par contre la seconde phase est constituée majoritairement de cobalt Figure III.9 et occupe l'espace entre les grains d'aluminium.



**Figure III-9:** Micrographie optique de l'alliage Al-30%Co.

· **Échantillon E ( Al-40%Co):**

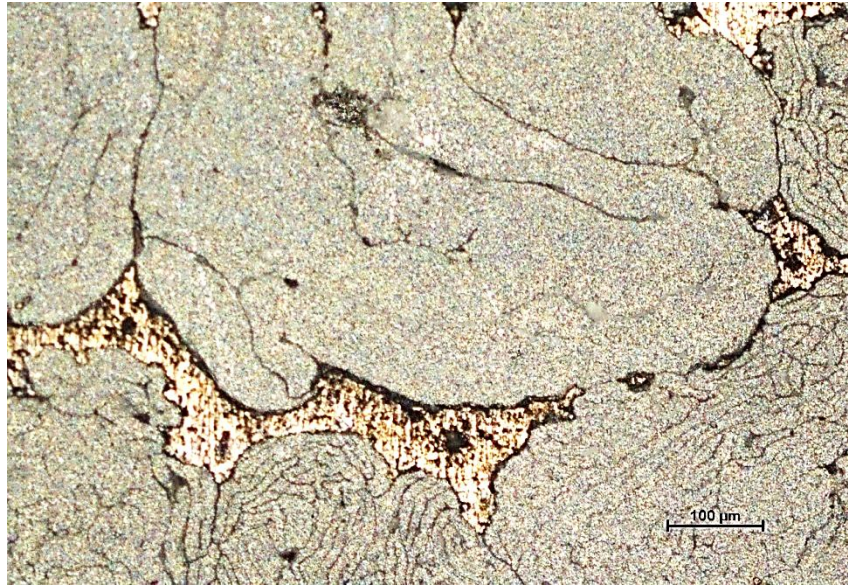
Pour l'échantillon E, la présence de la phase dominante, solution solide d'aluminium devient plus importante. Figure III-10. On note une plus forte consolidation du matériau avec constitution de joints plus ou moins visibles et certains tendent même à être rectilignes.



**Figure III-10:** Micrographie optique de l'alliage Al-40%Co.

· **Échantillon F ( Al-50%Co):**

La présence de la phase dominante devient de plus en plus importante Figure III-11. Sa fraction volumique est à son maximum et est plus importante que dans l'échantillon E. Cela prouve que le cobalt a diffusé dans l'aluminium pour former une solution solide. La situation est telle qu'on est en présence de trois phases: Aluminium (solution solide), Aluminium pur et cobalt. Ceci est justifié sur la micrographie optique de la figure III-11, où malgré le fait qu'on soit à 50%Co, l'aluminium semble majoritaire par rapport au cobalt.

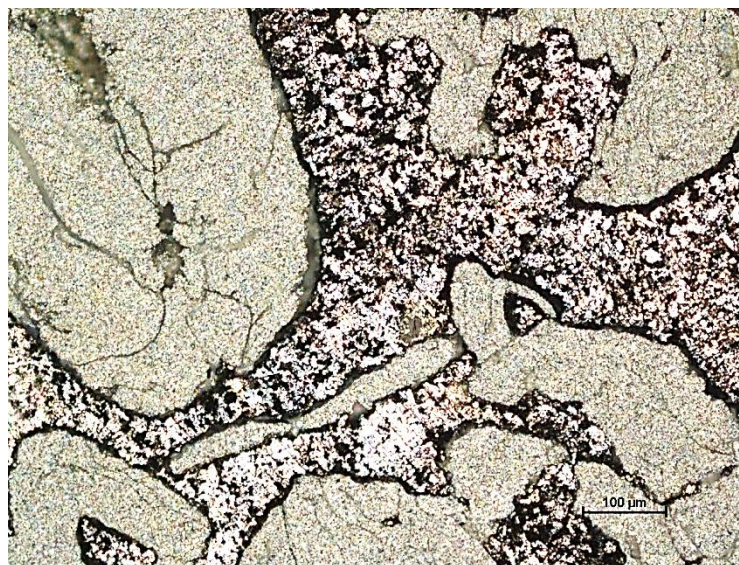


**Figure III-11:** Micrographie optique de l'alliage Al-50%Co.

**Échantillon G (Al-60%Co):**

On observe une diminution ou retrait de la phase dominante, au profit du cobalt qui semble reconquérir du terrain, vu qu'on est du côté riche en cobalt du diagramme d'équilibre de phases du système Al-Co. (Figure I.1 Chapitre I).

La phase contrastée (probablement solution solide de Al dans le cobalt) est présente avec une fraction volumique nettement plus importante que pour l'échantillon F, mais la distribution n'est pas homogène. Figure III-12.

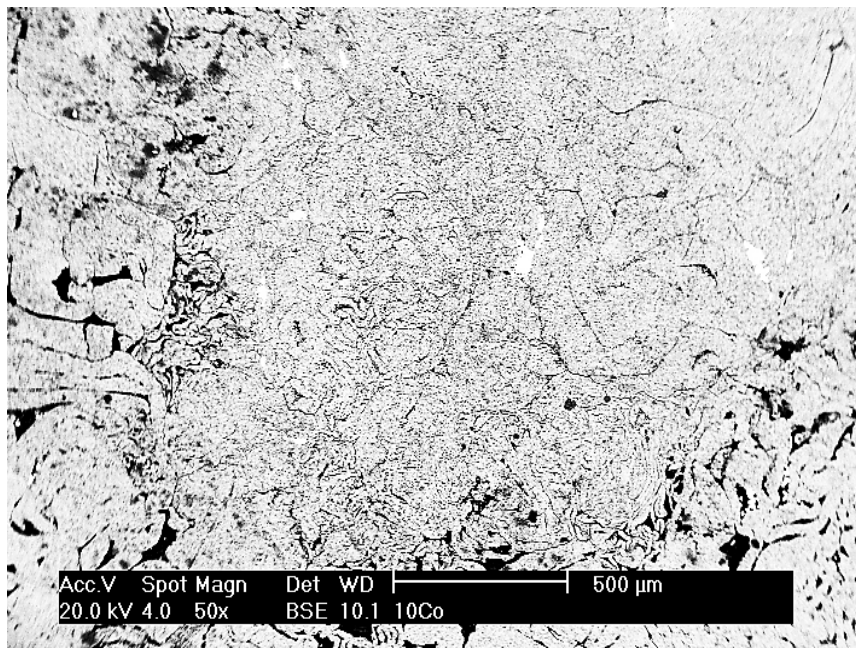


**Figure III-12:** Micrographie optique de l'alliage Al-60%Co.

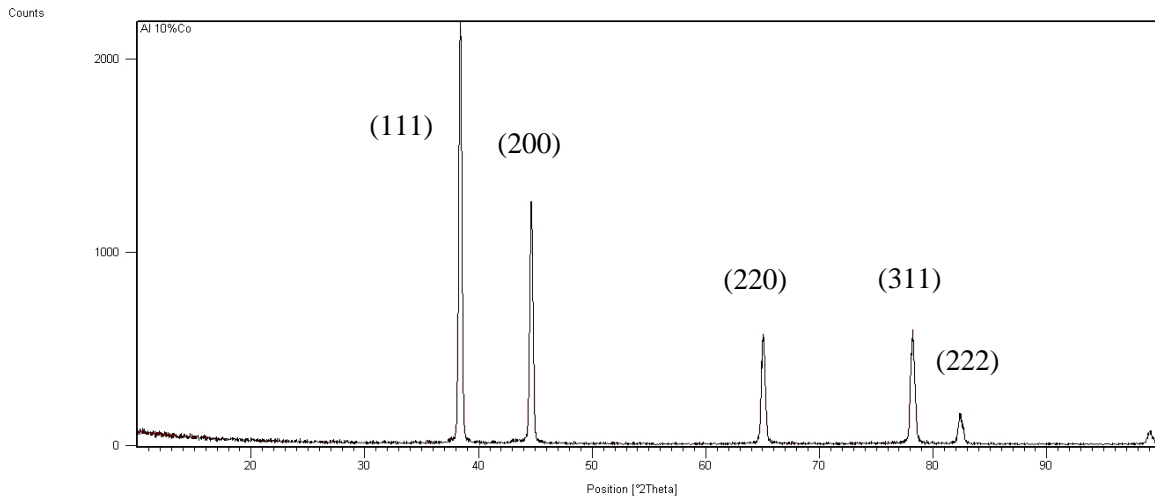
Toutes ces observations préliminaires, entreprises par microscopie métallographique, seront investies avec plus de détails par microscopie électronique à balayage qui fera l'objet du paragraphe suivant.

#### **III.4. Etude micrographique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations par microscopie électronique à balayage couplées à la microanalyse par rayons X des différents échantillons, réalisée dans le cadre de cette étude révèlent un certain nombre de caractéristiques propres à chaque type de matériau composite. Dans le cas de l'addition de 10% de cobalt à de l'aluminium pur et comme le montre la micrographie de la figure III-13, le cobalt diffuse dans la matrice d'aluminium après l'opération de compactage. Cette observation est corroborée par le diagramme de diffraction des rayons X de la figure III-14, où toutes les lignes correspondent à celles de l'aluminium fcc.



**Figure III-13:** Image MEB de Al-10% Co.



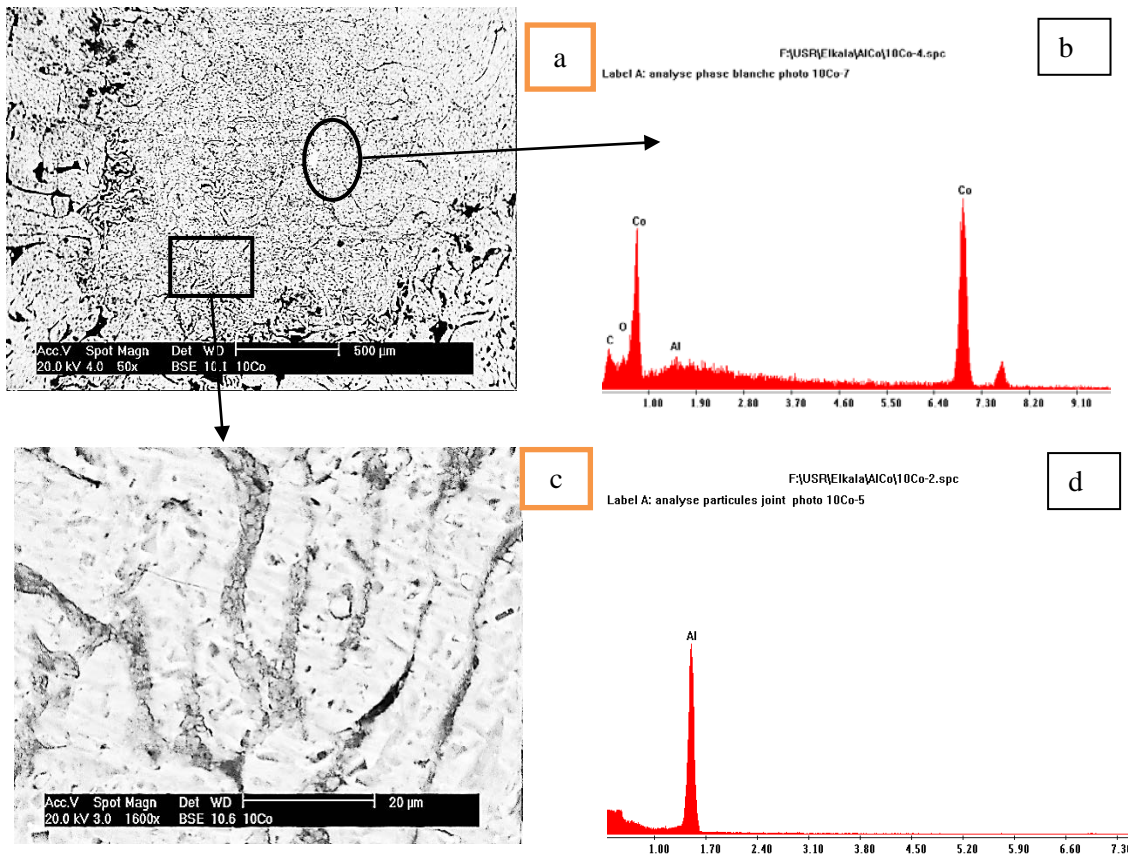
**Figure III-14:** Diagramme de diffraction X de Al-10% Co.

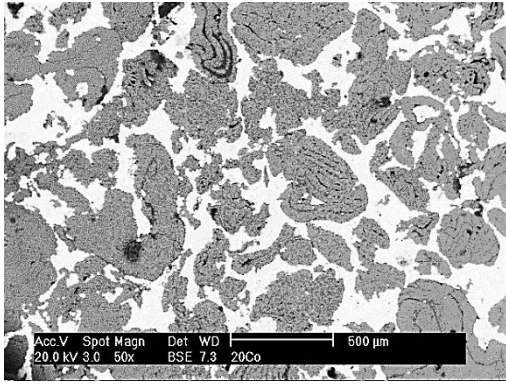
L'image de microscopie électronique à balayage obtenue à partir de Al-10% Co Figure III-15a montre une structure duplex formée d'aluminium (gris foncé) et de cobalt (blanc) supportée par le spectre d'analyse-x (EDS) Figure III-15b prise à partir de la zone d'aluminium. Lorsque la teneur en cobalt est de 20%, la structure présente une certaine évolution par rapport à celle contenant 10% de Co. Figure III-15e et Figure III-15f, ce qui est normal, car le cobalt gagne plus de terrain au détriment de l'aluminium et ceci est également supporté par le spectre EDS de la figure III-15h issue de la zone SEM de la figure III-15g à partir de Al-30%Co, prise du cobalt en blanc et de l'aluminium en gris foncé. Ce n'est plus vrai lorsque la teneur en cobalt atteint 40%. Figure III-15i, la structure change à nouveau, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que le cobalt diffuse dans l'aluminium pour former une solution solide.

Lorsque la teneur en cobalt atteint 50% Co, on remarque un changement de microstructure tant sur le plan morphologique que sur le plan de la fraction volumique, des phases présentes, en comparaison avec Al-40% m.Co et Al-30% m.Co. L'image de microscopie électronique à balayage de la figure III-15 j couplée à l'analyse EDS montrée dans la figure III-15k et correspondant à Al-50% Co, montre une structure triplex constituée d'aluminium solution solide, d'aluminium

pur et de cobalt , le cobalt apparait sous forme d'îlots de couleur blanche voire gris clair où peut coexister les deux formes allotropiques, alors que l'aluminium solution solide apparait sous forme d'îlots de couleur grise quant à l'aluminium pur sa couleur est gris foncé. Figure III-15 l-m-n.

L'échantillon Al-60% m.Al, et comme le montre la figure III-15o-p et son spectre EDS associé est constitué d'une structure particulière constituée de cobalt majoritaire, et d'aluminium probablement en solution solide dans le cobalt avec toutefois la présence d'une seconde phase dispersée à l'intérieur des grains de cobalt .Figure III-15q.

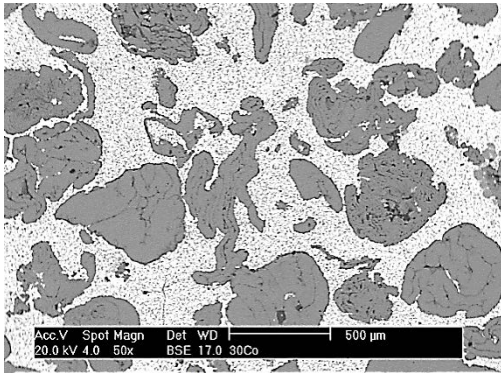
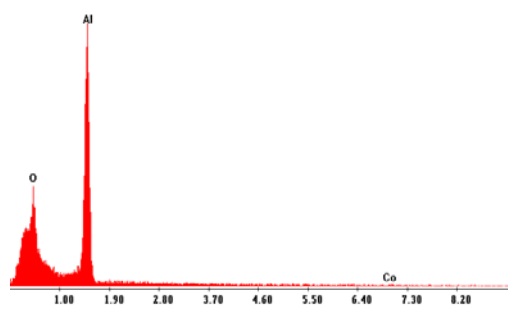




e

F:\USFR\Ekale\AlCo\20Co-1.spc  
Label A: analyse phase noire dans particule aluminium photo 50Co-4

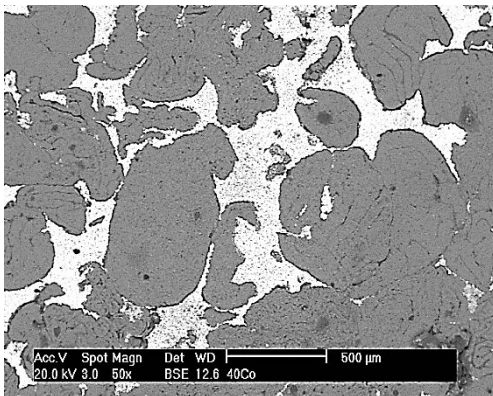
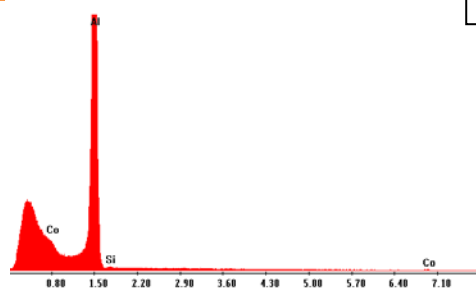
f



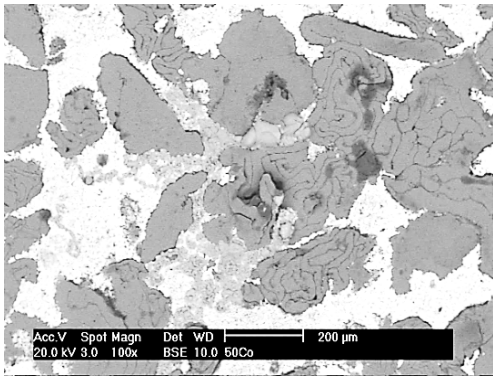
g

F:\USFR\Ekale\Tehab\AlCo\30Co-2.spc  
Label A: analyse particule aluminium

h



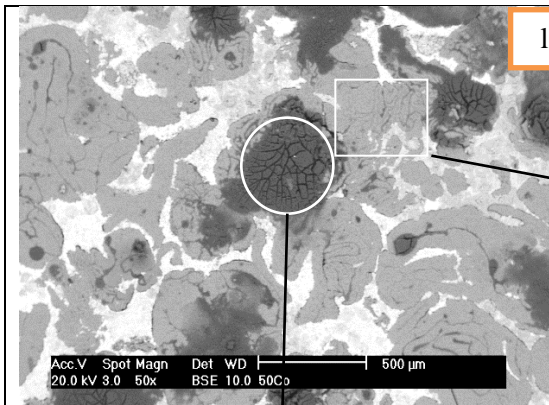
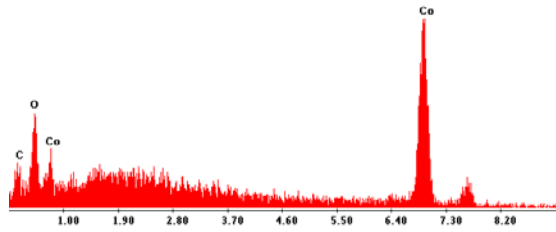
i



j

F:\USFBE\kaka\AlCo\50Co-1.spc  
Label A: analyse phase gris photo 50Co-2

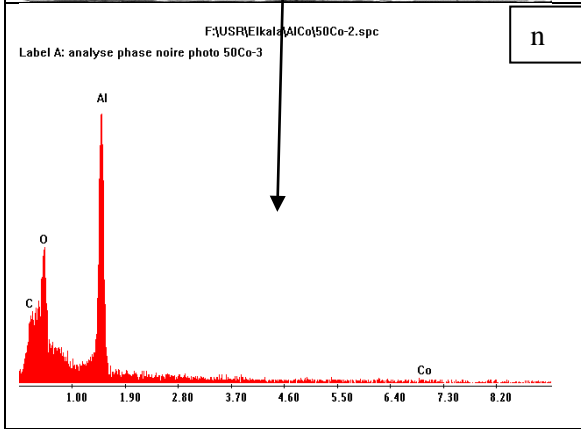
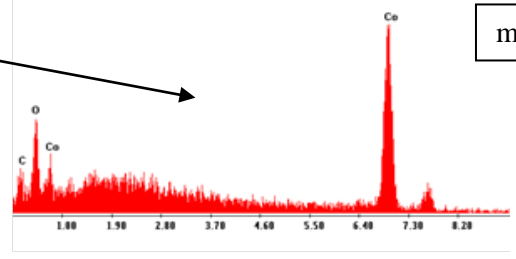
k



l

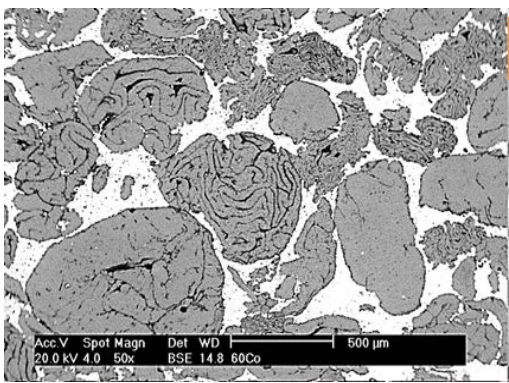
F:\USFBE\kaka\AlCo\50Co-1.spc  
Label A: analyse phase gris photo 50Co-2

m



n

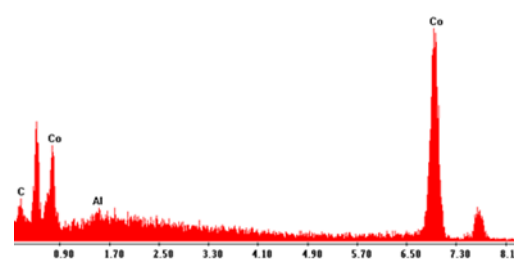
F:\USFBE\kaka\AlCo\50Co-2.spc  
Label A: analyse phase noire photo 50Co-3

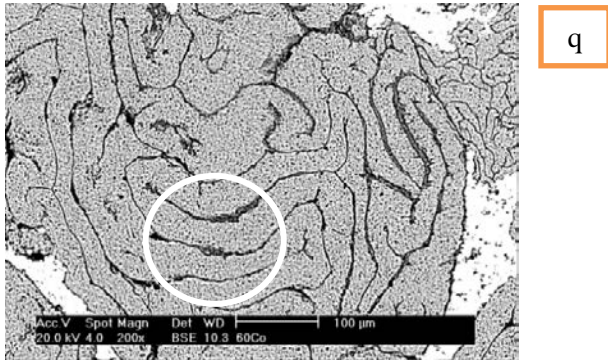


o

F:\USFBE\kaka\AlCo\60Co-5.spc  
Label A: analyse phase gris photo 60Co-8

p

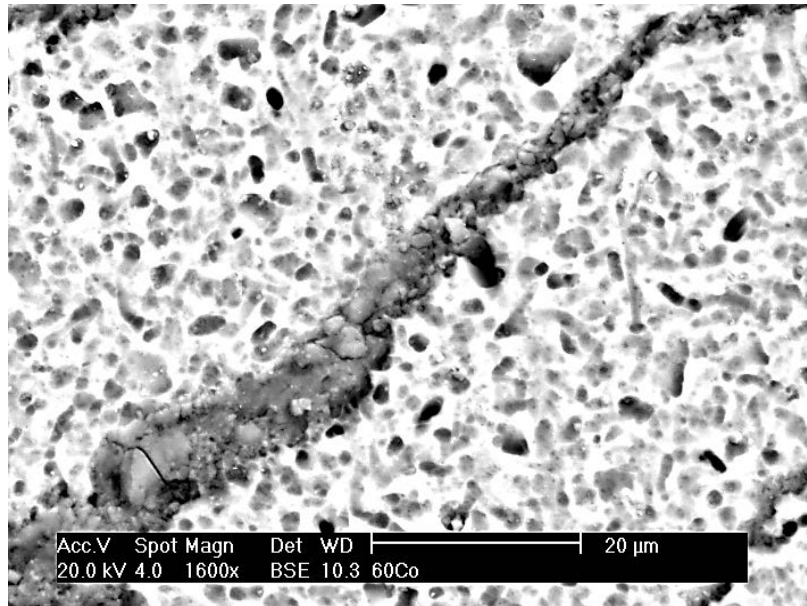




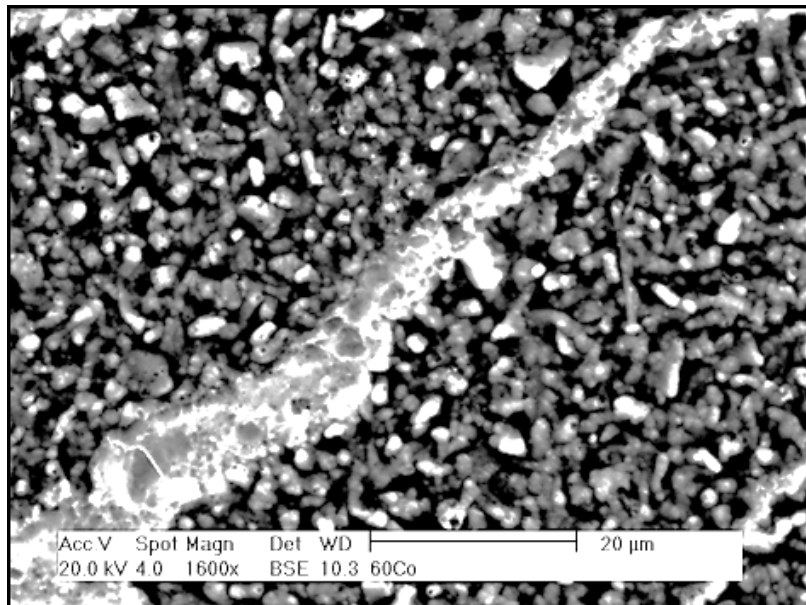
**Figure III- 15:** (a-b, c-d, e-f, g-h, i, j-k, l-m-n, o-p, q) Micrographies de microscopie électronique à balayage MEB et spectres X-EDS associés, respectivement, pour les matériaux étudiés B, C, D, E, F et G.

Un agrandissement de la zone en gris clair marquée d'un cercle Figure III-15q (Al-60%Co), montre une densité élevée de particules avec une taille moyenne de l'ordre de 3 µm de part et d'autres d'une frontière séparant les zones d'iso-densité Figure III-16a. Les particules, pour la plupart, ont une forme ellipsoïdale. L'image de contraste inversée montrée par la figure III-16b met en évidence la forme des particules dispersées autour de la limite séparant les domaines d'iso-densité. En se référant au diagramme d'équilibre de phases du système Al-Co, il pourrait s'agir de la phase AlCo ordonnée B<sub>2</sub> type CsCl.

a)



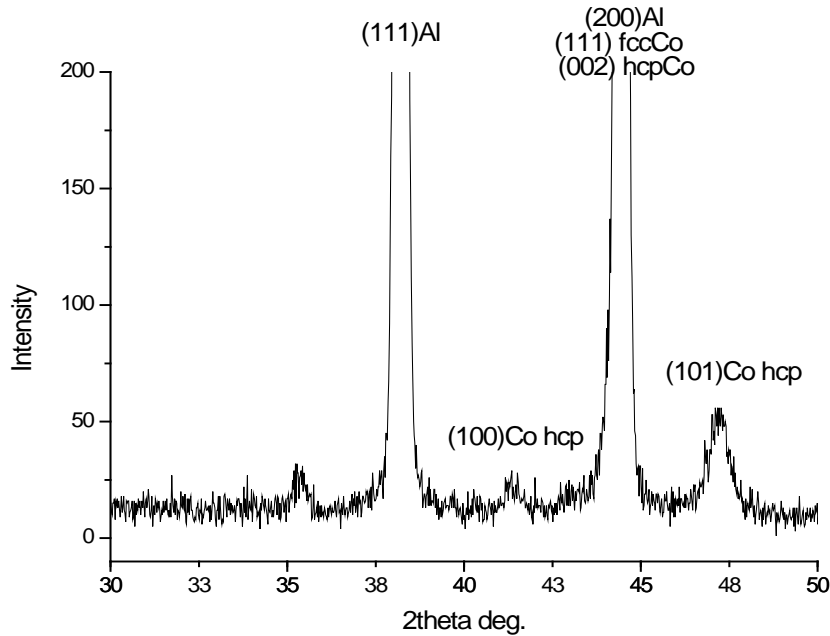
b)



**Figure III-16:** a)-Zoom de la zone sélectionnée avec un cercle sur la figure III-15q montrant les particules de la seconde phase. b)-Contraste inversé de la même image montrant la morphologie des particules.

Un agrandissement du diagramme de diffraction des rayons X entre  $30^\circ$  et  $50^\circ$  montre la coexistence du cobalt hcp avec le cobalt cfc résultant de la transformation allotropique de ce

dernier suite à la pression exercée par compactage; avec probablement la présence de la phase  $\beta$ CoAl ordonnée prévue par le diagramme d'équilibre de phases du système Al-Co.



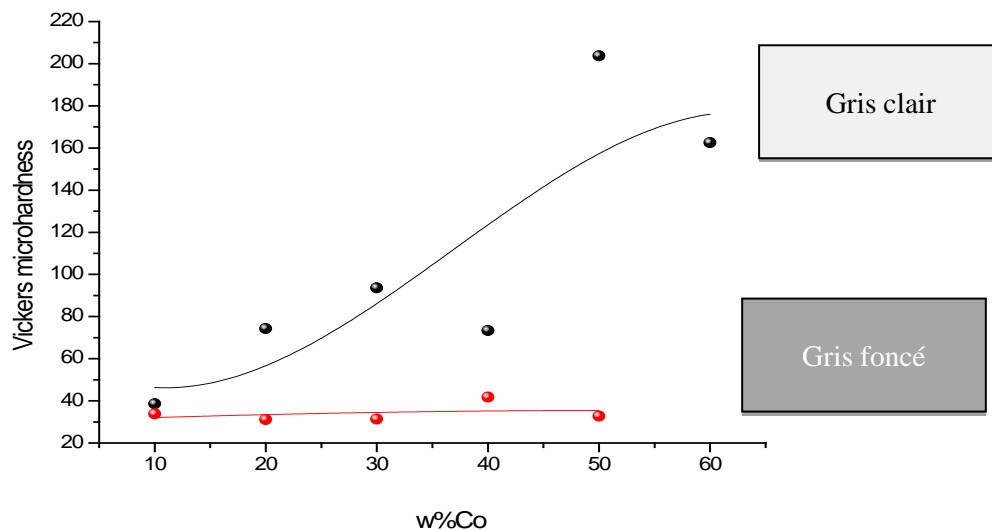
**Figure III-17.** Agrandissement du diagramme de diffraction aux rayons X dans l'intervalle: 30° à 50° montrant les pics de cobalt hexagonal avec du cobalt cfc dans Al-40% Co (matériau E).

### III-5- Microdureté des alliages binaires Al-Co

La compréhension des propriétés mécaniques des matériaux solides est essentielle pour développer des structures matérielles dures. L'indentation est une méthode caractéristique de mesure de la dureté des matériaux solides. L'indentation consiste à appliquer par l'intermédiaire d'un pénétrateur rigide sur la surface d'un matériau solide en général plane, un cycle charge-décharge localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique. Sous l'effet d'une charge, le pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester. Il est nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante afin que la pénétration ne déforme le matériau. On mesure les dimensions de l'empreinte et selon la technique d'indentation utilisée on en déduit un nombre de la dureté intrinsèque du matériau solide testé.

Dans l'intention de déterminer l'effet de durcissement du cobalt sur la dureté mécanique intrinsèque de l'aluminium et les alliages aluminium-cobalt, on a effectué des tests de microdureté Vickers sous charge faible sur les alliages binaires Al-Co.

La dureté des différentes nuances augmente avec la teneur en cobalt ajouté à l'aluminium de manière quasi linéaire (zone gris clair voir Figure III-15 e-g-i), comme on peut le voir dans la figure III-18 dans laquelle l'évolution de la dureté mesurée à partir de la zone gris foncé (voir Figure III-15 e-g-i) a été également rapportée. À mesure que la teneur en cobalt augmente, la dureté de la zone en gris foncé augmente selon une courbe S avec un maximum visible au voisinage de la composition équiatomique (50%), alors que la dureté reste presque constante dans la zone en gris clair de cobalt. Cela signifie que le durcissement en solution solide s'est produit tel que celui rencontré dans les alliages classiques obtenus par fusion et solidification et non par consolidation et compactage à l'état solide (environ 500°C).



**Figure III-18:** Evolution de la dureté mesurée à partir des phases gris clair et gris foncé.

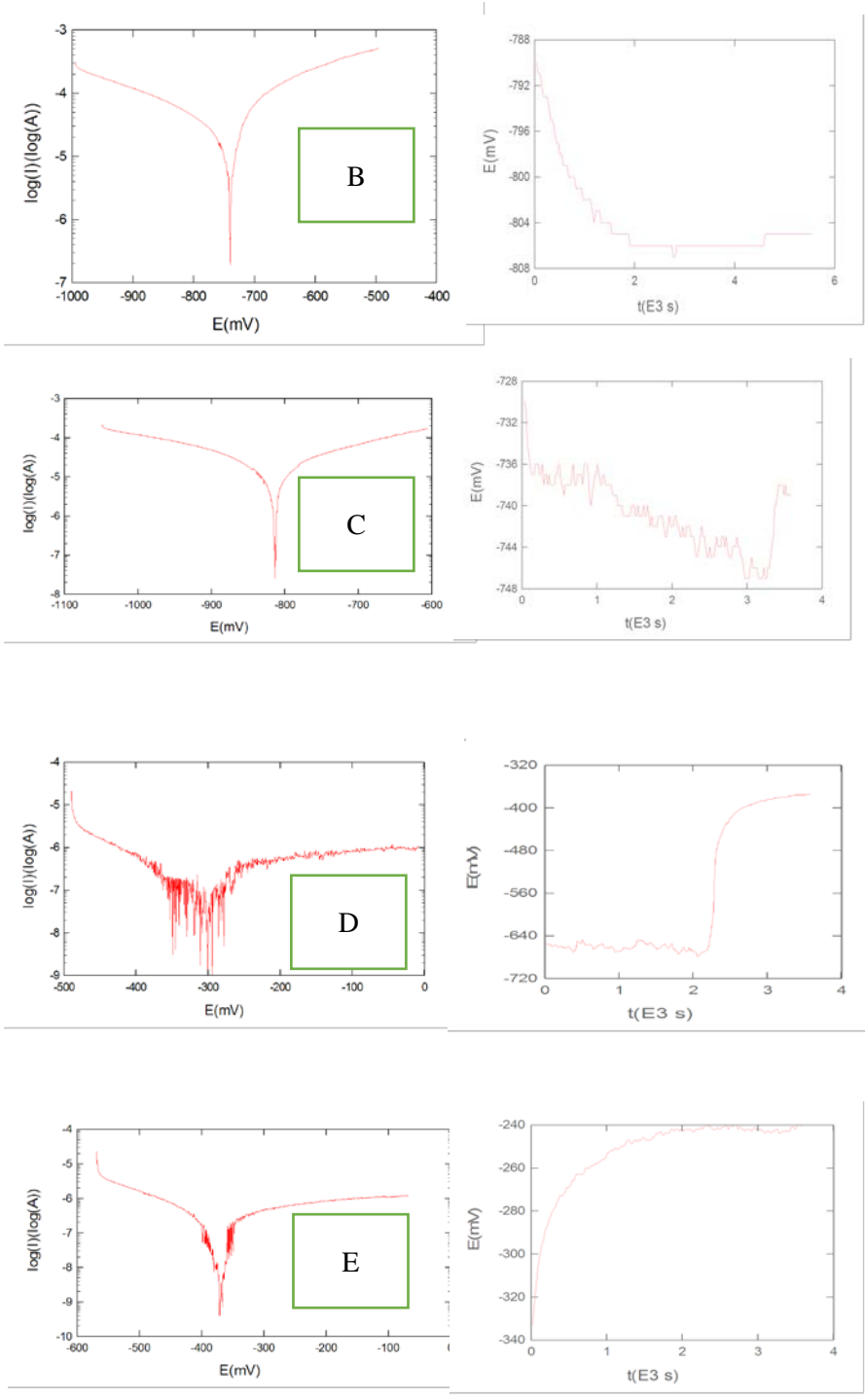
### **III-6-Comportement électrochimique des alliages Al-Co**

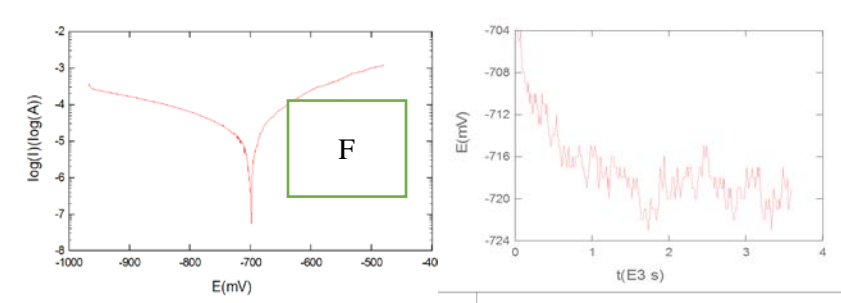
Plusieurs mélanges binaires Al-Co (avec respectivement en % en poids 10%, 20%, 30%, 40%, 50% et 60% de Co) ont été étudiés par des mesures électrochimiques.

Les tests de corrosion saline sur des échantillons d'Al-Co ont été concluants et révèlent le rôle que peut jouer le cobalt dans la prévention de la corrosion de tels matériaux, en particulier Al-30% Co et Al-40% Co pour une utilisation possible dans des environnements agressifs. Des caractéristiques structurales particulières ont été observées, telles que la transformation allotropique du cobalt de fcc en cph dans certaines nuances du mélange Al-Co, en utilisant un compactage à froid simple sans frittage à haute température.

Pour les tests électrochimiques, l'échantillon a été coupé par une roue en diamant pour obtenir une section carrée de dimensions 1cm<sup>2</sup>. Ensuite, nous connectons cet échantillon avec un fil électrique en cuivre. La dernière étape est l'enveloppe en résine acrylique réalisée dans un moule en plastique. L'électrolyte utilisé est un environnement salin à 3,5% de NaCl (35 g de NaCl par litre d'eau distillée à la température ambiante ( $25 \pm 1$  ° C), aéré et sous agitation modérée,  $V = 250$  tr / min. solution sous agitation, tous les tests ont été effectués à température ambiante. Trois électrodes nues contre électrode de platine, une électrode de référence constituée de calomel saturé et une électrode de travail constituée de l'alliage sont connectées au système et immergées dans une cellule de corrosion Pyrex la figure III-19 montre la courbe de stabilisation du potentiel libre en fonction du temps et du courant pour Al-10% Co étudiée dans le cadre de cet article. On a obtenu un potentiel de circuit ouvert à l'état d'équilibre qui diminue avec le temps.

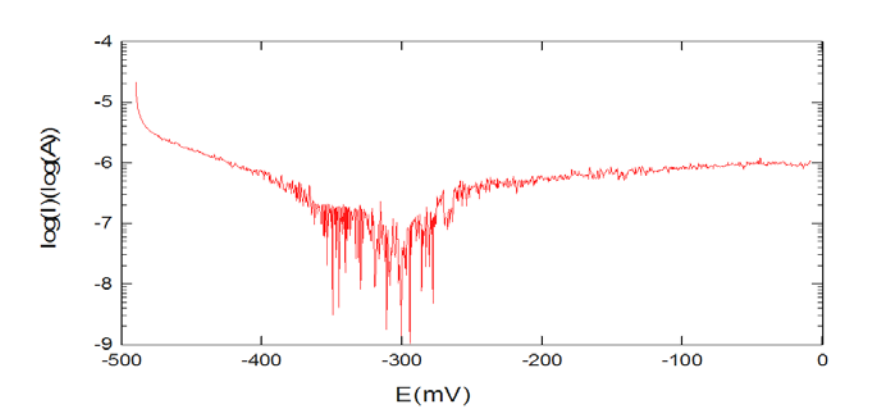
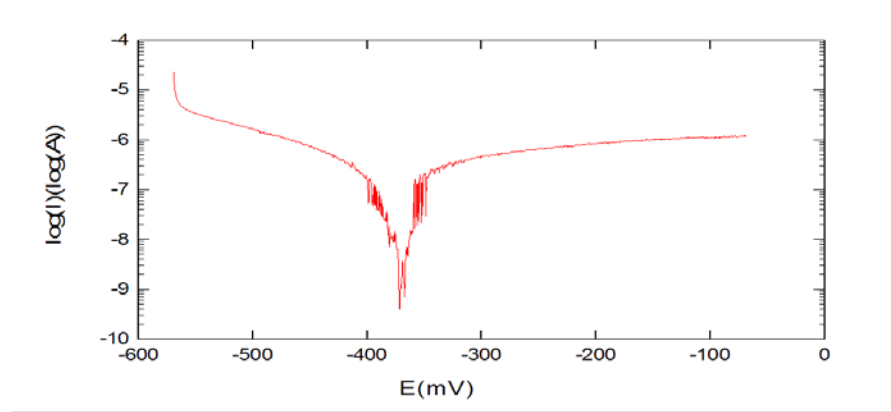
Les courbes de Tafel de la figure III-19 enregistrées pour chaque nuance d'Al-Co en fonction de la teneur en cobalt (B) (C) (D) (E) (F) (G) sont utilisées pour déterminer le profil de corrosion.





**Figure III -19:** Profil de corrosion des échantillons Al-Co (Courbes de Tafel).

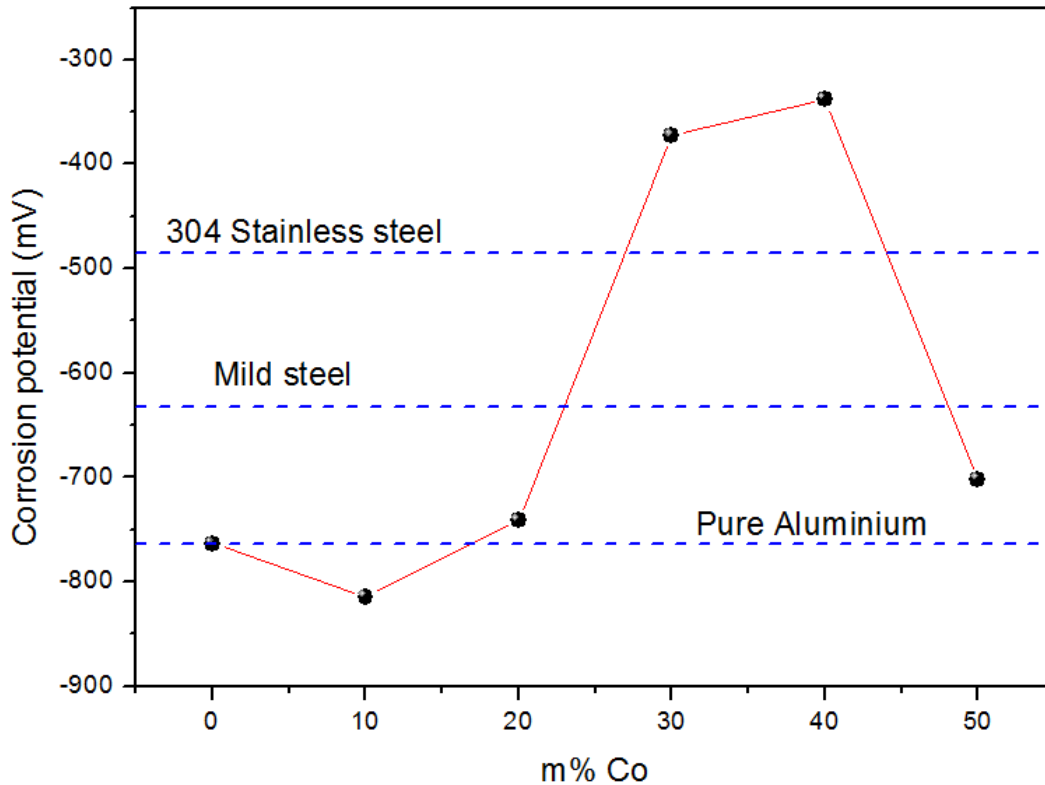
Des fluctuations potentielles aléatoires dans le temps sont observées lorsque le métal ou l'alliage est soumis à la corrosion générale [66], tandis que les fluctuations potentielles avec une chute rapide (Rapid drop) (RD) suivie d'une récupération lente peuvent être liées à des événements de corrosion localisés [67,68]. Des fluctuations aléatoires liées à la corrosion peuvent être observées dans les alliages Al-20% Co et Al-50% Co, tandis que des fluctuations de type RD ne se rencontrent que dans l'alliages Al-10% Co. Les courbes de Tafel enregistrées à partir de Al-30% Co et Al-40% Co (D, E) Figures III-20, sont caractérisées par des fluctuations des courants de corrosion connus sous le nom de bruit électrochimique. Ces fluctuations sont observées au cours du processus de piqûre [69, 70,71, 72, 73]. C'est une caractéristique des matériaux qui se détruisent et qui s'autoréparent [74, 75, 76, 77]. Ce phénomène est encore plus prononcé pour Al- 40% de Co que pour Al-30% de Co. Il convient de rappeler que ces deux matériaux possèdent les valeurs les plus élevées du potentiel de corrosion. Des fosses métastables apparaissent en dessous de  $E_{pit}$  (potentiel de piqûres qui désigne l'attaque locale d'une surface passive)) accompagnées de légères surintensités qui repassivent. Ce phénomène est facilement observé dans les alliages d'aluminium. [78, 79].



**Figure III -20:** Courbes Tafel D) Al 30% Co, E) Al 40% Co.

Le potentiel de corrosion, tel que déduit de l'extrapolation de tafel des différentes nuances de composites Figure III-21, augmente avec la teneur en cobalt entre 0% et 50%. Les valeurs les plus élevées atteintes correspondent aux deux compositions nobles à 30% et 40%Co, de plus ayant pratiquement un potentiel plus élevé que celui de l'acier inoxydable 304, suivies d'une décroissance vers 50% [80], nous pouvons noter que la résistance à la corrosion des alliages Al-Co augmente globalement avec la teneur croissante en cobalt, exception faite pour Al-10%Co où on observe une chute du potentiel de corrosion par rapport à celle de l'aluminium pur. Le potentiel de corrosion de l'aluminium pur est également indiqué à titre de référence. Nos

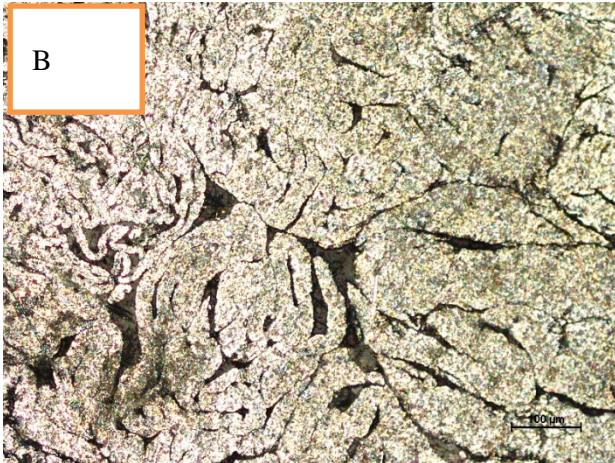
résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [80, 81].



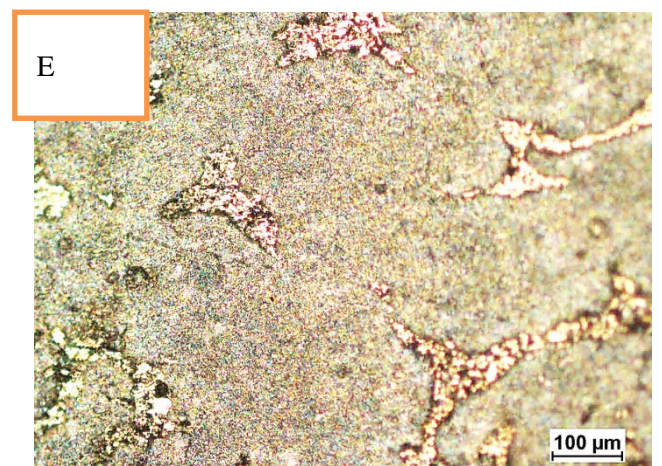
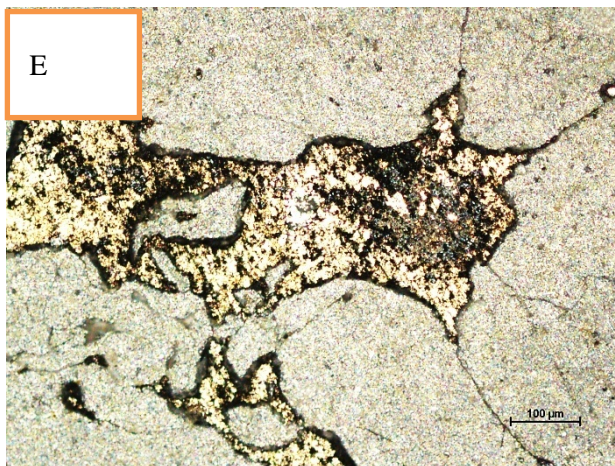
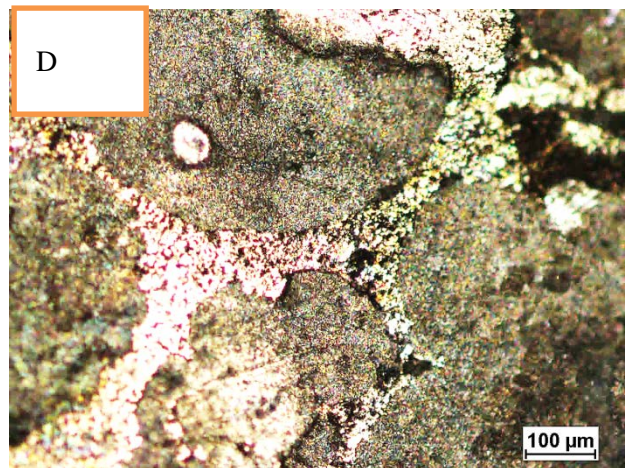
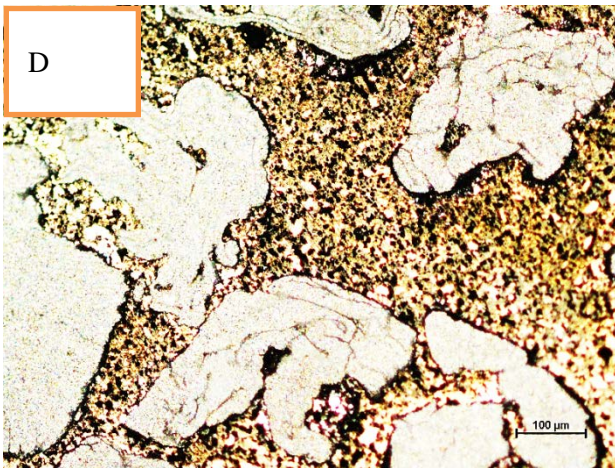
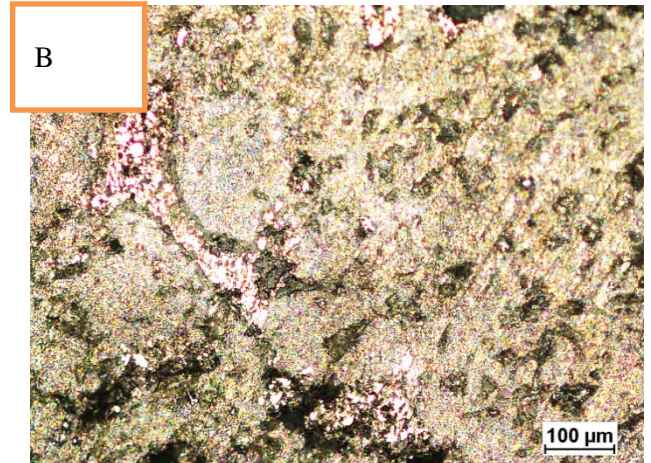
**Figure III -21:** Potentiel d'évolution de la corrosion avec la teneur en cobalt (par rapport à certains matériaux habituels).

La figure III-22 ci-dessous montre les images au microscope optique des alliages Al-10% Co (B), Al-30% Co (D) et Al-40% Co (E) avant et après le test de corrosion, ainsi que des images 3D du logiciel Mountain 7® [82] (Figure III-23), permettant de visualiser le relief apparaissant à la surface des matériaux et d'évaluer qualitativement leur résistance à la corrosion. En ce qui concerne le taux de corrosion, la figure III-24 montre son évolution en fonction de la teneur en cobalt. On voit clairement que les deux compositions correspondant respectivement à 30% de Co et à 40% de Co se démarquent et présentent un taux de corrosion similaire et significativement plus faible que le reste des compositions étudiées dans ce contexte.

Avant corrosion



Après corrosion



**Figure III -22:** Micrographies à microscopie optique avant et après test de corrosion de Al-10% Co, Al-30% Co et Al-40% Co.

Avant corrosion

Après corrosion

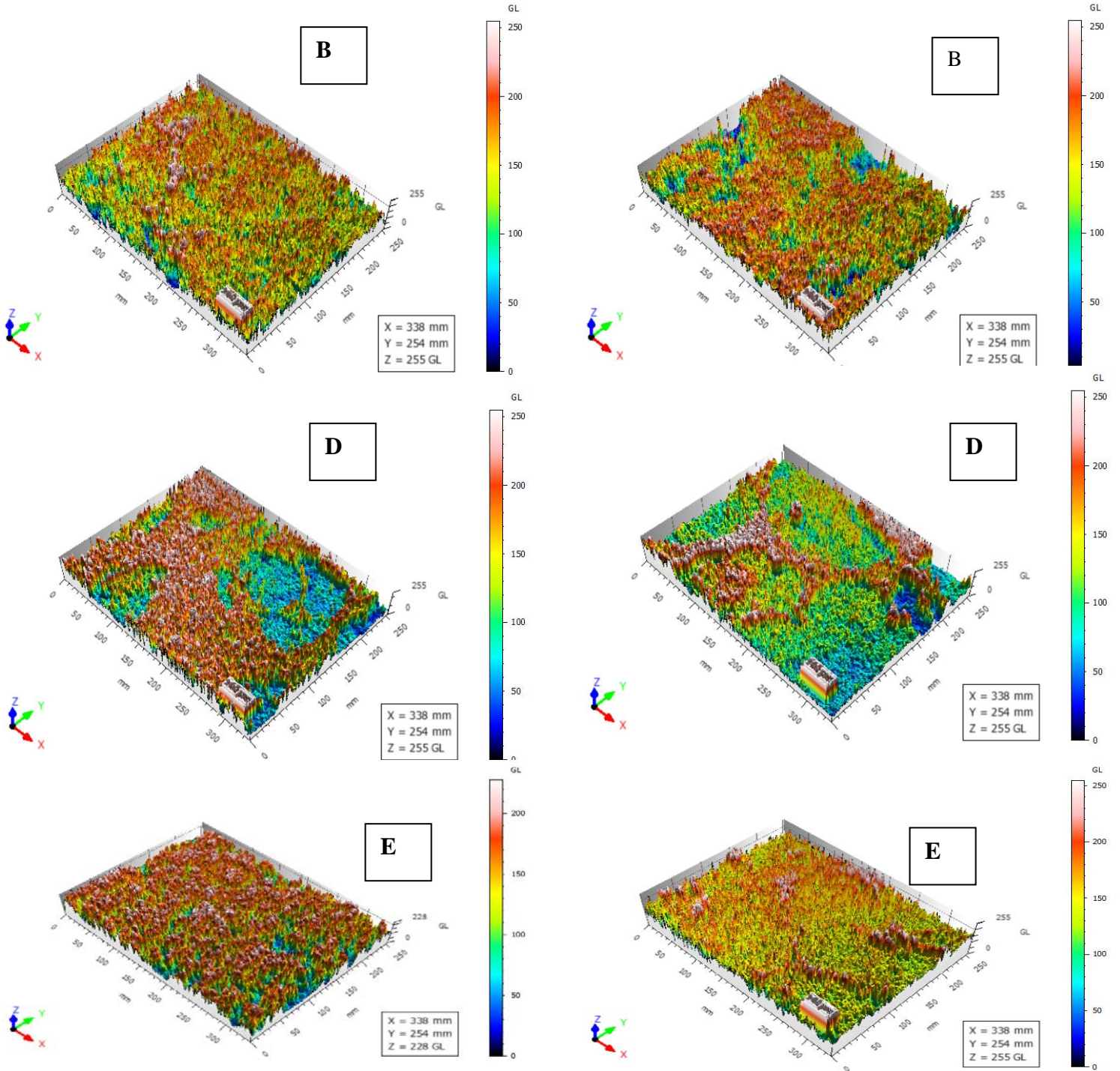
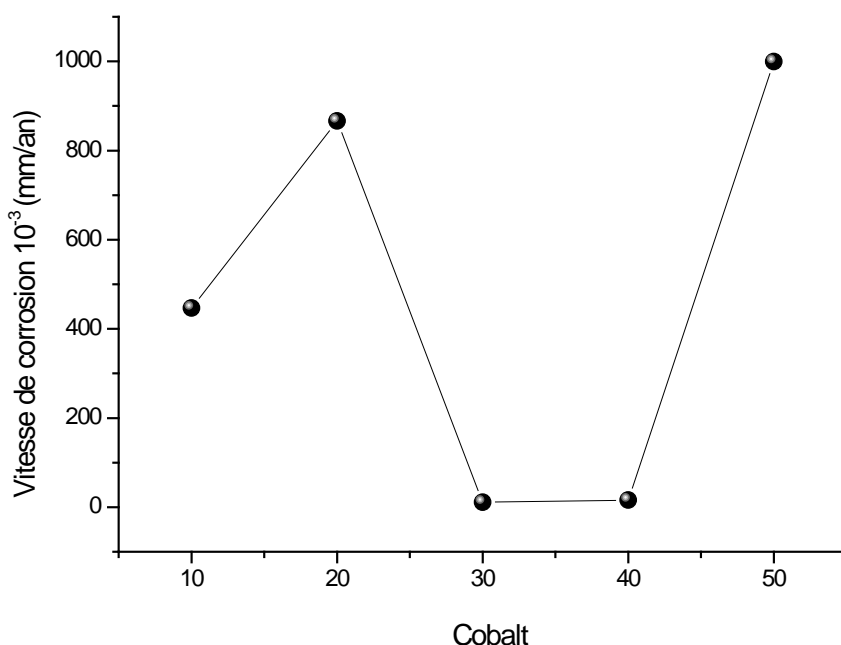


Figure III-23 : Images 3D (logiciel Mountain 7®)



**Figure III- 24:** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en cobalt.

### III.7. Conclusion du chapitre III

Ce chapitre a permis de mettre en exergue les propriétés physiques, physicochimiques et microstructurales des alliages Al-Co qui peuvent être considérés comme une nouvelle classe de matériaux hybrides, en ce sens qu'ils peuvent se comporter tantôt en alliages avec solution solide classique tantôt en matériau composite métal-métal permettant de renforcer les propriétés mécaniques de l'aluminium, en premier lieu.

Sur le plan de la résistance à la corrosion, nous avons pu aboutir, à travers cette recherche, au fait que les alliages Al-30%Co et Al-40%Co seraient de très bons candidats pour une utilisation potentielle dans des milieux sévères, d'autant plus qu'ils jouissent d'une propriété particulière mise en évidence dans ce travail de recherche, à savoir, l'autoréparation ou 'self-healing', propriété ayant un impact direct sur l'utilisation dans divers domaines.

---

---

## *Conclusion générale*

---

---

## *Conclusion générale*

Cette étude a conduit à la caractérisation des alliages Al-Co ayant subi un compactage à froid, suivi d'un chauffage à 500°C pendant 2h. Les résultats obtenus sont en faveur d'un caractère composite des alliages mis en évidence par la variation de microdureté. L'évolution structurale en fonction de l'addition de cobalt présente des caractéristiques particulières, telles que l'apparition d'une transformation allotropique de cobalt fcc à cobalt hcp, à côté de l'aluminium, utilisant uniquement le compactage à froid comme procédé d'élaboration. Le paramètre de réseau de l'aluminium diminue progressivement avec la teneur en cobalt jusqu'à 20% avec un écart négatif par rapport à la loi de Vegard, puis se stabilise presque pour des teneurs en cobalt comprises entre 20% et 60%, pour s'écarter de nouveau positivement par rapport à la loi de Vegard pour davantage de contenu en cobalt.

Les observations par microscopie électronique à balayage couplées à la microanalyse par rayons X des différents échantillons entreprises dans le cadre de cette étude révèlent un certain nombre de caractéristiques spécifiques à chaque type de matériau composite.

La dureté des différentes nuances augmente avec le contenu de cobalt ajouté à l'aluminium de manière quasi linéaire. Lorsque la teneur en cobalt augmente, la dureté de la zone "gris foncé" augmente selon une courbe en S avec un maximum visible à proximité de la composition équiatomique (50%), alors que la dureté reste presque constant dans la zone "gris clair" constituée de cobalt. Cela signifie que le durcissement en solution solide s'est produit à la manière de celui rencontré dans les alliages conventionnels obtenus par fusion et solidification et non par consolidation et compactage à l'état solide (environ 500°C). Le cobalt a un rayon atomique plus petit que celui de l'aluminium, donc on pourrait s'attendre à ce que le paramètre de réseau de l'aluminium diminue progressivement, on voit que ce dernier diminue jusqu'à 20% m Co, et se stabilise alors presque pour des teneurs en cobalt comprises

entre 20% et 60%, cela signifie qu'il n'y a presque pas de changement significatif dans le paramètre cristallin  $a_{Al}$  même après addition de plus de Co, ce qui indique qu'aucune dissolution supplémentaire du cobalt dans Al ne s'est produite.

Le potentiel de corrosion, tel que déduit de l'extrapolation au tafel de différentes nuances de composites, augmente avec la teneur en cobalt entre 0% et 50%. Les valeurs les plus élevées atteintes correspondent aux deux compositions nobles à 30% et 40%, de plus ayant pratiquement le même potentiel que celui de l'acier inoxydable 304, suivies d'une décroissance vers 50%.

En ce qui concerne le taux de corrosion, on voit clairement que les deux compositions correspondant respectivement à 30% de Co et à 40% de Co se démarquent et présentent un taux de corrosion similaire et significativement plus faible que le reste des compositions étudiées dans ce contexte. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

En guise de perspective d'avenir, il serait intéressant de se pencher sur l'étude du comportement magnétique des produits Al-Co, en fonction de la variation de la teneur en cobalt. Il serait également intéressant d'étudier le comportement de ces matériaux après addition d'un élément ternaire susceptible d'apporter une amélioration tant microstructurale que physico-chimique.

## *Références*

- [1] I. Lakhtine, Métallographie et traitements thermiques des métaux, ed Mir (1978). 367.
- [2] Elena Din-Stirbu, comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobiles pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse de doctorat 2005 Université de Pitesti Roumanie.
- [3] C.Vargel, corrosion de l'aluminium, Paris: 501p, 1999.
- [4] J.E. Hatch, Aluminium Properties and Physical Metallurgy, Ohio: Metals Park,319p, 1984.
- [5] J.P Baïllon, J.M.Dorlot, Des Matériaux, troisième édition, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 480p, 2000.
- [6] W.S.Miller, L.Zhuang, J.Bottima, A.J.Witterbrood, P De Smet,A.Haszler,A.Vierregge, Recent developpement in aluminium alloys for the automotive industry. Materials science and engeneering, A280, Vol280, pp. 37-49, 2000.
- [7] S.Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites àmatrice d'alliages d'aluminium renforcée par des fibres en carbone haute module, Thèsescience chimique Bordeaux:Université de Bordeaux, 203p 2001.
- [8] M.C.Reboul, P.Meyer, intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-Cu-Mg-Zr,Alloys, journal de physique, colloque C3 VOL.48, n°9, pp.881 888.1987.
- [9] Aluminium, volume two, Design and Application, American Society for Metals, 1967.
- [10] Friedel J. and Dislocations, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [11] Hirth J.P. and Lothe J, Theory of Dislocations Wiley, NewYork, 1982.
- [12] Jaoul, B, Etude de la plasticité et application aux métaux, Paris Tech Les Presses, Paris 2008.
- [13] Dieter G.E, Mechanical Metallurgy, Mc Graw Hill, New York, 1986.
- [14] Martin J.L., Dislocations et plasticité des cristaux, PPUR Lausanne, 2000

- [15] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett., **53**, (1984) p.1951.
- [16] H.U. Nissen, R. Wessicken, C. Beeli and A. Csanady, Phil. Mag. B, **57** (1988)p.587.
- [17] A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Trans. JIM, **29** (1988) p.251.
- [18] [Http://www.janczochralski.com/](http://www.janczochralski.com/)
- [19] Thierry Duffar (Editor), Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques , Wiley-Blackwel(2010).
- [20] M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M.Bessiere, S. Lefebvre, C. Janot and M. Audier, Phil. Mag. Lett., **65** 3 (1992), p. 147.
- [21] A.J. McAlister, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **10** N°6 (1989).
- [22]B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freiburg, J. Alloys Compd., **233**(1996) p. 279.
- [23] J. Sort, J. Nogue, S. Surin, M. D. Baro: Philosophical Magazine, Vol. 83, 2003, No. 4, p. 439-455.
- [24]S. Sun, C.B. Murray: Journal of applied Physics, Vol. 85, 1999, No. 8, p.4325-4331.
- [25]A. Fekrache, M. Y. Debili, H. Boularas, D. Lamrous, and N. Sassane, Acta Metallurgica Slovaca **20**, 50 (2014).
- [26]M. Palcut, P. Priputen, K. Šalgó, J. Janovec ,Materials Chemistry and Physics Volume 166, 2015, P 95–104.
- [27]M. Krajci, J. Hafner, J. Catal. 278, (2011) 200-207.
- [28]J. Eckert, S. Scudino, M. Stoica, S. Kenzari, M. Sales, Mechanical engineering .Properties of CMAAs, in: J.-M. Dubois, E. Belin-Ferr\_e (Eds.), Wiley-VCH, 2011, pp. 273-315.
- [29]A.J. Bradley, G.C. Seager, An X-Ray Investigation of Co-Al Alloys, J. Inst. Met. 64 (1939) 81.
- [30] I.Raheb, M.Y.Debili, Journal of Advanced Microscopy Research, Volume 12, Number 3, December 2017, pp. 218-222 (5).

- [31] P. Priputen, M. Kusý, M. Drienovský, D. Janickovic, R. Cicka, I. Cernickova, J. Janovec *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015) 486-497.
- [32] X.L. Ma, K.H. Kuo, *Metall. Trans. A* 23 (1992) 1121e1128.
- [33] X.Z. Li, X.L. Ma, K.H. Kuo, *Philos.Mag. Lett.*70 (1994) 221e229.
- [34] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters, *J. Alloy. Compd.* 206 (1994) 243e247.
- [35] X.L. Ma, X.Z. Li, K.H. Kuo, *Acta Cryst. B* 51 (1995) 36e43.
- [36] X.Z. Li, N.C. Shi, Z.S. Ma, X.L. Ma, K.H. Kuo, *Philos. Mag. Lett.*72 (1995) 79e86.
- [37] U. Burkhardt, M. Ellner, Y. Grin, *Z. Met.* 86 (1995)281-288.
- [38] [Http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php](http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php)
- [39] M.Y. Debili, N. Sassane, N.E. Boukhris "Structure and corrosion behavior of Al-Co-Ti alloy system", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, (2017), Vol. 64 Issue: 4
- [40] M. Hahne, 1st C-MAC Days conference, Dresden – Germany (2010).
- [41] J. Grin U. Burkhardt et M. Ellner, *J. Alloys Compd.*, **206** (1994) p. 243.
- [42] K. Hiraga, M. Kaneko, Y. Matsuo and S. Hashimoto, *Philosophical Magazine B*, 67 N°2 (1993) p. 193.
- [43] P. Villars, L.D. Calvert and W.B. Pearson, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, Metals Park – American Society for Metals ed., (1985).
- [44] M. Bostrom, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt and Yu. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631** (2005) p.534.
- [45] U. Burkhardt, M. Ellner, Yu. Grin, and B. Baumgartner, *Powder Diffraction*, **13** (3) (1998) p. 159.
- [46] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, *J. Alloys Compd.*, **206** (1994) p. 243.
- [47] Toutes les images ont ete realisees avec le code VESTA: K. Momma and F. Izumi, *VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis*, *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (2008) p. 653.

- [48] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt and Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631** (2005), p. 534.
- [49] M. Cohen-Adad, L. Laversenne, M. Gharbi, G. Boulon, R. J. Cohen-Adad, *Phase Equilib.*, **22** (2001) p. 379.
- [50] E. Belin-Ferré ed., « Basics of thermodynamics and phase transition in complex intermetallics », World Scientific Publishing, Singapore (2008).
- [51] F.D. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema and A. Niessen, « *Cohesion in metals* », Elsevier, Amsterdam (1988).
- [52] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, *J. Alloys Compd.*, **206** (1994) p. 243.
- [53] R. Addou, E. Gaudry, T. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, P. Gille, Y. Grin, R. Widmer, O. Groning, V. Fournee, J. M. Dubois and J. Ledieu, *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 014203.
- [54] C.Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Paris :Dunod, 1999, 501 p. ISBN 2-100-04191-6
- [55] S. Payan, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse Sciences Chimiques.Bordeaux : Université Bordeaux*, 2001, 203 p.
- [56] D.Hamana, S.A.Gernov, A.F.Sirenko *Recuit d'homogénéisation de l'alliage d'aluminium à 8% en poids sous l'action des vibrations ultrasons Mémoires scientifiques de la revue de métallurgie Juillet-Aout, 1987.*
- [57]<http://www.critt-mdts.com>
- [58] A.R. Franco Jr, G. Pintaude, A. Sinatora, C.E. Pinedo and A.P. Tschiptschin, *Material Research* 7(3) São Carlos July/Sept. (2004), p. 483.
- [59]A. Bourbia, H.Bedboudi, M. Draissia and M.Y. Debili, *Journal of Nano Research* 3 (2008), p. 33.
- [60] M. Draissia, M.Y. Debili, *Journal of Crystal Growth* 270 (2004), p. 150.

- [61] M. Draissia, M.Y. Debili, CSM, 18-20 Novembre 2006 C.U. Oum El Bouaghi, Algérie.
- [62] ICDD 1997 carte N° 04-0787.
- [63] V.M. Suntharavel Muthaiah, Suhrit Mula, Effect of zirconium on thermal stability of nanocrystalline aluminium alloy prepared by mechanical alloying Journal of Alloys and Compounds 688, 571-580, 2016.
- [64] C. Suryanarayana, Solid solubility extensions, In: Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York, 2004, p. 166.
- [65] E.A. Brandes, G.B. Brook, Smithells Metals Reference Book, seventh ed., 1992. 4-41, 4-42, 4-43.
- [66] Takeyuki Mizuno, H.Inoue and Y.Maeda Water, Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam Kyoto International Conference Hall Kyoto, Japan August 29-September 3, 2004 Editors Masaru Nakahara.
- [67] H.S. Isaacs and Y. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 132, 1288 (1985).
- [68] M. Hashimoto, S. Miyajima, and T. Murata, Corros. Sci., 33, 885 (1992).
- [69] Z. Szklarska-Smialowska, Corros. Sci., 41, 1743 (1999).
- [70] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, R. Oltra, in Advances in Localized Corrosion NACE-9, p. 93, NACE Houston, 1990.
- [71] R.A. Cottis, Corrosion, 57, 265 (2001).
- [72] J.W. Isaac, K.R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 146, 502 (1999).
- [73] S.T. Pride, J.R. Scully, J.L. Hudson, J. Electrochem. Soc., 141, 3028 (1994).
- [74] T.T. Lunt, V. Brusamarello, J.R. Scully, J.L. Hudson, Electrochem. Solid-State Lett., 3, 271 (2000).
- [75] H.S. Isaacs, Y. Ishikawa, in International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, Vol. 2, p. 150, NRC Ottawa, 1984.
- [76] Gupta, R. K., N. L. Sukiman, Electrochimica Acta 66: 245-254, 2012.

- [77] Cavanaugh, M. K., R. G. Buchheit, *Engineering Fracture Mechanics* 76(5): 641-650, 2009.
- [78] Wu, B., J. R. Scully, I. Model." *Journal of The Electrochemical Society* 144(5): 1614-1620, 1997.
- [79] N. L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J. M. C. Mol, S. J. Garcia, X. Zhou and G. E. Thompson ,Intechopen book, ISBN 978-953-51-0861-0, Published: December 5, 2012.
- [80] A. Lekatou, A.K. Sfikas, A.E. Karantzalis, D. Sioulas, *Corros. Sci.* 63 (2012) 193-209.
- [81] M. Krajci, J. Hafner, *J. Catal.* 278, (2011) 200-207.
- [82] <https://www.digitalsurf.com/>