

وزارة التعليم العالي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2018

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

**Élaboration par fusion haute fréquence et caractérisation des alliages
Al-Co-Ti**

Option : Physique de matériaux

Par

Nacira SASSANE

Directeur de thèse : Mohamed Yacine DEBILI Professeur Université d'Annaba

Devant le jury :

Abdelhamid SAKER	Président	Professeur	Université d'Annaba
Mohamed Yacine DEBILI	Encadreur	Professeur	Université d'Annaba
Noureddine BOUKHRIS	Co-encadreur	MCA	Université d'Annaba
Hamid SATHA	Examineur	Professeur	Université de Guelma
Saidi KHIARI	Examineur	Professeur	Université d'El-Tarf
Mourad DAOUDI	Examineur	MCA	Université de Guelma

Remerciements

Tout d'abord, louange à Dieu qui nous a fournis :

De la patience au moment de besoin, de la force au moment de faiblesse et de la volonté contre le désespoir, et aussi on le remercie car il m'a mise dans des bonnes mains, je m'adresse à mon encadreur **Mr. Mohamed Yacine DEBILI** qui a accepté de diriger mes recherches et qui m'a suivi tout au long de cette thèse, je tiens à le remercier chaleureusement pour ses conseils et ses encouragements lors de la réalisation de ce travail ; Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale. Nos échanges réguliers, ses connaissances et compétences ainsi que sa disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail et de découvrir de nouveaux aspects scientifiques, domaines qui ne m'étaient pas familiers.

Je remercie sincèrement Monsieur **Noureddine BOUKHRIS** pour avoir accepté d'être mon co-directeur de thèse, qu'ils trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de mes salutations respectueuses.

La campagne expérimentale qui a fait l'objet de ce travail de recherche a été réalisée entre plusieurs laboratoires en Algérie et en France pour ce faire : Je tiens dans un premier temps à exprimer ma profonde gratitude à Mme Marie TOUZET-CORTINA de m'avoir accueillie au laboratoire de l'institut de mécanique et de l'ingénierie de l'université de Bordeaux 1- France, elle m'a témoigné son soutien et son aide, et leur encadrement tout au long du stage, ainsi que leur complémentarité auront été d'une grande utilité dans la réalisation des essais électrochimiques non stationnaires.

Mes Sincères remerciements vont aussi à madame Monique PUIGGALI ingénieure de recherche au laboratoire pour l'aide et le soutien qu'ils n'ont cessé de me prodiguer tout le long de la réalisation des essais électrochimiques. Mes remerciements vont également à tous les membres de ce laboratoire et particulièrement Mohamed BESKRI, Racine LI, dima DMITRY.

Je remercie également, l'équipe de Digital Surf Company pour le logiciel de topographie 3D (MountainMap premium software 7.2.)

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à monsieur LAMRI directeur du centre de recherche nucléaire à Alger- Algérie (CRNA) pour leur accueil au sein du laboratoire. Ainsi que l'ingénieur de laboratoire de spectroscopie de CRNA Zaida MELZI, Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils et ses encouragements lors de la réalisation de ce travail.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres de l'unité de recherche URASM/CRTI à Annaba-Algérie de m'avoir si bien accueillie par plusieurs fois dans ces laboratoires de corrosion et mécanique, Spectroscopie, afin de faire mes essais électrochimiques stationnaires, les essais de microdureté et les essais par MEB.

Je tiens à remercier Ibrahim GASMI ingénieur de laboratoire à l'université de Biskra, de m'avoir reçue dans leur laboratoire pour la réalisation des essais DRX et MEB.

Je remercie Mme Nesrine AMOUCHI chef de département ST université de Skikda-Algérie pour avoir accepté de lui fournir de l'aluminium et le cobalt en poudre.

Je remercie également Mr, Fares Mohamed chercheur au centre de recherche d'Ain Ouassara-Algérie pour tous les essais de DSC qu'il a accepté de me faire dans son laboratoire.

Je remercie, par ailleurs vivement, Mr **Abdelhamid SAKER** Professeur au département de physique d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

*J'exprime toute ma reconnaissance à Mrs. les Professeurs **Satha HAMID** de l'université de Guelma, **Saïdi KHLARI** de l'université d'El-Taref et **Mourad DAOUDI** de l'université de Guelma d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse en tant qu'examineurs, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.*

*Je remercie vivement tous les membres de laboratoire de LM2S du département de physique, université d'Annaba-Algérie, qu'ils soient assurés que j'ai trouvé au milieu d'eux une ambiance amicale et chaleureuse dont je garderai un excellent souvenir. Un grand merci particulièrement à mes amies **Amel BOURBIA** et **Douniazed LAMROUS** qui m'ont aidé beaucoup scientifiquement et aussi dans la vie quotidienne et m'ont donné des moments amicaux et agréables pendant tout le temps où j'ai été dans ce laboratoire, je remercie par ailleurs mes collègues pour les nombreux moments de convivialité partagés **Abdelhak FEKRACHE**, **Halima BOULARAS**, **Yamina SOULAH**, **Salim BOULKHESSAIM**, **Louiza BENDJEDDOU**, **Hayette BEDBOUDI**, **Ismahan KIBACH**, **Fahima LAYACHI** et **Ibtissem RAHEB**.*

*Je demande à Dieu sa miséricorde pour le professeur **Mohamed DRAISSIA** et qu'il accueille dans son vaste paradis.*

*J'en profite pour remercier aussi tous les enseignants et les doctorants de département du physique qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail et particulièrement, ma bien aimée **Souha DEBILI** doctorante au département, d'avoir toujours été présente par son encouragement.*

*Rien dans ce monde n'est plus précieux que l'amour de mes parents, **ma mère Halima REMITA** et **mon père Mokhtar**, pendant toute ma vie je n'ai jamais su, ni eu l'occasion de les remercier pour leurs sacrifices, amour, tendresse et vaillances avec lesquels ils m'ont entouré depuis ma naissance.*

J'ai pensé qu'en les remerciant de cette façon, ça restera gravé longtemps dans cette page, tant que ce document sera utilisé.

Alors :

Merci d'être toujours à mes côtés, merci de m'avoir soutenu dans les moments difficiles, merci de pousser en avant quand je baisse les bras.

À ces deux merveilleux êtres je leur donne mes meilleurs remerciements pour tous ce qu'ils avaient faits pour moi de puis ma naissance.

*J'adresse enfin mes plus profonds sentiments à mes frangins et ma frangine, mon cousin **Rachid SASSANE** et mon mari **Mourad OUAËT**, grâce à leur patience et leur encouragement m'ont permis d'affronter l'éloignement avec sérénité et de rester enthousiaste durant ces années de travail de thèse.*

Nacira SASSANE.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A :

Mes merveilleuses parentes : ma chère mère Halima REMITA et mon cher père Mokhtar pour leur soutien indéfectible.

*Mon fils Mohamed Firas OUARET, aucune dédicace, ne peut valoir pour exprimer toute ma tendresse et mon affection vis-à-vis de L'UI, mon fils car le fait de savoir qu'il est là me donner davantage le courage et la volonté de mener à bien mes travaux,
Puisse le bon DIEU daigne le faire grandir dans la sagesse, la bonne santé et l'intelligence nécessaire.*

Ma frangine Moufida et son fils Mohamed Siradj Eddine DRJHEM.

Mes frangins : Bilal, Hamza, Khaled, Djaber, Nasr Eddine, Fateh.

Toutes la famille SASSANE et REMITA.

La Mémoire de mes grands-parents.

Mon mari Mourad.

Mes chères amies.

Tous mes enseignants du primaire à l'université notamment mon encadreur Mr le prof. Mohamed Yacine DEBILI.

Nacira SASSANE.

Résumé

L'objet de ce travail de thèse est d'étudier l'effet de l'addition du cobalt à l'aluminium pur, pour une teneur en titane constante, sur le comportement microstructural, mécanique, thermique et électrochimique. Ce système d'alliage Al-Co-Ti a été élaboré sous induction électromagnétique à haute fréquence et sa caractérisation présente des phases intermétalliques complexes telles que $Al_{13}Co_4$, Al_9Co_2 et Al_5Co_2 . L'addition du cobalt à l'aluminium fait également apparaître une structure quasi cristalline pour les alliages contenant 20%Co et 25%Co. Par ailleurs, l'analyse électrochimique montre l'importance de la composition à 15%Co par rapport aux autres alliages du point de vue de la tenue à la corrosion.

Mots clés : alliage Al-Co-Ti, élaboration, induction magnétique, microstructure, DRX, dureté, corrosion.

Summary

The purpose of this work is to study the effect of adding cobalt to pure aluminum, for a constant titanium content, on microstructural, mechanical, thermal and electrochemical behavior. This Al-Co-Ti alloy system was developed under high frequency electromagnetic induction and its characterization exhibits complex intermetallic phases such as $Al_{13}Co_4$, Al_9Co_2 and Al_5Co_2 . The addition of cobalt to aluminum also reveals a quasi-crystalline structure for alloys containing 20% Co and 25% Co. Moreover, the electrochemical analysis shows the importance of the composition at 15% Co relative to the other alloys from the point of view of the resistance to corrosion.

Keywords: Al-Co-Ti alloy, elaboration, magnetic induction, microstructure, XRD, hardness, corrosion.

الغرض من هذا العمل هو دراسة تأثير إضافة الكوبالت إلى الألومنيوم النقي ، م ثابت من التيتانيوم ، على السلوك البنيوي الميكانيكي الحراري والكهروكيميائي. هذا سبيكة Al-Co-Ti ها تحت الحث الكهرومغناطيسي توصيف لها يبين $Al_{13}Co_4$ Al_9Co_2 Al_5Co_2 . إلى الألومنيوم أيضا يكشف عن بنية شبه بلورية 20 Co 25 Co وعلاوة على ذلك، يبين التحليل الكهروكيميائي على أهمية السبيكة 15 Co نسبة إلى غيرها من السبائك من وجهة نظر المقاومة للتآكل.

: سبيكة Al-Co-Ti ، الإعداد ، الحث المغناطيسي ، والبنية المجهرية ، XRD .

SOMMAIRE

Remerciements	
<i>Résumé</i>	
<i>Liste des figures.</i>	
<i>Liste des tableaux.</i>	
<i>Liste des abréviations.</i>	
Introduction générale	01

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	03
I.1.1. Caractéristique de l'aluminium	03
I.1.2. Classement des alliages d'aluminium selon le type de transformation.....	04
I.1.3. Les atouts de l'aluminium	04
<i>I.1.3.1. La légèreté</i>	<i>04</i>
<i>I.1.3.2. Conductivité électrique et thermique.....</i>	<i>04</i>
<i>I.1.3.3. Tenue à la corrosion.....</i>	<i>04</i>
<i>I.1.3.4. Aptitude aux traitements de surface.....</i>	<i>05</i>
I.2. Propriétés structurales et cristallographiques des systèmes (Al, Co), (Al, Ti), (Co, Ti) et (Al, Co, Ti).....	05
I.2.1. Système (Al, Co).....	05
<i>I.2.1.1. Diagramme de phases Al-Co.....</i>	<i>05</i>
<i>I.2.1.2. Structures et données cristallines du système (Al, Co).....</i>	<i>07</i>
I.2.2. Système (Al, Ti)	10
<i>I.2.2.1. Diagramme de phases Al-Ti.....</i>	<i>10</i>
<i>I.2.2.2. Structures et données cristallines des phases solides du système (Al, Ti).....</i>	<i>11</i>

I.2.3. Système (Co, Ti)	12
<i>I.2.3.1. Diagramme de phases Al-Co</i>	12
<i>I.2.3.2. Données cristallines du système (Co, Ti)</i>	13
I.2.4. Système (Al, Co, Ti).....	13
<i>I.2.4.1. Diagramme de phases Al-Co-Ti</i>	13
<i>I.2.4.2. Données cristallines du système (Al, Co, Ti)</i>	17
I.2.5. Ordre et désordre	18
<i>I.2.5.1. Définition et concepts de base</i>	18
<i>I.2.5.2. L'ordre à grande et courte distance</i>	19
<i>I.2.5.3. Transformation ordre-désordre</i>	20
I.3. Comportement thermique et mécanique des systèmes (Al, Co), (Al, Ti), (Co, Ti), (Al, Co, X), (Al, X, Co), (Al, X, Ti) et (Al, Ti, X).....	20
I.4. La corrosion d'aluminium et ses alliages.....	23
I.4.1. Aperçue générale sur le phénomène de corrosion	23
I.4.2. La corrosion de l'aluminium dans une solution de chlorure.....	23
I.4.3. Comportement de l'aluminium et ces alliages vis-à-vis de la corrosion.....	24
I.4.4. Rôle de la réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses....	25

Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Préparation des alliages	27
II.1.1. Matériau étudié.....	27
II.1.2. Elaboration et traitement thermique.....	27
<i>II.1.2. 1. Rétrospective de la méthode d'élaboration des alliages étudiés</i>	27
<i>II.1.2. 2. Traitement thermique</i>	32
II.2. Méthodes de caractérisation microstructurales, calorimétrique et mécanique.....	32
II.2.1. La microscopie optique	32

II.2.1.1. Préparation des échantillons pour observation optique	32
II.2.1.2. Appareillage	33
II.2.2. Diffractométrie de rayons X	33
II.2.3. Méthode de caractérisation calorimétrique.....	35
II.2.4. Méthode de caractérisation mécanique	35
II.3. Méthode d'analyse par microscope électronique à balayage	36
II.3.1. Appareillage.....	36
II.3.2. Principe de la microscopie électronique à balayage.....	37
II.4. Méthodes de caractérisation électrochimiques	37
II.4.1. Généralité.....	37
II.4.1.1. Méthodes stationnaires.....	38
II.4.1.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP).....	38
II.4.1.1.2. Courbes de polarisation	38
II.4.1.2. Méthode non-stationnaire.....	40
II.4.1.2.1. Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance.....	41
II.4.1.2.2. Phénomènes électrochimiques présentés sur un diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist	42
II.4.1.2.3. Exploitation et interprétation des diagrammes d'impédance.....	43
II.4.2. Appareillages et procédures	44
II.4.2.1. Préparation de l'électrode de travail.....	44
II.4.2.2. Électrolyte.....	45
II.4.2.3. Cellule électrochimique	45
II.4.2.4. Conditions des essais.....	46

Chapitre III. Structures et propriétés.

Introduction.....	48
-------------------	----

Partie01: Caractérisation microstructurale et structurale par microscopie optique, diffraction des rayons X et microscopie

électronique à balayage (EDS).

III.1.1. Caractérisation métallographique par microscopie optique de six alliages du système (Al, Co, Ti)	48
<i>III.1.1.1. Alliage Al-5% Co-2% Ti à l'état brut et traité</i>	<i>48</i>
<i>III.1.1.2. Alliage Al-10% Co-2% Ti à l'état brut et traité</i>	<i>50</i>
<i>III.1.1.3. Alliage Al-15% Co-2% Ti à l'état brut et traité</i>	<i>50</i>
<i>III.1.1.4. Alliage Al-20% Co-2% Ti à l'état brut et traité</i>	<i>51</i>
<i>III.1.1.5. Alliage Al-25% Co-2% Ti à l'état brut et traité</i>	<i>52</i>
<i>III.1.1.6. Alliage Al-30% Co-2% Ti à l'état brut et traité</i>	<i>53</i>
III.1.2. Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du système (Al, Co, Ti)	54
III.1.3. Caractérisation des phases par microscopie électronique à balayage	58
III.1.4. Mesure du paramètre cristallin (a) de l'aluminium	67

Partie02 : Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse mécanique par microdureté.

III.2.1. Analyse thermique par Calorimétrie différentielle à balayage de six alliages du système (Al, Co, Ti)	69
III.2.2. Microdureté des six alliages du système (Al, Co, Ti)	72
III.3. Conclusion	73

Chapitre IV. Comportement électrochimique des alliages Al-Co-Ti.

Introduction.....	74
IV.1. Influence de la teneur en cobalt sur le comportement électrochimique du système (Al, Co, Ti) à partir des tracés des courbes de polarisation	74
IV.1.1. Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps en circuit ouvert (OCP) pour les six alliages à l'état brut	74
IV.1.2. Détermination de l'efficacité de l'addition de cobalt à partir de tracer des courbes de polarisation	75

IV.1.2.1. Tracés des courbes de polarisation de six alliages du système (Al, Co, Ti) à l'état brut	75
IV.1.2.2. Tracés des courbes de polarisation des alliages après traitement thermique à 500°C	78
IV.2. Caractérisation de la résistance à la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique	86
IV.2.1. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 30 min d'immersion dans la solution 3.5%NaCl	86
IV.2.2. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 1h30 min d'immersion dans la solution 3.5%NaCl.....	87
IV.2.3. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 3h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl	89
IV.2.4. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 6h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl.....	90
IV.2.5. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 12h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl	90
IV.2.6. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 24h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl	91
VI.2.7. Exemples de résultat de simulation des courbes expérimentale d'impédance par Zview	92
Conclusion générale	97
Références bibliographiques.....	99

Liste des figures

	Page
Figure I.1. Carte d'identité de l'aluminium.	03
Figure I.2. Diagramme de phases Al-Co.	06
Figure I.3. Diagramme partial de phases Al-Co présenté par G. Decke et al. (a) et Grushko et al. (b).	07
Figure I.4. Structures cristallographiques des composés intermétalliques du système (Al, Co).	09
Figure I.5. Diagramme d'équilibre du système (Al, Ti).	10
Figure I.6. Structures cristallines des phases solides du système (Al, Ti).	11
Figure I.7. Diagramme d'équilibre du système (Co, Ti).	12
Figure I.8. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 1100°C.	14
Figure I.9. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 1000°C.	15
Figure I.10. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 900°C.	15
Figure I.11. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 800°C.	16
Figure I.12. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 600°C.	16
Figure I.13. Des diagrammes de phases binaires constituant le système (Co, Al, Ti).	17
Figure I.14. Représentation schématique d'une solution solide ordonnée (a) en 2 dimensions (HC) - (b) en 3 dimensions (CFC) : Au-Cu.	19
Figure I.15. Représentation schématique en 2 dimensions d'une solution solide (HC) désordonnée.	19
Figure I.16. Mécanisme de piqûration de l'aluminium.	24
Figure I.17. Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium.	26
Figure II.1. Tube en quartz entouré par un inducteur en cuivre.	29
Figure II.2. Principe de fusion par induction électromagnétique.	29
Figure II.3. Protocole opératoire de la fusion HF des alliages du système (Al, Co, Ti).	30
Figure II.4. Cycle thermique réalisé pour les échantillons étudiés du système (Al,	32

Co, Ti).

Figure II.5. Photographie de microscope optique métallographique LEICA.	33
Figure II.6. Principe de diffraction des rayons X.	34
Figure II.7. Photographie de microduromètre de marque Matzuzawa model MXT70.	36
Figure II.8. L'indenteur pour l'essai Vickers de forme pyramide.	36
Figure II.9. Photographie de microscope électronique à balayage ZEISS.	37
Figure II.10. Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.	39
Figure II.11. Principaux types de courbes de polarisation.	40
Figure II.12. Phénomènes électrochimiques sur l'interface métal/électrolyte.	41
Figure II.13. Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique : Circuit équivalent électrique (a), diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c).	42
Figure II.14. Exemples d'un diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.	43
Figure II.15. Photographie du potentiostat/galvanostat LEG&G 263A piloté par ordinateur.	44
Figure II.16. Photographie de l'échantillon enrobé représentant l'électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.	45
Figure II.17. Photographie de la cellule à trois électrodes.	46
Figure III.1. Micrographies optiques de l'alliage Al-5% Co-2% Ti : a) et b) micrographies à l'état brute c) et d) micrographies après traitement thermique à 500°C.	49
Figure III.2. Micrographies optiques de l'alliage Al-10% Co-2% Ti : a) micrographies à l'état brute b) micrographies après traitement thermique à 500°C.	50
Figure III.3. Micrographies optiques de l'alliage Al-15% Co-2% Ti : a) et b) micrographies à l'état brute c) micrographies après traitement thermique à 500°C.	51
Figure III.4. Micrographies optiques de l'alliage Al-20% Co-2% Ti : a) micrographies à l'état brute b) et c) micrographies après traitement thermique à 500°C.	52
Figure III.5. Micrographies optiques de l'alliage Al-25% Co-2% Ti : a) et b) micrographies à l'état brute c) et d) micrographies après traitement thermique à 500°C.	53

Figure III.6. Micrographies optiques de l'alliage Al-30% Co-2% Ti : a) micrographies à l'état brute b) et c) micrographies après traitement thermique à 500°C.	54
Figure III.7. Diagramme DRX d'un ensemble d'alliages Al-Co-Ti avec diverses teneurs en cobalt, a) Etat brut, b) traité thermiquement (1h-500 ° C).	56
Figure III.8. (a) Portion du diagramme de diffraction des rayons-x entre 35° et 50° de l'alliage Al-20%Co-2%Ti à l'état brut. (b) Echantillon traité (1h-500°C).	57
Figure III.9. Image de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de l'alliage Al-20%Co-2%Ti à l'état brut.	58
Figure III.10. (a) Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-20%Co-2%Ti., montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, (b) Spectre EDS correspondant à la matrice Al, (c) Spectre EDS correspondant à la phase Al ₅ Co, (d) et (e) Spectre EDS correspondant à la phase Al ₄ Ti.	60
Figure III.11. (a) Image de microscopie électronique à balayage, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée dans une autre zone de l'alliage Al-20%Co-2%Ti, (b) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al ₁₃ Co ₄ .	62
Figure III.12. (a) Image de microscopie électronique à balayage, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée dans l'alliage Al-25%Co-2%Ti à l'état brut, (b) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al ₃ Ti.	63
Figure III.13. (a)-(b) Image SEM de l'alliage Al-30%Co-2%Ti brut de solidification.	65
Figure III.14. (a) Image de microscopie électronique à balayage, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée dans l'alliage Al-30%Co-2%Ti traité thermiquement, (b) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al ₉ Co ₂ et (c) spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al ₃ Ti.	66
Figure III.15. Paramètre cristallin pour l'aluminium pur et pour les six alliages à l'état brut et traité.	68
Figure III.16. Diagramme de DSC : (a) superposition des courbes de DSC des six alliages étudiés, (b) Courbe de DSC pour l'alliage Al-25%Co- 2%Ti avec les transformations ayant eu lieu et (c) Courbe de DSC pour l'alliage Al-30%Co- 2%Ti avec les transformations ayant eu lieu.	71
Figure III.17. Courbes DSC des trois alliages contenant (20%Co, 25%Co et 30%Co).	72
Figure III.18. Variation de la microdureté en fonction de la teneur en cobalt.	73
Figure. IV.1. Suivi du potentiel libre dans un milieu salin de 3.5%NaCl.	75

Figure IV.2. Courbes de polarisation dans le milieu 3.5%NaCl pour les six alliages à l'état brut.	76
Figure IV.3. Vitesse de corrosion en fonction de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti).	77
Figure IV.4. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti).	78
Figure IV.5. Courbes de polarisation de l'alliage Al-5%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.	79
Figure IV.6. Courbes de polarisation de l'alliage Al-10%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.	80
Figure IV.7. Courbes de polarisation de l'alliage Al-15%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.	81
Figure IV.8. Micrographies optiques montrant l'alliage après l'essai de corrosion : (a) Etat brut, (b) Traité thermiquement.	82
Figure IV.9. Image topographique de la microstructure 3D de l'alliage (brut à gauche et traité à droite) après un test électrochimique.	83
Figure IV.10. Courbes de polarisation de l'alliage Al-20%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.	84
Figure IV.11. Courbes de polarisation de l'alliage Al-25%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.	84
Figure IV.12. Courbes de polarisation de l'alliage Al-30%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.	85
Figure IV.13. Diagramme d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenu après 30min d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.	87
Figure IV.14. Diagramme d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenu après 1h30min d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.	88
Figure IV.15. Diagramme d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenu après 3h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.	89
Figure IV.16. Diagramme d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenu après 6h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.	90

- Figure IV.17.** Diagramme d'impédance en coordonnées Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenu après 12h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl. 91
- Figure IV.18.** Diagramme d'impédance en coordonnées Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenu après 24h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl. 92
- Figure IV.19.** Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour l'alliage Al-30%Co-2%Ti après 30 minutes d'immersion : (a) courbe expérimentale, (b) courbe avec ajustement en représentation de Nyquist, (c) Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte. 94
- Figure IV.20.** Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour l'alliage Al-15%Co-2%Ti après 30 minute d'immersion : (a) courbe expérimentale, (b) courbe avec ajustement en représentation de Nyquist, (c) Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte. 96

Liste des tableaux	Page
Tableau I.1. Données cristallographiques des phases solides du système Al-Co.	08
Tableau I.2. Données cristallographiques des phases solides du système (Al, Ti).	11
Tableau I.3. Données cristallographiques des phases du système (Co, Ti).	13
Tableau I.4. Données cristallographiques des phases du système (Al, Co, Ti).	17
Tableau II.1. Teneurs visés en masse% et en atome% de Al, Co et Ti dans chaque alliage.	27
Tableau II.2. Masse totale de l'échantillon après compactage.	31
Tableau II.3. Masse totale de l'échantillon et perte de masse après fusion.	31
Tableau II.4. Charges appliqués sur les alliages du système (Al, Co, Ti) pour mesurer la microdureté HV.	35
Tableau II.5. Conditions des essais électrochimiques utilisés.	47
Tableau III.1. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-20%Co-2%Ti.	61
Tableau III.2. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-20%Co-2%Ti (Autre zone).	62
Tableau III.3. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-25%Co-2%Ti brut de solidification.	64
Tableau III.4. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-30%Co-2%Ti brut de solidification.	65
Tableau III.5. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-30%Co-2%Ti traité thermiquement.	67
Tableau III.6. Valeur de paramètre cristallin ($a_{\text{mesuré}}$) pour chaque alliage à l'état brut et traité.	68
Tableau IV.1. Valeurs de E_c , I_c et V_c pour les six alliages à l'état brut dans le milieu 3.5%NaCl.	76
Tableau IV.2. Valeurs de E_c , I_c et V_c pour les six alliages après traitement thermique à 500°C dans le milieu 3.5%NaCl.	86
Tableau IV.3. Résultats obtenus de Re , Rt et Cf après une simulation du diagramme d'impédance expérimental de l'alliage Al-30%Co-2%Ti après 30 minutes	93

d'immersion.

Tableau IV.4. Résultats obtenus de R_e , R_t et C_f après une simulation du diagramme d'impédance expérimental de l'alliage Al-15%Co-2%Ti après 30 minutes d'immersion. 95

Liste des abréviations

Al = Aluminium.

Co = Cobalt.

Ti = Titane.

CMAs = Alliages Métalliques Complexes, de l'anglais : Complex Metallic Alloys.

TM = Métal de transition, de l'anglais : Transition Metal.

QC = Quasi Crystal.

d-QC = Phase Quasi cristalline sous forme décagonale.

, **B2** = Phase ordonnée AlCo.

o, = Notation de la phase orthorhombique Al₁₃Co₄.

m = Notation de la phase monoclinique Al₁₃Co₄.

= Notation de la phase Al₁₃Co₄.

CC = Réseau cristallin cubique centré.

HC = Réseau cristallin hexagonal compacte.

CFC = Réseau cristallin cubique à face centré.

LTM = Métal de transition du groupe VII et VIII sur le tableau périodique des éléments chimique.

ETM = Métal de transition du groupe IV-VI sur le tableau périodique des éléments chimique.

I = Phase Icosaédrique.

m% = Teneur massique en %.

at% = Teneur atomique en %.

MEB = Microscope Electronique à Balayage.

DRX = Diffraction des rayons X.

EDS = Mode spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS de l'anglais : Energy Dispersive Spectroscopy).

BSE = Mode d'électrons rétrodiffusés (BSE de l'anglais : *Backscattered Electrons*).

V = Volt.

mV = Milli volt.

i₀ = Densité de courant de dissolution.

η_a^A et η_c^A = Les surtensions en régime d'activation respectivement anodique et cathodique.

b_a et **b_c** = Les pentes de Tafel.

R_p = La résistance de polarisation.

E_c = Le potentiel de corrosion.

β_a et **β_c** = Les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique.

pH = Le potentiel d'hydrogène.

= Ohm.

Log = Logarithme décimal.

E₀ = Potentiel libre ou d'équilibre ou à l'abandon.

E_c = Potentiel de corrosion.

I_c, i_{corr} = Densité du courant de corrosion.

V_c = Vitesse de corrosion.

OCP = Potentiel libre ou Potentiel à circuit ouvert (En anglais Open Circuit Potential).

SIE = Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

Z_{re} = Impédance électrochimique de la partie réelle.

Z_{im} = Impédance électrochimique de la partie imaginaire.

R_e = Résistance de la solution.

R_t = Résistance de transfert de charge.

CPE = Elément à phase constante.

ZW = Impédance de Warburg.

C_f = Capacité de la double couche ou capacité du film.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Un alliage métallique est défini comme une combinaison de deux ou plusieurs éléments chimiques dont le composant majoritaire est un métal. Former un alliage métallique permet généralement d'améliorer les propriétés des composants purs.

En outre, la modification de la composition chimique d'un alliage dans le but d'améliorer une performance donnée, s'accompagne souvent d'une chute en ce qui concerne une autre propriété. Il est alors essentiel d'adopter un compromis : par exemple, entre de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion.

Dans la famille des composés intermétalliques, une nouvelle classe de matériaux présentant une structure cristalline insolite et des propriétés physiques originales a suscité récemment un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Ce sont les « Alliages Métalliques Complexes » (CMAs, de l'anglais : « Complex Metallic Alloys ». Ces composés intermétalliques possèdent généralement des propriétés physiques très différentes des alliages « classiques », du point de vue mécanique, les surfaces des CMA présentent une grande dureté. Du point de vue de la réactivité chimique, les surfaces des CMA présentent une bonne résistance à l'oxydation. Ces systèmes métalliques comprennent une grande famille de phases d'alliage structurellement complexes présentant des cellules unitaires de grands paramètres cristallins [1]. Les phases Al-TM (TM, de l'anglais transition metal) peuvent être très ordonnées, avec des échelles de longueur de corrélation de plusieurs centaines d'atomes.

L'objectif de notre travail est de connaître les caractéristiques de six alliages du système (Al, Co, Ti) à l'état brut et après traitement thermique à 500°C, élaborés par la méthode de fusion électromagnétique dans le laboratoire LM2S du département de physique à l'université de Badji Mokhtar –ANNABA– .

Malgré le manque de littérature concernant ce système d'alliage, nous avons essayé, à travers ce travail de recherche dans le cadre de cette thèse, d'apporter notre humble contribution.

Ce manuscrit est réparti en quatre chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique concernant les différents points abordés lors de ce travail, tels que les caractéristiques microstructurales structurales pour les alliages à base d'aluminium substitué avec le cobalt ou le titane.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées ainsi que les conditions expérimentales adoptées. Un accent tout particulier sera mis sur la méthode d'élaboration des alliages Al-Co-Ti par fusion sous induction électromagnétique à haute fréquence.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous analysons la microstructure et mettons en exergue ses propriétés mécaniques et thermiques.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à une analyse électrochimique stationnaire pour évaluer la tenue à la corrosion des six alliages du système (Al, Co, Ti) à la température ambiante, nous avons fait aussi une analyse électrochimique non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique qui est une autre méthode de mesure électrochimique, qui s'avère nécessaire pour analyser les évolutions de la corrosion ainsi que les mécanismes de dégradation des alliages Al-Co-Ti.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

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

I.1.1. Caractéristiques de l'aluminium

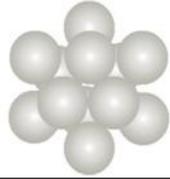
CARTE D'IDENTITE DE L'ALUMINIUM	
	
Symbole	Al
Couleur	blanc-gris argenté
Système cristallin	Cubique à faces centrées
Date de la découverte	L'aluminium est isolé en 1827 par le chimiste allemand Friedrich Wöhler. En 1854, le chimiste français Henri Sainte Claire Deville invente un procédé de fabrication de l'aluminium à partir de son minerai.
Propriétés	Il est très léger, mais ductile et malléable et aussi résistant que l'acier. Il est aussi très conducteur de l'électricité et de très grandes longévités.
Comportement à l'air	L'aluminium s'altère peu à l'air. En effet, quand il est à l'air, il se recouvre d'une fine couche de quelques micromètres d'alumine (oxyde d'aluminium) qui est imperméable et sert donc à le protéger.
Numéro Atomique	13
Rayon atomique	118 Pm
Masse molaire atomique	27 g.mol ⁻¹
Température de fusion	660 °C
Point d'ébullition	2056°C
Densité	2,7g/cm ³
Résistivité électrique	2,7.10 ⁻⁸ Ohm.m
Conductivité thermique	22 W.m-1.K ⁻¹
Capacité thermique massique	9.102 J.Kg-1.°K ⁻¹
Coefficient de dilatation	24.10 ⁻⁶ .°K ⁻¹

Figure .I.1. Carte d'identité de l'aluminium [2].

I.1.2. Classement des alliages d'aluminium selon le type de transformation

Les alliages d'aluminium se classent en deux catégories :

- **Les alliages à durcissement structural qui seront traités thermiquement tels que :**
 - La série 2000 : Aluminium-Cuivre (Al-Cu).
 - La série 4000 : Aluminium-Silicium (Al-Si).
 - La série 6000 : Magnésium-Silicium (Al-Mg-Si).
 - La série 7000 : Aluminium-Zinc (Al- Zn).
 - La série 8000 : Aluminium-Lithium(Al- Li).
 - La série 9000 : Aluminium-Autres éléments.
- **Les alliages sans durcissement structural qui sont déformés par écrouissage tel que :**
 - La série 1000 : Aluminium non allié (99% d'aluminium au minimum).
 - La série 3000 : Aluminium-Manganèse (Al-Mn).
 - La série 5000 : Aluminium-Magnésium (Al-Mg) [3, 4, 5].

I.1.3. Les atouts de l'aluminium

I.1.3.1. La légèreté

L'aluminium se découvre avec une faible densité, c'est le matériau le plus léger par rapport aux métaux les plus courants [2].

I.1.3.2. Conductivité électrique et thermique

L'aluminium est un bon conducteur électrique même si avec un poids inférieur à celle du cuivre. Pour cette raison on l'utilise souvent pour les lignes à haute tension. En outre, on le trouve dans les dispositifs de refroidissements à cause de leur super aptitude thermique [6].

I.1.3.3. Tenue à la corrosion

L'aluminium et ses alliages présentent souvent une meilleure résistance à la corrosion en milieu marin, atmosphérique, industriel et urbain. Sa faible densité influe positivement sur sa résistance à la corrosion, pour cela il contribue à l'épanouissement de leurs applications dans le bâtiment. Sa bonne tenue à la corrosion augmente la durée de vie des équipements des bateaux, automobile... a cause de cette caractéristique ne demande pas une protection particulière (ni peint, ni anodisé). Les produits de corrosion de l'aluminium ont une couleur blanche [7].

1.1.3.4. Aptitude aux traitements de surface

Les traitements de surface sur l'aluminium ont plusieurs objectifs parmi lesquels:

- ❖ Si la résistance à la corrosion naturelle est faible de certains alliages d'aluminium nécessite une protection superficielle.
- ❖ Pour éviter La piqûration ou le noircissement de la surface il faut une continuité de l'aspect.
- ❖ Amélioration des propriétés de surface, la dureté superficielle par exemple,
- ❖ Une anodisation puis colmatage pigmentaire comme décore [8].

I.2. Propriétés structurales et cristallographiques des systèmes (Al, Co), (Al, Ti), (Co, Ti) et (Al, Co, Ti)

I.2.1. Système (Al, Co)

1.2.1.1. Diagramme de phases Al-Co

Le diagramme de phases Al-Co a été étudié pour la première fois par Guillet en 1902 [9, 10], et seulement six ans plus tard, un diagramme de phases complet a été publié qui a fait, sur environ 30 alliages différents, des analyses des courbes de temps en fonction de la température de refroidissement et aussi des recherches métallographiques. Il a identifié trois phases intermétalliques qui, selon leurs compositions, s'appelaient CoAl, Co₂Al₅ et Co₃Al₁₃. Pour un alliage de CoAl presque stœchiométrique avec une composition de 49,9 at% Co, il a obtenu une température de liquidus de 1628°C [11, 12].

On observe sur la zone centrale du diagramme AlCo que la phase dominante est B₂-CoAl avec un point de fusion élevé. Bien que cette phase soit connue depuis longtemps et a été étudiée de manière approfondie dans la littérature, ni son comportement de fusion et ni sa gamme d'homogénéité ne sont bien établis. La même valeur pour la température de fusion maximale de CoAl a été signalée en 1933 dans la publication de Köster [13], et aussi sur une figure de son article, qui présente un diagramme de phases partiel 51.7at%Co-100 at% Co, ceci montre une température plus élevée de liquidus d'environ 1650°C ; cependant, cinq ans plus tard, il donne que la température maximale est à 1620°C.

La partie riche en aluminium a été mise à jour en 1939 par d'autres chercheurs, et aussi les paramètres de composition et de température des réactions peritectiques conduisant à la formation de toutes les phases connues dans cette partie du diagramme, ils sont déterminés en 1971. Désormais, plusieurs discussions ont été faites sur le nombre de phases apparentes et leurs structures. En 1996, la partie riche en Aluminium du diagramme a été intensément

réinvestie par G. Decke et al et Grushko et al [14,15], ils ont signalé l'apparition de six phases stables, se sont Al_5Co_2 , $\text{Z-Al}_3\text{Co}$, $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$, $\text{O-Al}_{13}\text{Co}_4$, $\text{Y-Al}_{13}\text{Co}_4$ et Al_9Co_2 . En raison des différences dans la notation des phases Al_3Co et $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, une dénotation de ces phases a été faite, $\text{Z-Al}_3\text{Co}$ et $\text{Y-Al}_{13}\text{Co}_4$, respectivement. La phase $\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ a été décrite récemment par Fleischer et al [16].

En 1974, Panteleimonov. et al. [17], ont présenté un diagramme de phases du système binaire complet de AlCo qui montre que, la température de fusion de CoAl est de 1640°C . En outre, de nombreuses autres études sur le système Al-Co ont été publiées. Cependant, elles se concentrent sur la partie riche en Aluminium du diagramme de phases, où une série de péritectiques qui forment des phases intermétalliques, fait l'objet d'une controverse [12].

La figure.1.2.montre le diagramme de phases Al-Co .

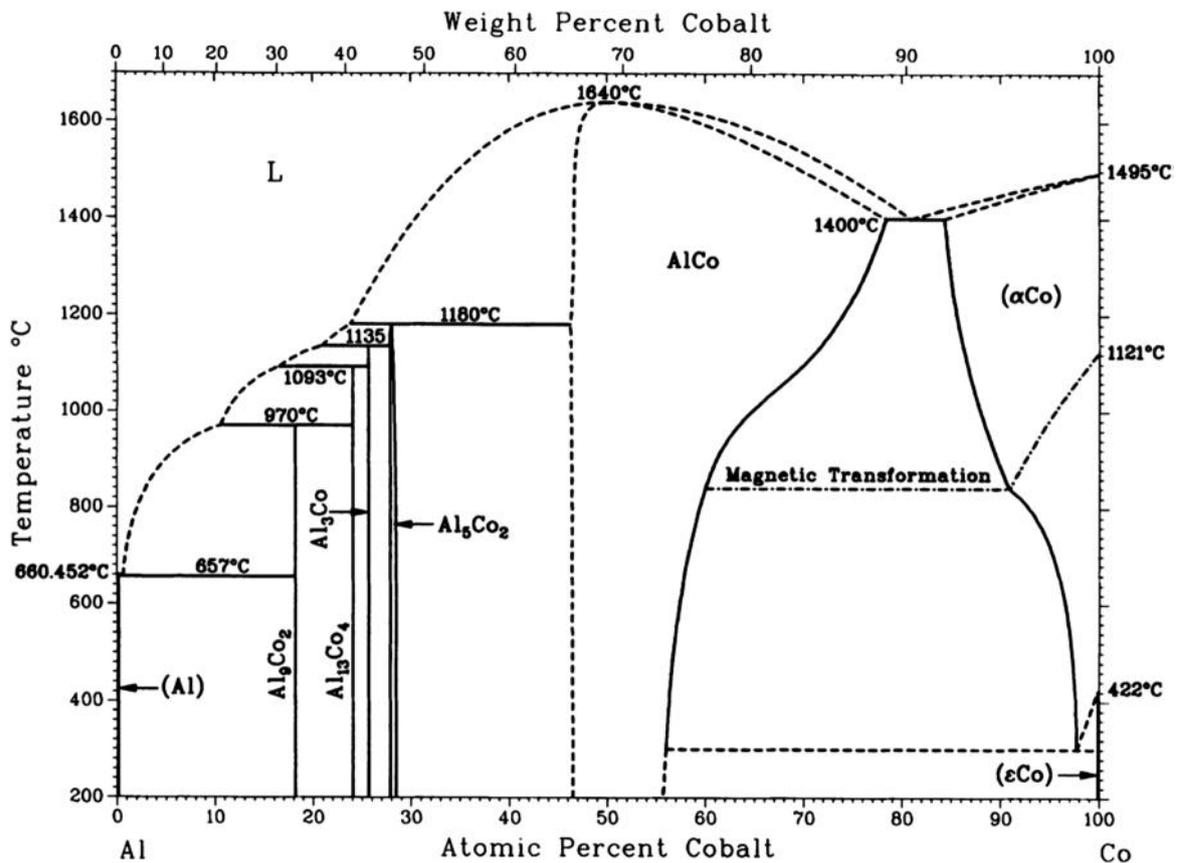


Figure .I.2. Diagramme de phases Al-Co [12].

En conséquence de cette recherche, deux diagrammes de phases Al-Co différents ont été utilisés dans les constructions des alliages ternaires. Par exemple, le diagramme de phases proposé par Gödecke et al (figure. I.3.a.) [15], a été considéré dans les constructions des

diagrammes Al-Co-Ni [18] et Al-Co-Si [19,20], alors que le diagramme de phases proposé par Grushko et al (figure I.3.b.) [14] a été pris en compte dans les constructions des diagrammes Al-Co-Fe [21], Al-Co-Ni et Al-Co-Pd [22].

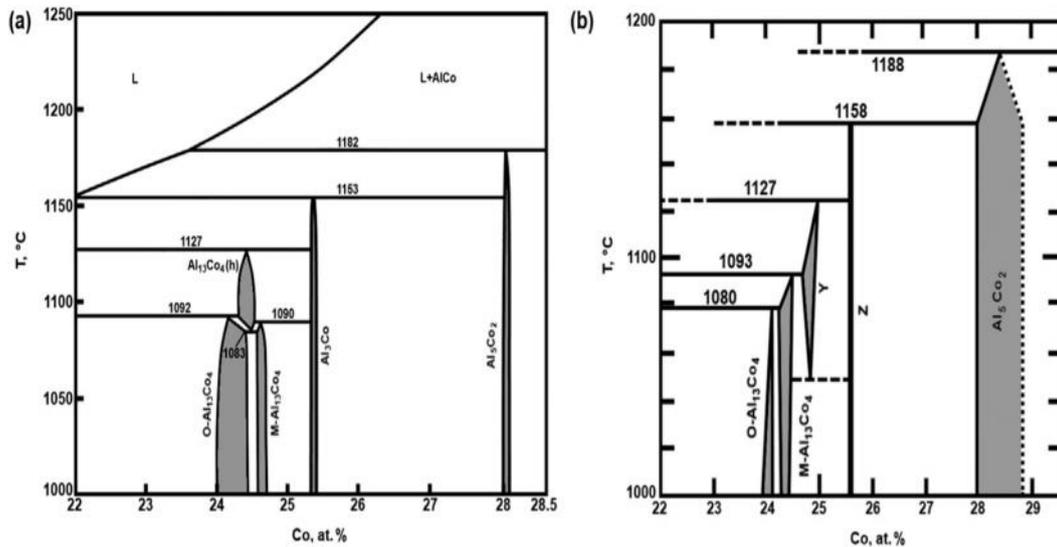


Figure I.3. Diagramme partiel de phases Al-Co présenté par G. Decke et al. (a) et Grushko et al. (b) [11, 14, 15].

I.2.1.2. Structures et données cristallines du système (Al, Co)

Dans la partie riche en aluminium, on remarque plusieurs phases intermétalliques : la phase Al_9Co_2 d'un réseau cristallin monoclinique (22 atomes par maille élémentaire) ; et la phase $\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ orthorhombique (102 atomes par maille élémentaire), deux phases du type D811-hexagonales Al_3Co et Al_5Co_2 (28 atomes par maille élémentaire) ; ce sont des composés intermétalliques complexes d'origine présentant des empilements de clusters, une phase ordonnée $\text{B}_2\text{-AlCo}$ du type CsCl, d'un réseau cristallin CC, 2 atomes par maille élémentaire, présentant une large gamme d'homogénéité entre 48 - 78,5% at. Co [23,24].

Nota bene :

$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ c'est un composé intermétallique complexe utilisé comme catalyseur d'hydrogénation [25].

Les composés intermétalliques complexes $\text{Al}_x\text{-Co}_y\text{Ce}$ sont des phases solides, qui contiennent au moins deux éléments métalliques différents. Leur structure cristallographique montre un ordre à longue distance et aussi ont des propriétés particulières, différemment à celle des alliages métalliques classiques. Il faut une recherche détaillée au niveau atomique

des composés intermétalliques complexes, pour bien définir la complexité structurale, la nature chimique et la structure électronique résultante dans les propriétés physiques et chimiques de ces composés [24].

Le tableau suivant résume les données de toutes les phases possibles dans le système (Al, Co).

Tableau.I.1. Données cristallographiques des phases solides du système Al-Co [11, 26, 27].

Phase	Prototype	Groupe spatial	Paramètres cristallins			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	°
(Al)	-	Fm $\bar{3}$ m	4.0488	-	-	-
B2-AlCo	CsCl	Pm-3m	2.8611	-	-	-
Al₅Co₂	Co ₂ Al ₅	P6 ₃ /mmc	7.671	-	7.608	-
Z-Al₃Co	Fe ₃ C	P2/m	39.83	1 8.127	32.182	108.03
M-Al₁₃Co₄	Co ₄ Al ₁₃ (m)	C2/m	15.173	8.109	12.349	107.84
O-Al₁₃Co₄	Co ₄ Al ₁₃ (o)	Pmn2 ₁	8.158	12.342	14.452	-
-Al₁₃Co₄	-	Pnma	28.890	8.138	12.346	-
Y-Al₁₃Co₄	Os ₄ Al ₁₃	C2/m	17.0525	4.1059	7.5047	116.01
Al₉Co₂	Co ₂ Al ₉	P2 ₁ /C	6.2163	6.2883	8.5587	94.772

Les structures cristallines des différentes phases du système Al-Co sont regroupées dans la figure .I.4., les sphères vertes représentent les atomes d'aluminium et les sphères bleues, les atomes de cobalt.

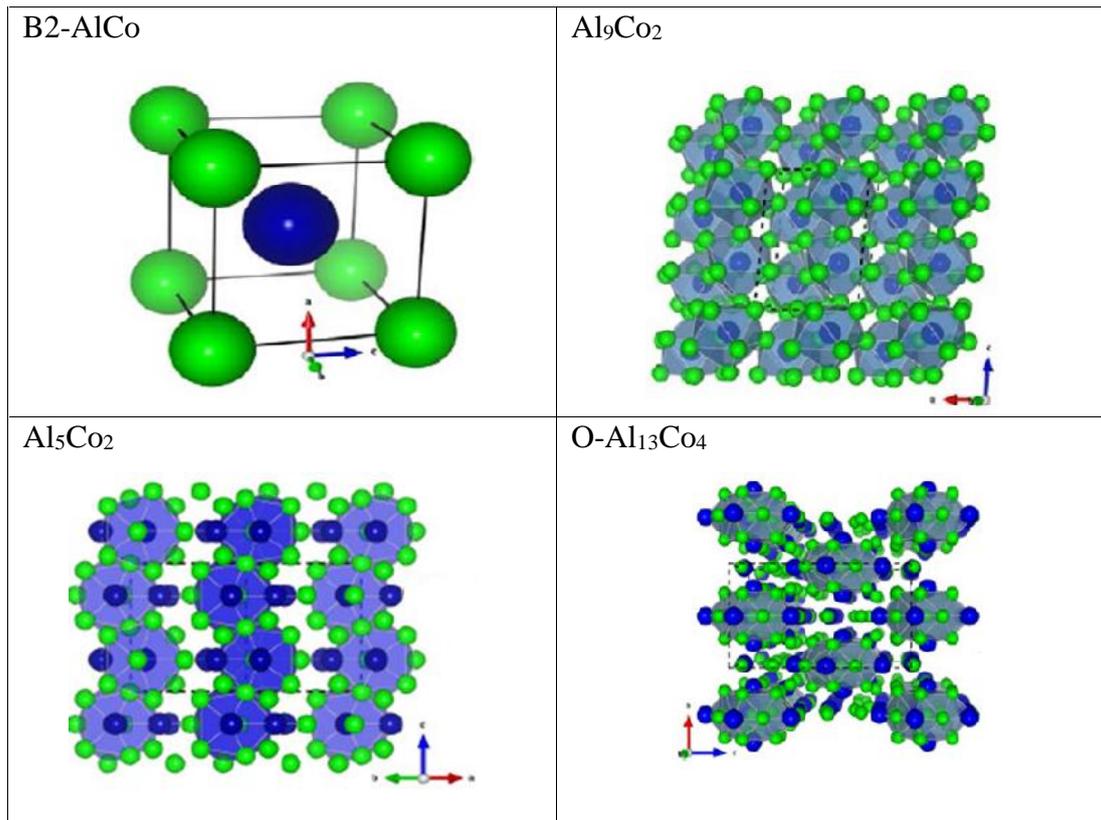


Figure .I.4. Structures cristallographiques des composés intermétalliques du système (Al, Co) [24].

➤ **Structures cristallines de la famille de la phase Al₁₃Co₄**

La famille de Al₁₃Co₄ ont les structures les plus complexes (102 atomes par maille élémentaire) ; formant avec la phase Al₅Co₂, des phases approximantes des quasicristaux décagonaux.

La structure cristalline de o'-Al₁₃Co₄ (nouvel approximant quasi crystal), est une nouvelle modification de Al₁₃TM₄ (TM = métal de transition) a été déterminée par diffraction des rayons X de monocristal. Cette nouvelle phase cristallise dans le groupe spatial orthorhombique Pnma (n° 62). La structure, qui peut être considérée comme un empilement de quatre couches atomiques plates est étroitement liée à o-Al₁₃Co₄ et m-Al₁₃Co₄. Le premier principe de calcul d'énergie totale indique que toutes ces modifications liées à Al₁₃Co₄, dont certains stabilisés par des lacunes, semblent être légèrement instables à basse température.

I.2.2. Système (Al, Ti)

I.2.2.1. Diagramme de phases Al-Ti

Le diagramme de phases Al-Ti (Figure.I.5.) montre sept phases intermétalliques de structures connues, α_2 -AlTi₃, α -AlTi, Al₂Ti, Al_{5-x}Ti_{2-x}, Al₃Ti, D023 α -Al₁₁Ti₅, Al₅Ti₃ [28, 29].

La naissance de la phase stable (Al₂Ti) vient après la phase ordonnée AlTi. Par ailleurs la phase métastable (Al₃Ti: CC) est observée avec une solidification rapide ou avec un échantillon allié mécaniquement [30].

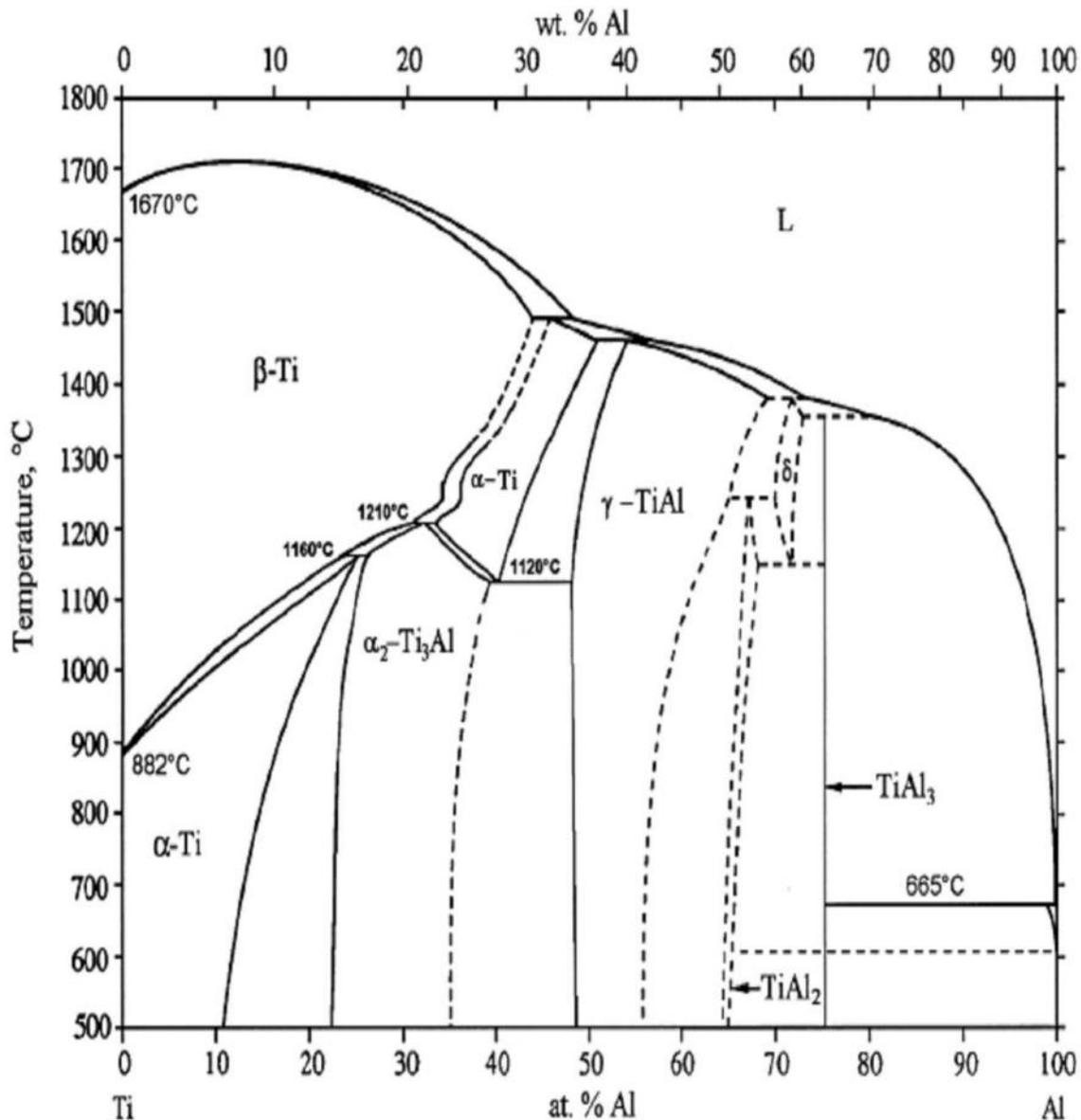


Figure I.5. Diagramme d'équilibre du système (Al, Ti) [31].

I.2.2.2. Structures et données cristallines des phases solides du système (Al, Ti)

Le tableau suivant résume les données cristallines de toutes les phases possibles dans le système (Al, Ti).

Tableau.I.2. Données cristallographiques des phases solides du système (Al, Ti) [4, 32].

Phase	Notation de Strukturbericht	Prototype	Groupe spatial	Paramètres cristallins	
				a (Å)	c (Å)
(Al)	A ₁	-	Fm $\bar{3}$ m	4.049	-
AlTi ()	L1 ₀	AuCu	P ₄ /mmm	4.005	4.070
Al ₂ Ti	-	Ga ₂ Hf	I4 ₁ /amd	3.976	24.36
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	Al ₃ Ti	I ₄ /mmm	3.84	8.5785
Al ₅ Ti ₂	D0 ₂₃	-	-	3.917	16.52
Al ₅ Ti ₃	-	-	14/mbm	11.26	4.02

Les structures cristallines des différentes phases du système Al-Ti sont regroupées dans la figure .I.6.

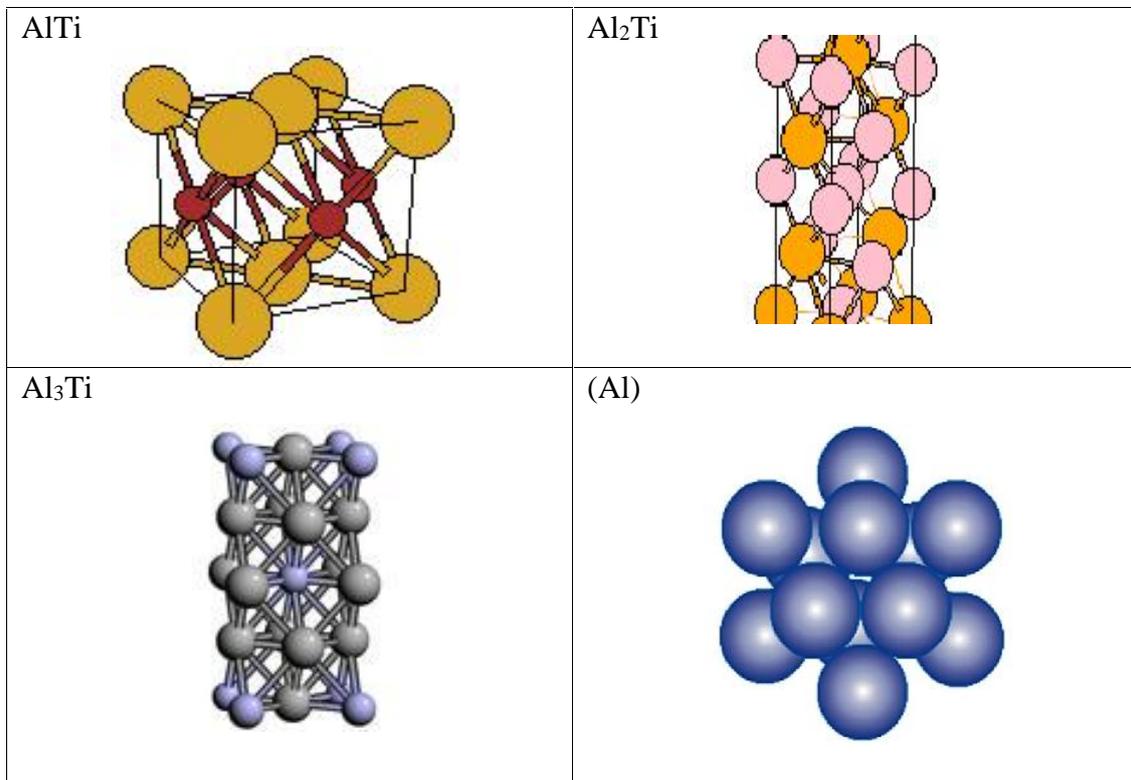


Figure.I.6. Structures cristallines des phases solides du système (Al, Ti) [4].

I.2.3. Système (Co, Ti)

I.2.3.1. Diagramme de phases Co-Ti

Les alliages binaires de deux métaux de transition présentent un grand intérêt pour l'industrie [33].

Le diagramme Co-Ti (Figure .I.7.) représente cinq phases intermétalliques Co_3Ti (de type $\text{AuCu}_3\text{-CC}$), Co_2Ti (du type C36-hexagonal), Co_2Ti (du type C15-CC), CoTi (du type CsCl-CC), et CoTi_2 (du type $\text{NiTi}_2\text{-CC}$) en plus des phases en solution telle que : -(Ti) , -(Ti) , -(Co) and -(Co) [34].

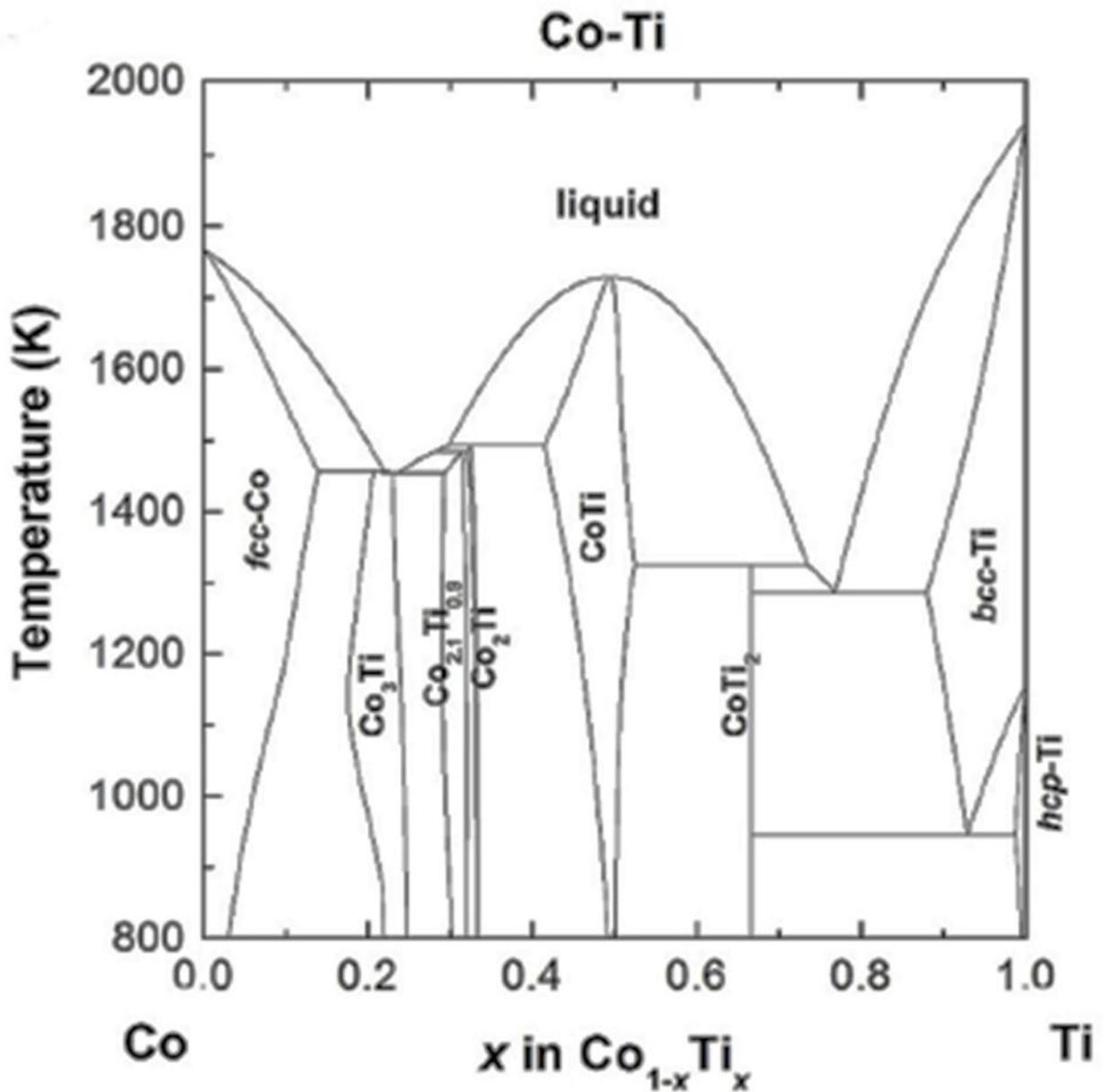


Figure .I.7. Diagramme d'équilibre du système (Co, Ti) [35].

I.2.3.2. Données cristallines du système (Co, Ti)

Il semble y avoir une résistance particulière à la germination des cristaux et à la croissance au voisinage de la composition Co_3Ti , remarquable puisque sa structure simple et relative à la phase AuCu_3 (ordonnée C.C). La croissance de la phase CoTi relative à CsCl a une structure complexe (du type $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, E93) avec 96 atomes dans la cellule unitaire. La facilité de formation de différents composés ne présente pas de corrélation directe avec leur complexité structurale ; dans le cas présent, CoTi_2 (structure E93, 96 atomes dans la cellule unitaire) se forme facilement, mais le Co_3Ti désordonné (C.C) ne se forme pas facilement [36].

Le tableau suivant résume les données cristallines de toutes les phases possibles dans le système (Co, Ti).

Tableau.I.3. Données cristallographiques des phases du système (Co, Ti) [32, 34,37, 39].

Phase	Notation de Strukturbericht	Prototype	Groupe spatial	Paramètres cristallins		
				a (Å)	b (Å)	c (Å)
(Ti)(r)	A3	Mg	$P6_3/mmc$	2.95	-	4.683
(Ti)(h)	A2	W	$Im\bar{3}m$	3.306	-	-
(Co)(h)	A1	Cu	$Fm\bar{3}m$	354.46	-	-
(Co)(r)	-	Cu	$P6_3/mmc$	250.71	-	406.95
CoTi	B ₂	ClCs	$Pm\bar{3}m$	3.002	-	-
Co₂Ti(h)	C36	MgNi ₂	$P6_3/mmc$	4.73	-	15.41
Co₂Ti(c)	C15	Cu ₂ Mg	$Fd\bar{3}m$	6.692	-	-
Co₃Ti	$L1_2$	AuCu ₃	$Pm\bar{3}m$	3.614	-	-
Ti₂Co	$E9_3$	Ti ₂ Ni	$Fd\bar{3}m$	11.29	-	-

I.2.4. Système (Al, Co, Ti)

I.2.4.1. Diagramme de phases Al-Co-Ti

Les phases binaires observées sur le diagramme ternaire ont un effet sur l'homogénéité, la cristallographie et les transformations ordre-désordre [38]. (Figure I.8., Figure I.9. et Figure I.10.).

Le système (Al, Co, Ti) étudié au premier temps par Markiv en 1966 [39, 40], qui a préparé 110 alliages, fondus à partir d'iodure de titane (99,97%), de cobalt (99,9%) et d'aluminium (99,997%) sous hélium dans un four à arc avec électrode en tungstène (W), en utilisant un moule de cuivre refroidi à l'eau. Par la suite, le système ternaire a été caractérisé par analyse thermique, diffraction des rayons X, et analyse dilatométrique avec dureté et

mesure électrique de la résistivité (seulement pour la partie riche en Ti). Les échantillons recuits à 600°C ont des compositions identiques à celles recuites à 800°C. La phase TiCo_2Al , est une phase Heusler [39, 41, 42, 43], la phase Ti_2CoAl_2 est du type $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ [44].

La partie riche en aluminium n'a pas été évaluée, mais considéré comme similaire au système Al-Fe-Ti, étudié dans le même article et pour faire ressembler les systèmes binaires connus. Trois phases ternaires $_1\text{-TiCo}_2\text{Al}$, $_2\text{-Ti}_{1-x}\text{CoAl}_{2-x}$ et $_3\text{-Ti}_8\text{Al}_{22}\text{Co}_3$ ont été trouvées par Seibold. A. en 1979 [45]. (Figure I.11., Figure I.12. et Figure I.13.).

L'évaluation du système (Al, Co, Ti). a été mise à jour et modifiée complètement dans une partie du système ternaire. Cette évaluation critique a été faite par Schmid en 1991 [39, 46].

Un raffinement détaillé de la structure cristalline de la phase $_2$ ($\text{Ti}_{1+x}\text{CoAl}_{2-x}$) a été réalisé, en utilisant la diffraction des rayons X d'un monocristal et la diffraction de neutrons ainsi que la diffraction des électrons [39].

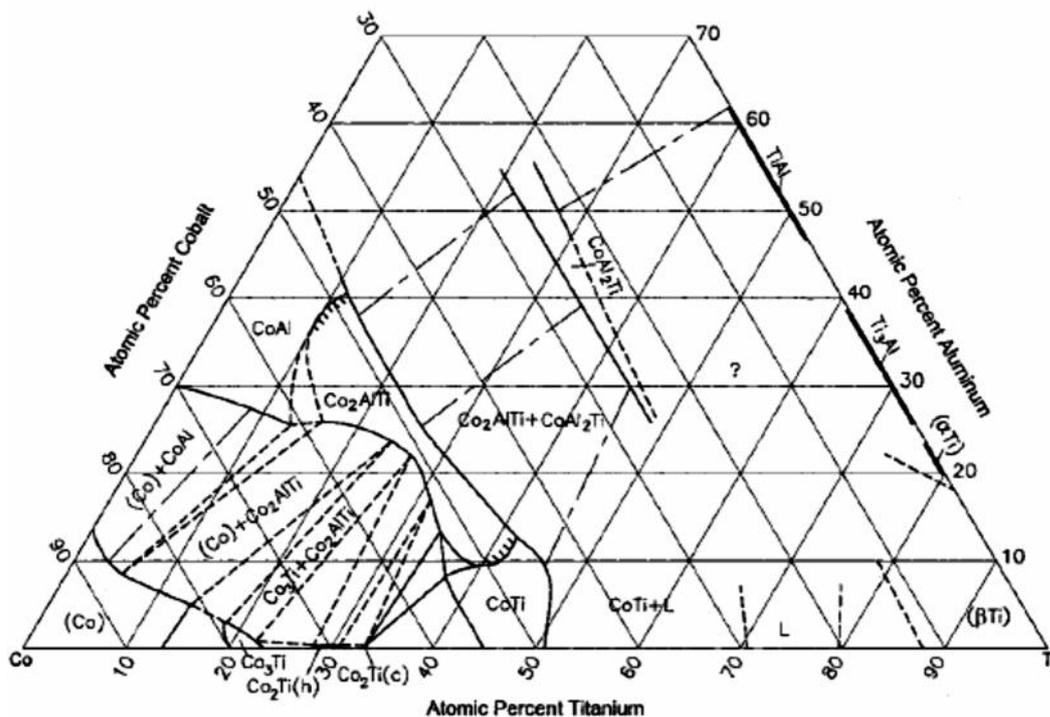


Figure I.8. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 1100°C [38].

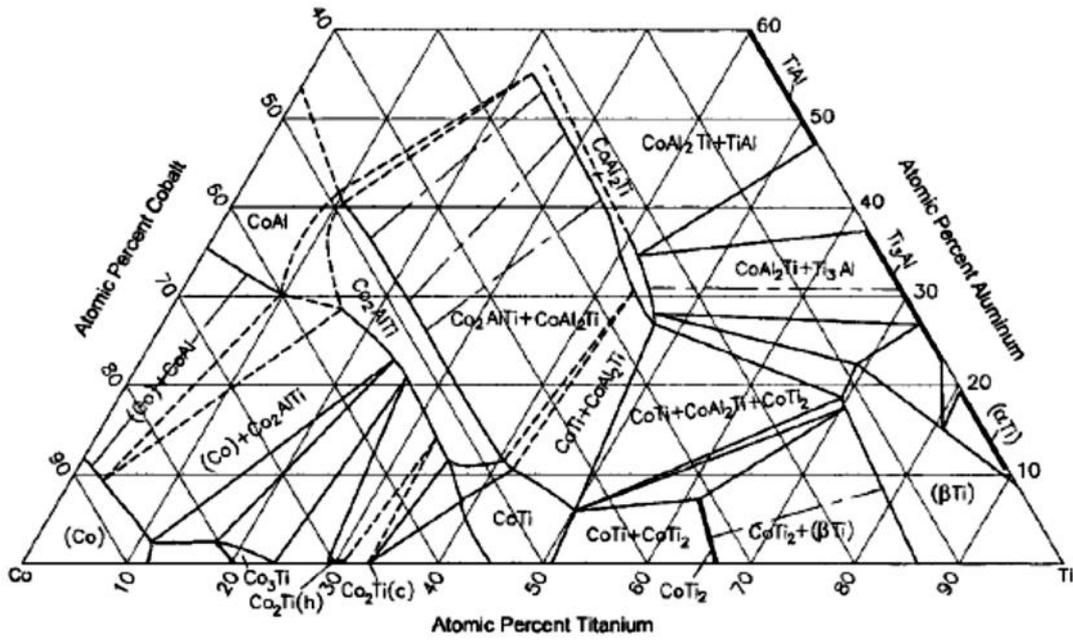


Figure I.9. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 1000°C [38].

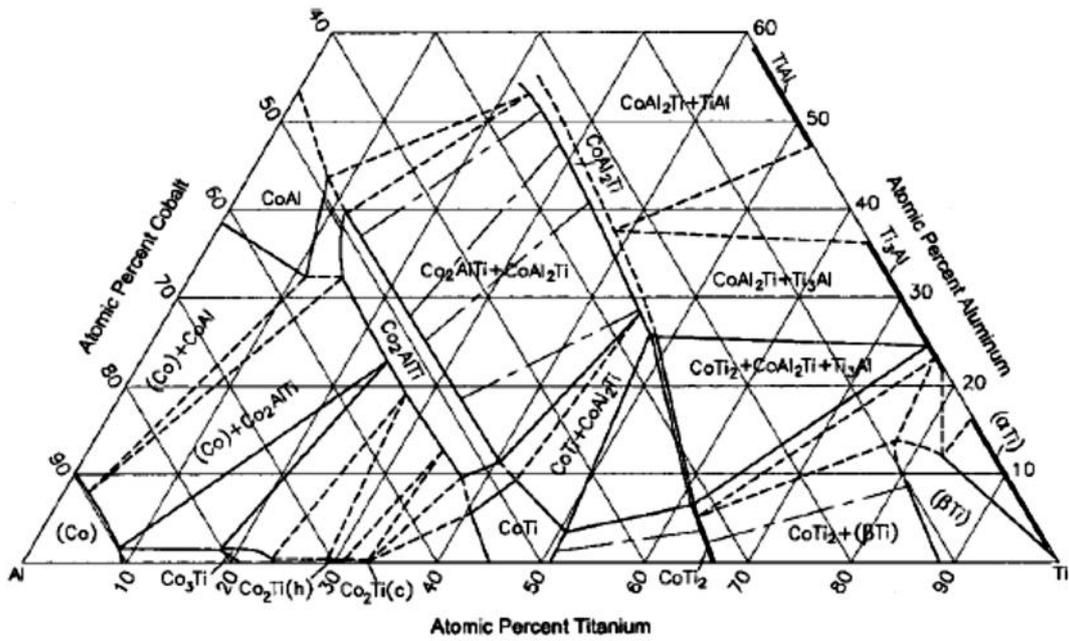


Figure I.10. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 900°C [38].

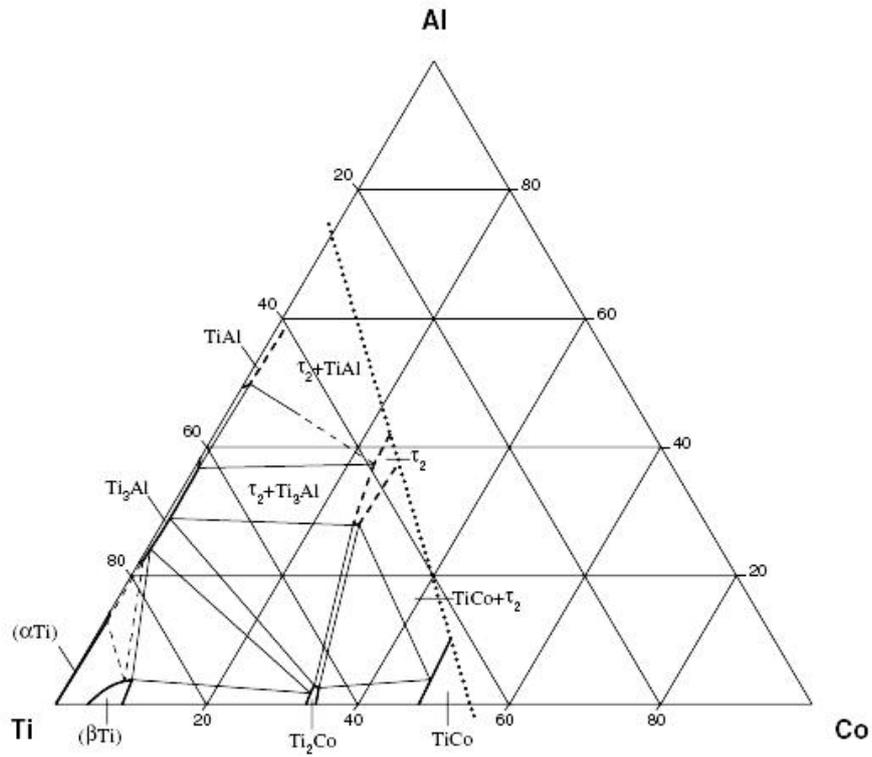


Figure .I.11. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 800°C [47].

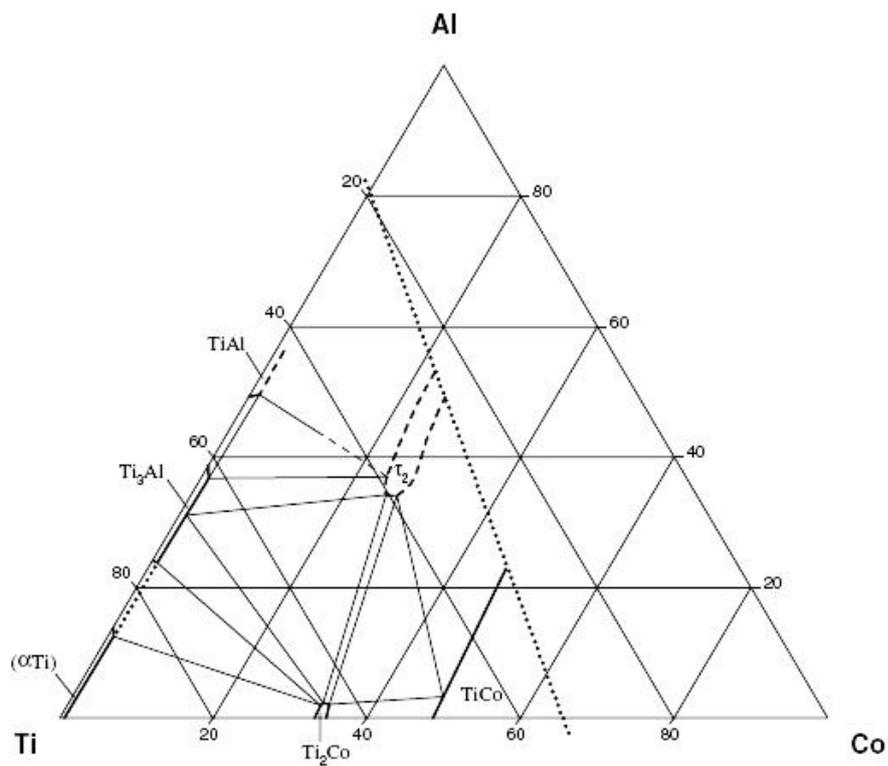


Figure .I.12. Section isotherme partielle du système (Al, Co, Ti) à 600°C [47].

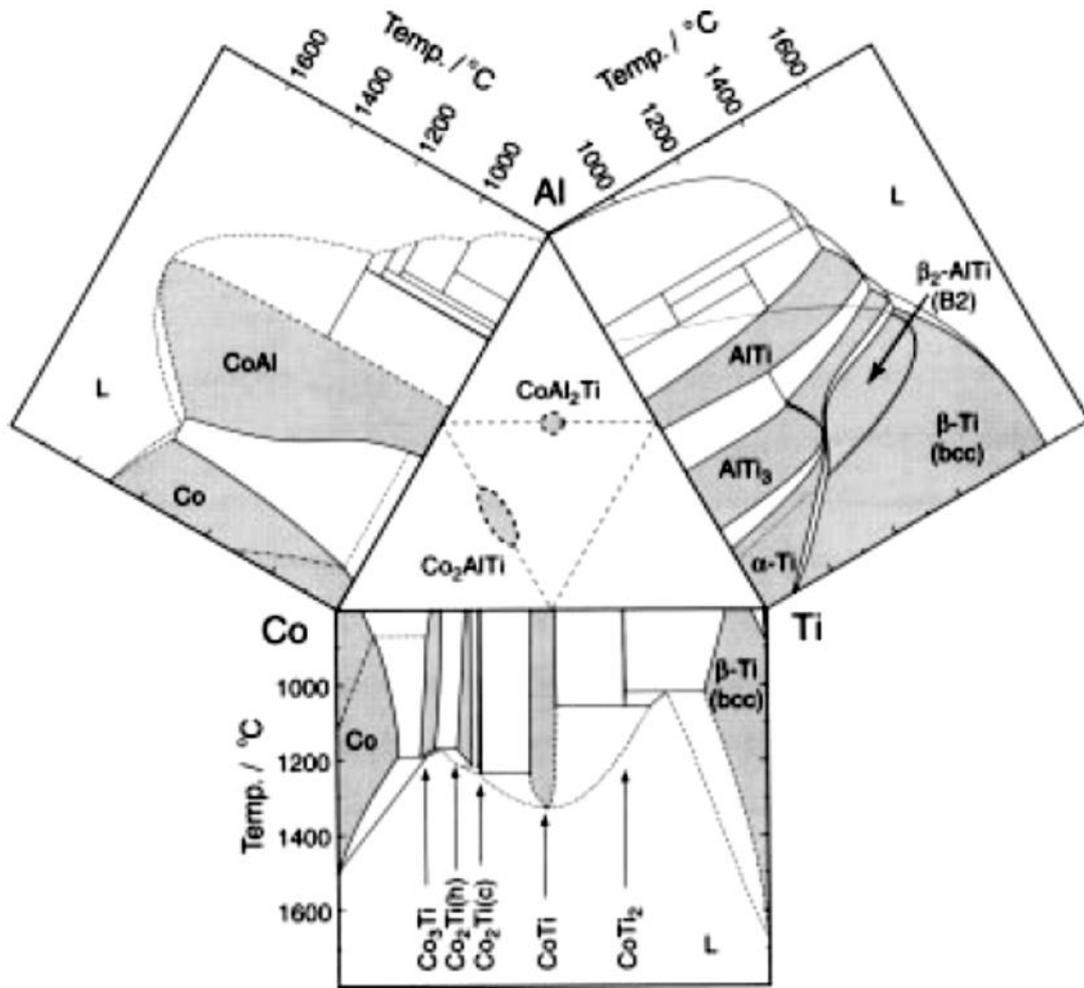


Figure .I.13. Diagrammes de phases binaires constituant le système (Co, Al, Ti) [37, 47, 48,49].

I.2.4.2. Données cristallines du système (Al, Co, Ti)

Les données cristallines des phases ternaires du système (Al, Co, Ti) sont représentées dans le tableau.I.4.

Tableau.I.4. Données cristallographiques des phases du système (Al, Co, Ti) [37, 39].

Phase	Notation de Strukturbericht	Prototype	Groupe spatial	Paramètres cristallin	
				a (Å)	c (Å)
1-Co ₂ AlTi	L2 ₁	BiF ₃	Fm $\bar{3}$ m	584.7	-
2-Al ₂ CoTi	D8 _a	Th ₆ Mn ₂₃	Fm $\bar{3}$ m	1193	-
3-Ti ₈ Co ₃ Al ₂₂	-	Cu ₃ Au	cF4	395	-

I.2.5. Ordre et désordre

I.2.5.1. Définition et concepts de base

Les matériaux solides au milieu du XX^{ème} siècle ont été classés en deux types : cristaux et amorphes.

L'arrangement périodique d'atomes ou de molécules par la diffraction des rayons X des cristaux a été décrit au premier temps par Laue, Friedrich et Knipping en 1912 et Bragg en 1913-1914 ; actuellement, les structures atomiques d'environ deux cent cinquante mille composés ont pu être déterminées [50]. La forme des cristaux est très régulière et en général thermodynamiquement stable ; par contre les matériaux amorphes sont métastables et obtenus par refroidissement rapide d'un gaz ou d'un liquide. Les matériaux amorphes n'ont pas d'ordre à grande distance, ils ont seulement un ordre local ; le système contient beaucoup de petites régions similaires réparties aléatoirement. En diffraction, on observe quelques anneaux diffus, relativement larges.

Un autre type de matériaux solide dit amorphe métallique élaboré en 1934 à partir d'une phase vapeur et en 1958, ils ont pu être élaborés à partir du liquide. Ces derniers sont intéressants à cause de leurs propriétés magnétiques et mécaniques importantes pour les applications industrielles. Au début, les études étaient effectuées sur les alliages à base de fer, mais à partir de 1980, on a commencé à étudier les alliages à base d'aluminium. L'étude des matériaux amorphes à base d'aluminium a permis la découverte d'un matériau quasi cristal en 1982 par Shechtman qui a découvert un quasicristal icosaédriques dans Al-Mn, Al-Cr ou Al-Pd [51].

Si une solution solide de deux éléments A-B avec une nature chimique différente, est obtenue par substitution des atomes étrangers B dans le métal A sur les nœuds du réseau sans en modifier la structure cristallographique. Du point de vue énergétique l'ordre est possible si les liaisons inter atomiques A-B sont préférées par rapport aux liaisons A-A et B-B, on dit phase binaire ordonnée AB lorsque A = 50% et B = 50% et tous les atomes de A occupent un site donné (par exemple) et les atomes de B un autre site (), la répartition des atomes avec une alternance régulière, l'ordre s'effectue à basse température (Figure I.14.). On dit un système ou une phase désordonnée lorsque les atomes occupent des positions aléatoires ça se fait à haute température ou après une solidification rapide (Figure .I.15). On peut distinguer aussi dans certains alliages une transition chimique ordre-désordre, la température élevée provoque un échange permanent d'atomes entre les sites et détruit l'ordre chimique [52].

En général les différents états ordonnés de la matière sont étudiés par diffraction rayons X.

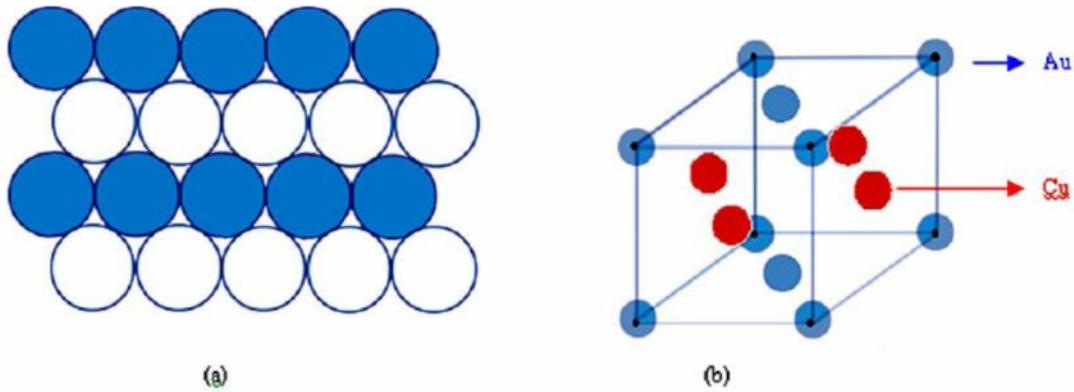


Figure.I.14. Représentation schématique d'une solution solide ordonnée (a) en 2 dimensions (HC) - (b) en 3 dimensions (CFC) : Au-Cu [53].

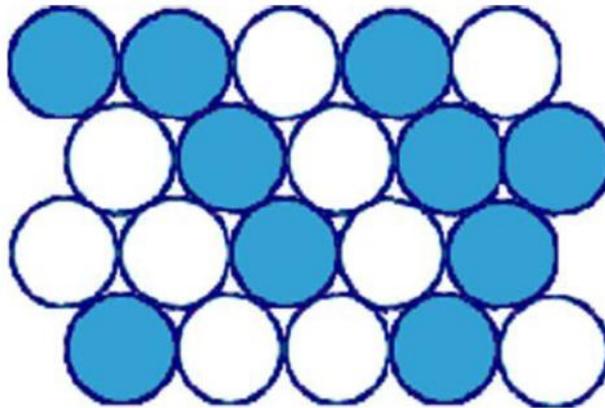


Figure.I.15. Représentation schématique en 2 dimensions d'une solution solide (HC) désordonnée [53].

1.2.5.2. L'ordre à grande et courte distance

1.2.5.2.1. Ordre à courte distance

Un ordre à courte distance est une distribution régulière montrant un surplus de liaisons A-B par rapport à la solution idéale [50, 54].

1.2.5.2.2. Ordre à grande distance

On exprime un ordre à longue distance où l'ordre parfait si, dans un solide cristallin, chaque particule occupe une position parfaitement définie dans l'espace. Cette position est définie par rapport aux premiers voisins mais également par rapport à l'ensemble des particules du système.

L'ordre à grande distance se caractérise par un paramètre S correspondant à la pureté de l'ensemble des atomes d'une sous-structure donnée [50].

Lorsque $S = \pm 1$, l'ordre a un seul type d'atome ; et lorsque $S = 0$, chaque réseau contient un nombre égal d'atomes A et B, dans ce cas n'y a pas d'ordre à longue distance [55].

1.2.5.3. Transformation ordre-désordre

La solution solide ordonnée dans un système cristallin se trouve à des températures inférieures à certaines températures critiques, cependant la transformation ordre-désordre souvent se trouve dans une plage de températures étendue. Chaque température T de cette zone est définie par un degré ou paramètre d'ordre, ceci caractérise clairement l'état structural du mélange, au cours de la transformation (ou transition) ordre-désordre.

La transformation de l'état ordonné à grande distance à un état désordonné s'effectue par un changement soudain de l'état d'occupation des sites du réseau à la température de transition, cette transformation ordre-désordre est une transformation de phase du premier ordre. En outre, si l'évolution d'occupation des sites est continue, la transformation sera alors du deuxième ordre [54].

I.3. Comportement thermique et mécanique des systèmes (Al, Co), (Al, Ti), (Co, Ti), (Al, Co, X), (Al, X, Co), (Al, X, Ti) et (Al, Ti, X)

I.3.1. Système (Al, Co)

➤ Dureté et phase amorphe

Les deux phases α -Al + amorphes avec une faible concentration des éléments en solution et la phase amorphe seule montrent une ductilité. Les alliages amorphes à forte concentration des éléments en solution présentent une fragilité.

Pour Les alliages Al-LTM-ETM, au cours de la transition des phases α -Al + amorphe à la phase amorphe unique, il y a une valeur minimale de dureté avec une teneur de LTM (Fe, Co, Ni et Cu) pour des alliages ayant la même teneur en ETM (Ti, Zr, Hf, V, Nb et Mo). La teneur de LTM pour cette valeur minimale de dureté est juste la solubilité minimale pour la formation des phases amorphes [56].

I.3.2. Système (Al, Ti)

Les composés intermétalliques Al_x-Ti_y représentent des structures ordonnées. Les propriétés mécaniques des alliages Al-Ti dépendent fortement de leurs microstructures ; la modification de la microstructure influe sur la variation de la microdureté [32].

Les propriétés des alliages d'aluminium-titane, telles que la légèreté, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion, sont très intéressantes pour les industries aéronautiques, aérospatiales et automobiles. Le développement de la composition des alliages légers dans les domaines du sport-automobile (motorsport) et de la marine, a causé pour ces deux secteurs un intérêt par ses caractéristiques communes. Le coefficient de dilatation thermique invariable et faible, en ce qui concerne le titane, permet la possibilité d'allier avec d'autres matériaux, la biocompatibilité et la capacité de comparer l'évolution de micro organismes avec l'aluminium permettent d'être utilisés également pour les applications orthopédiques et dentaires, ils donnent un excellent avantage « clinique », car ils sont considérés comme des matériaux biochimiquement inactifs [57].

I.3.3. Système (Co, Ti)

De nombreux composés intermétalliques présentent la structure cristalline du type B_2 , par exemple plusieurs aluminures (tels que NiAl, FeAl et CoAl) et des titanides (tels que NiTi, FeTi et CoTi). Ces aluminures et titanides du type B_2 présentent généralement une combinaison importante de propriétés physiques et mécaniques, y compris un point de fusion élevé, une excellente résistance spécifique, une bonne oxydation et une résistance à la corrosion, et une grande stabilité de phase. Par conséquent, certains alliages ont été considérés comme des matériaux pour l'application structurale à haute température. En outre, les titanides de nickel et de cobalt (NiTi et CoTi) ont un grand intérêt en raison de leurs propriétés de la mémoire de forme [58].

I.3.4. Comportement thermique et mécanique des Systèmes (Al, Co, X), (Al, X, Co), (Al, X, Ti) et (Al, Ti, X)

La microdureté HV montre des changements distincts en fonction de la teneur en Fe ou Co pour les alliages Al-V-M (M = Fe ou Co). On considère que la structure trempée est composée de phases Al et amorphes pour les alliages $Al_{94}V_4M_2$ (M = Fe ou Co) et les phases Al et I (phase icosaoédrique) pour les autres alliages Al-V-M (M = Fe ou Co), la transition de la phase icosaoédrique (I) à la phase amorphe influe sur l'augmentation de Hv. En outre, le raffinement de la microstructure provoqué par la formation de la phase amorphe, et aussi joue un rôle important dans l'augmentation de la résistance mécanique [59].

Tous les matériaux subissent des phénomènes de relaxation. Les traitements prévieillissement dans la température et l'intervalle de temps de relaxation influent sur le comportement de

décomposition. La relaxation structurelle pendant des temps de recuit plus longs retarde la cristallisation subséquente, sauf si des germes sont déjà formés.

Le processus de relaxation conduisant à l'augmentation de l'ordre dans l'alliage amorphe qui a été souvent négligé.

Dans l'alliage $Al_{84}Co_{10}Dy_6$, les valeurs de la microdureté sont entre 375 et 525 HV à 320°C. Les atomes Co empêchent la diminution de la concentration de défauts. La formation simultanée de phases cristallines retarde le survieillessement [60].

L'aptitude à la formation d'une phase amorphe dépend de sa composition et ses conditions d'élaboration. Il est bien connu que plus la vitesse de refroidissement critique n'est pas faible, plus la formation des phases amorphes devient facile. La vitesse de refroidissement critique d'un alliage est étroitement liée à la composition de l'alliage.

L'aptitude à la formation d'une phase amorphe d'un alliage Al-ETM-LTM avec ETM (Ti, Zr, Hf, V, Nb et Mo) et LTM (Fe, Co, Ni et Cu) a été déjà étudiée. Le mécanisme de formation des phases amorphes et l'effet des éléments d'alliage sur l'aptitude à la formation d'une phase amorphe de ces alliages nécessitent d'autres recherches. Notamment, celles qui montrent la fragilité à cause des teneurs supérieures à 15 at%. Il est nécessaire d'étudier l'aptitude à la formation d'une phase amorphe et les propriétés mécaniques du système Al-ETM-LTM afin d'obtenir des alliages amorphes à haute résistance avec des teneurs élevées en aluminium [56, 61].

La forte tendance à la formation de la phase amorphe, même dans les gammes de composition riches en Al, est due à une grande stabilité du liquide après solidification rapide, contre la cristallisation par un obstacle de la mobilité atomique résultant des grandes chaleurs négatives. En outre, la haute résistance mécanique est issue du désordre de la phase amorphe nanogranulaire et au raffinement de la phase Al.

La stabilité thermique élevée de la phase amorphe provient de la nature d'une liaison forte entre les éléments constitutifs [61].

Les alliages à base d'Al-Fe-Ti sont utilisés pour les applications à haute température, car ils ont un potentiel important pour le développement de matériaux à base d'intermétalliques [62].

Une certaine ductilité après compression a été obtenue grâce à la transformation effectuée, dans les composés intermétalliques " $TiAl_3$ " de l'alliage $Al_{67}Ti_{25}X_8$ ($X = Ag, Co, Cr, Fe, Mn$ ou Pd) [63].

1.4. La corrosion de l'aluminium et ses alliages

1.4.1. Aperçu générale sur le phénomène de corrosion

Si l'environnement est un oxydant, on peut donc dire que la corrosion est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif. Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe [64].

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/environnement [65].

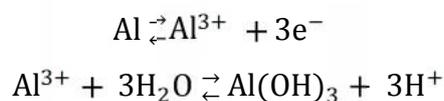
La corrosion est un processus naturel qui conduit à la dégradation des propriétés du matériau grâce à son interaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Les coûts liés à la corrosion peuvent être directs (en raison du remplacement des structures corrodées, de la mise en œuvre et de la maintenance de la protection contre la corrosion, etc.) ou indirects (en raison de l'arrêt des usines de fabrication, des pertes de produits et d'efficacité, etc.).

1.4.2. La corrosion de l'aluminium dans une solution de chlorure

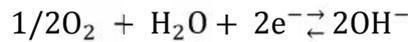
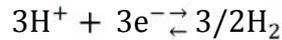
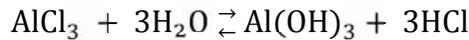
La forme de corrosion de l'aluminium dans l'eau de mer la plus répandue est la corrosion par piqûres, le PH de l'eau de mer (8 à 8.5) étant situé dans la plage où l'aluminium et ses alliages sont sensibles à cette forme de corrosion, la vitesse de la corrosion par piqûre de l'aluminium a tendance à se ralentir dans le temps.

On sait que, l'aluminium subit une corrosion par piqûre dans l'eau contenant Cl^- et en particulier près des fissures ou des zones stagnantes où la passivité s'interrompt à cause de l'action de piles d'aération différentielle.

La corrosion par piqûres de l'aluminium est un type de corrosion plus dangereux. Il se présente comme des trous et des puits de formes irrégulières sur la surface du métal. Le diamètre et la profondeur des puits dépendent du type de matériau, du milieu corrosif et des propriétés de l'environnement auquel l'aluminium et ses alliages sont exposés. La corrosion par piqûres d'aluminium a lieu généralement dans les solutions de chlorure. Les ions chlorures attaquent la couche d'oxyde naturelle, l'endommageant dans les parties les plus faibles. Les deux réactions suivantes se produisent dans les sites anodiques.



Et sur les sites cathodiques les réactions possibles sont les suivantes :



La figure .I.16. montre le phénomène de piqûration dans l'aluminium [66].

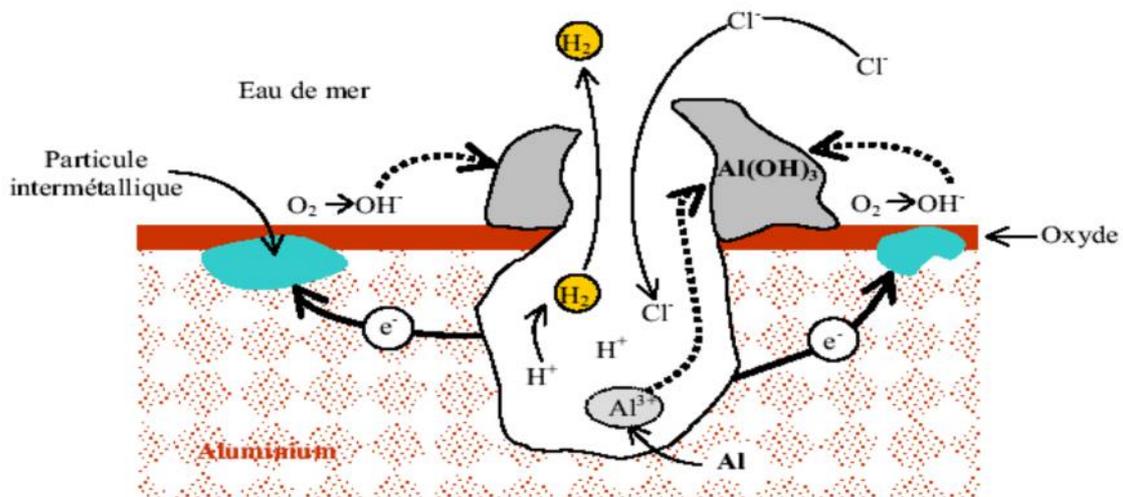


Figure.I.16. Mécanisme de piqûration de l'aluminium [67].

1.4.3. Comportement de l'aluminium et ses alliages vis-à-vis de la corrosion

Du point de vue de la thermodynamique, l'aluminium est un métal qui répond rapidement à l'oxydation, et il présente en pratique, une bonne résistance à la corrosion. Néanmoins, le bon choix des éléments d'addition fait minimiser les phénomènes de corrosion qui peuvent se produire dans l'alliage en service [68].

➤ Rôle des éléments d'addition

Les éléments d'additions se trouvent dans l'alliage d'aluminium sous forme de solution solide ou de précipités intermétalliques, ces derniers ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium donc peuvent influencer sur l'évolution d'attaques localisées par formation des micropiles par bimétallisme [69].

L'addition d'éléments d'alliage fait varier le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique. Cette variation est en fonction de la teneur de l'élément dans l'alliage [70].

Les outils de cuisine fabriqués souvent par des alliages d'aluminium qui contiennent des éléments lourds tels que Cd, Co, Cr, Pb, Ni, Zn..., les réactions de corrosion se produisent si on utilise à grand feu pour cuisiner certains aliments; ou si on stocke longuement des aliments acides ou alcalins dans ces mêmes récipients. Même à faibles teneurs, les complexes où les ions libres des métaux lourds ont un impact toxicologique sur la santé humaine du fait de la bioaccumulation de ces métaux dans des organes vitaux tels que le foie, les reins, la rate... [71, 72, 73].

Quand on mesure une vitesse instantanée de corrosion, on la considère comme résultante d'une corrosion uniforme sur l'aluminium, la corrosion se propage sous forme de piqures. La mesure d'un courant de corrosion donne les indications sur la vitesse globale de corrosion, mais il ne renseigne pas sur ses aspects morphologiques : diamètre, densité, localisation des piqures. Les courbes de polarisation de l'aluminium (n'ont pas la même allure que celles des aciers. Il n'y a pas de domaine de passivité, parce que l'aluminium est un métal naturellement passif.

1.4.4. Rôle de la réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses

Si on considère la situation où une surface d'aluminium est plongée dans une solution aqueuse contenant des ions Al^{3+} ; il y a formation d'un film d'oxydation passive dans la plupart des milieux car l'aluminium est un métal très réactif. Dans cet état, l'aluminium passivé représente les caractéristiques d'un métal « noble ».

La figure I.17. montre trois situations qui peuvent se produire sur la surface de l'aluminium dans une solution aqueuse, (Figure I.17.a.) lors du contact de l'aluminium avec la solution, on considère l'absence du film d'oxyde, donc l'aluminium est présenté comme une surface nue homogène. Cette représentation sera utilisée pour la présentation des concepts électrochimiques élémentaires appliqués à la surface de l'aluminium [65, 74].

La figure I.17.b. présente un film d'oxyde isolant recouvrant intégralement le substrat d'aluminium.

Du fait de l'isolation électrique, l'activité électrochimique est triviale.

Sur La figure I.17.c. on observe que le substrat d'aluminium est recouvert d'une couche d'oxyde dont certaines parties sont pour diverses raisons, altérées, et où le contact entre le métal et la solution devient possible. Cette représentation sera utilisée pour expliquer certaines différences de polarisation en solutions aqueuses.

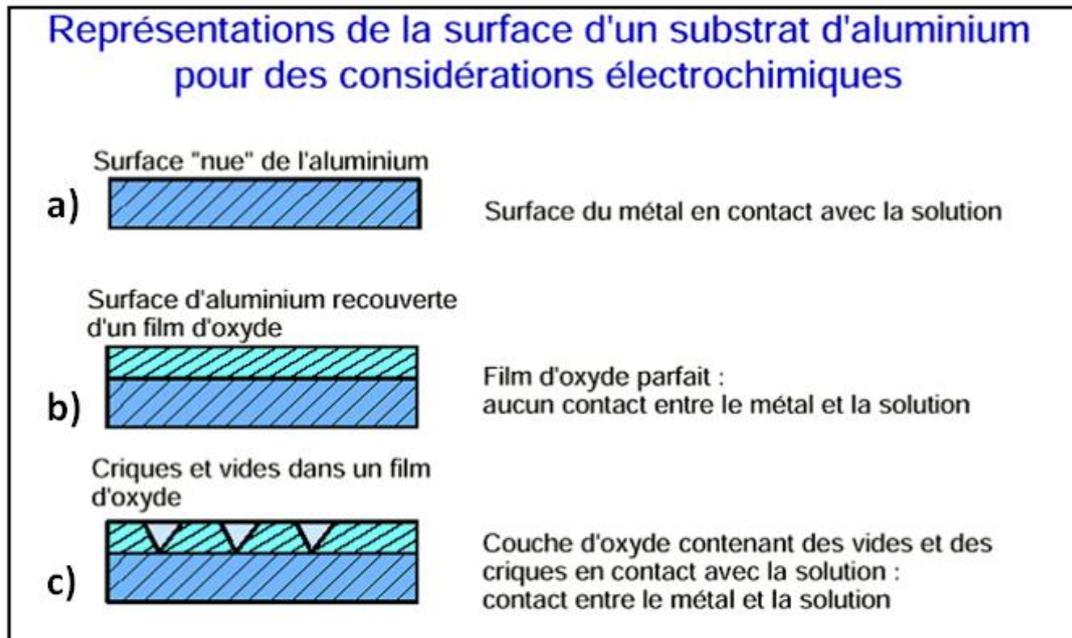


Figure.I.17. Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium [75].

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales.

II.1. Préparation des alliages

II.1.1. Matériau étudié

Six alliages ternaires de compositions chimiques différentes du système (Al, Co, Ti) ont été étudiés au cours de cette thèse, où on a fait varier la teneur en cobalt de 5% en masse jusqu'au 30% en masse, et fixer le titane à une teneur de 2% en masse, dans le but d'évaluer le comportement structural, mécanique et électrochimique de l'aluminium allié avec le cobalt et le titane par fusion HF. La masse totale de chaque échantillon avant élaboration est de 5g. Le tableau II.1., montre les teneurs visées en masse pour cent et en atomes pour cent d'Al, Co et Ti pour chaque alliage.

Alliages	m% d'Al	at% d'Al	m% de Co	at% de Co	m% de Ti	at% de Ti
01	93	96.46	5	2.37	2	1.17
02	88	93.91	10	4.88	-	-
03	83	91.22	15	7.54	-	-
04	78	88.36	20	11.43	-	-
05	73	85.31	25	13.37	-	-
06	68	82.07	30	16.57	-	-

Tableau.II.1. Teneurs visés en masse% et en atome% de Al, Co et Ti dans chaque alliage.

Nous avons fait les conversions en atomes de ces compositions à partir de la relation suivante :

$$\text{at \% A} = \frac{\frac{m.\% A}{\text{masse atomique de A}}}{\frac{m.\% A}{\text{masse atomique de A}} + \frac{m.\% B}{\text{masse atomique de B}} + \frac{m.\% C}{\text{masse atomique de C}}} \quad (\text{II.1})$$

II.1.2. Elaboration et traitement thermique

II.1.2.1. Rétrospective de la méthode d'élaboration des alliages étudiés

Les alliages ont été élaborés par fusion sous induction électromagnétique à haute fréquence au laboratoire LM2S.

➤ Généralités sur la fusion par induction électromagnétique à haute fréquence

Cette technique est parmi les techniques électrothermiques qui permettent de chauffer ou fusionner un matériau sans contact direct avec une source d'énergie.

La fusion à haute fréquence, généralement repose sur deux phénomènes essentiels ; le premier est l'induction électromagnétique et le second c'est l'effet joule.

- **Induction électromagnétique :** est un phénomène physique visant à la production d'une force électromotrice dans un conducteur électrique soumis à un flux de champ magnétique variable. Cette force électromotrice peut créer un courant dit courant de Foucault grâce à ce courant-là, le matériau se fusionne.
- **Effet Joule :** est un effet thermique qui conduit à une augmentation de l'énergie interne du matériau conducteur et généralement de sa température. Il s'exprime aussi par une énergie dissipée sous forme de chaleur.

➤ *Avantages de la fusion par induction électromagnétique à haute fréquence*

- Elaboration d'un produit à structure homogène à cause du brassage électromagnétique.
- Chauffage des parties inaccessibles ;
- Meilleures conditions de travail sans saleté ni fumées par rapport aux installations traditionnelles ;
- Assure des températures de chauffe très élevées ;
- La transmission de la chaleur est plus rapide ;
- Obtention d'un produit d'excellente pureté ;

➤ *Principe de la fusion par induction électromagnétique à haute fréquence*

La fusion est réalisée dans une enceinte en quartz entourée par un inducteur en cuivre (figure II.1), à l'intérieur de ce dernier circule un courant alternatif de 10A provenant d'un générateur de haute fréquence (300KHz), la circulation du courant alternatif dans l'inducteur va créer un champ magnétique dans lequel baigne le matériau conducteur, ce champ magnétique donne naissance à un courant dit courant de Foucault. Ce transfert électrique dans le matériau conducteur, provoque un échauffement par effet joule qui va fusionner le matériau conducteur, ce dernier phénomène explique la dissipation d'énergie électrique sous forme de chaleur (figure II.2.).

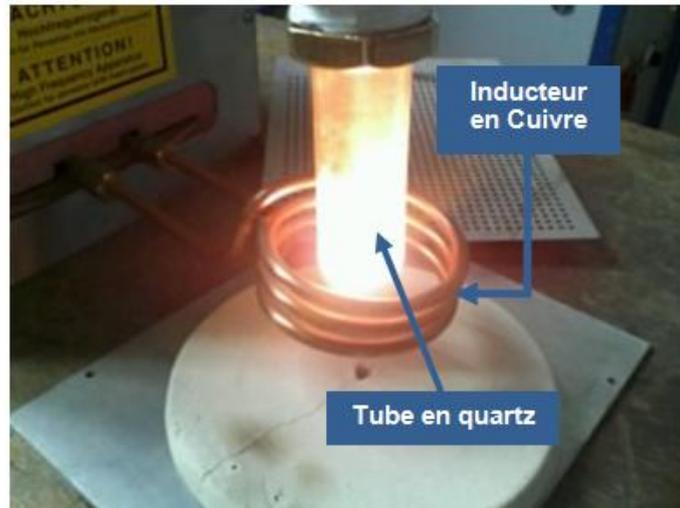


Figure .II.1. Tube en quartz entouré par un inducteur en cuivre.

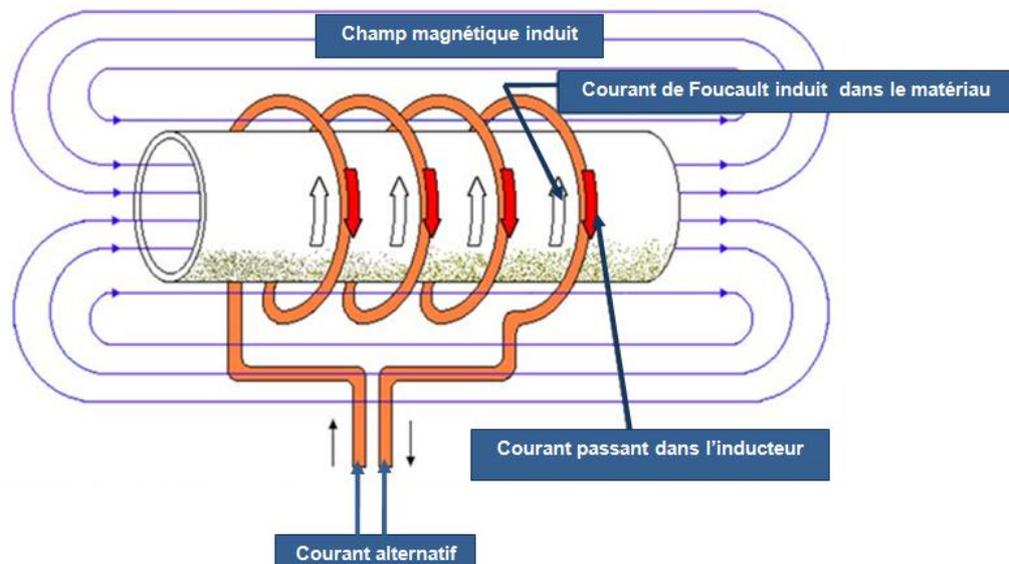


Figure .II.2. Principe de fusion par induction électromagnétique.

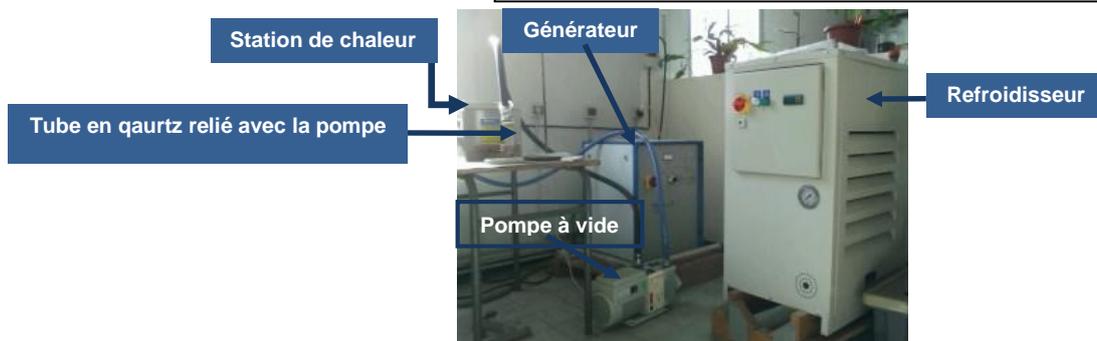
➤ **Etapes d'élaboration du système (Al, Co, Ti) par la méthode de fusion HF (300KHz)**

La méthode d'élaboration par induction électromagnétique à haute fréquence est utilisée pour l'élaboration des matériaux conducteurs. Afin d'obtenir un matériau massif et homogène, on a suivi les protocoles d'élaboration schématisés sur la figure II.3.

Echantillon de l'alliage ternaire après compactage à froid + creuset en alumine dans lequel on place l'alliage compacté



L'installation du four



Four après la mise en marche et lors de la fusion de l'alliage



Le produit récupéré après fusion



Figure II.3. Protocole opératoire de la fusion HF des alliages du système (Al, Co, Ti).

➤ *Masse pesée pour chaque alliage après compactage et après fusion*

$$m = m_0 - m_1.$$

$m_0 = 5\text{g}$ est la masse visée de mélange en poudre des 3 éléments d'alliage.

m_1 : masse totale de l'échantillon après compactage.

Alliage	Masse m_1 (g)	m
01	4.873	0.127
02	4.976	0.024
03	4.855	0.145
04	4.699	0.301
05	4.911	0.089
06	4.590	0.41

Tableau.II.2. Masse totale de l'échantillon après compactage.

$$m = m_0 - m_2.$$

$m_0 = 5\text{g}$ est la masse de mélange en poudre des 3 éléments d'alliage.

m_2 : masse totale de l'échantillon après fusion.

Alliage	Masse m_2 (g)	m
01	4.878	0.122
02	4.941	0.059
03	4.815	0.185
04	4.821	0.179
05	4.934	0.066
06	4.538	0.462

Tableau.II.3. Masse totale de l'échantillon et perte de masse après fusion.

II.1.2. 2. Traitement thermique

➤ Cycle thermique

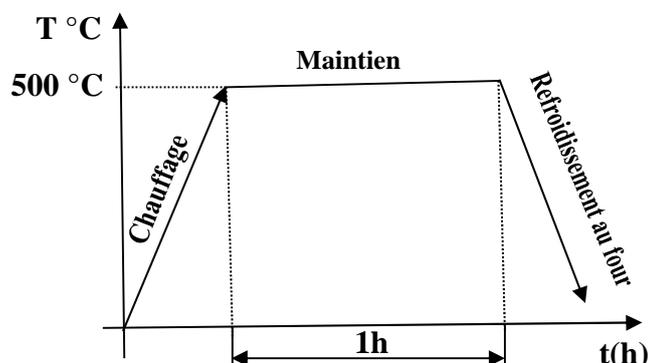


Figure II.4. Cycle thermique réalisé pour les échantillons étudiés du système (Al, Co, Ti).

➤ Procédé de traitement thermique au four tubulaire sous vide primaire

1. En premier lieu, on place l'échantillon dans le tube en quartz ;
2. On connecte le four avec l'alimentation ainsi qu'à la pompe à vide ;
3. On fait un vide primaire pendant 1h du temps ;
4. On règle le four à une température de 500°C ;
5. On fait un maintien à la température de 500°C pendant 1h du temps ;
6. On éteint le four et on laisse l'échantillon refroidir lentement au four.

Remarque : le chauffage et le refroidissement sont réalisés sous vide.

II.2. Méthodes de caractérisation microstructurale, calorimétrique et mécanique

II.2.1. La microscopie optique

II.2.1.1. Préparation des échantillons pour observation optique

Le polissage des échantillons est indispensable avant toutes observations par microscopie optique et nécessite aussi une finition avec la pâte diamantée suivie par une attaque chimique.

• Polissage

Le polissage consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen ultérieur.

Un polissage mécanique des échantillons a été effectué à l'aide d'une polisseuse avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de finesse décroissante (600, 800, 1000, 1200 et 2800) sous jet d'eau ; ce polissage est suivi par une finition avec la pâte diamantée

de granulométrie $0.5\mu\text{m}$, la surface est ensuite rincée, dans l'ordre, avec de l'eau distillée, de l'acétone puis séchée avec un séchoir.

- **Attaque chimique**

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 (HNO_3) + 90ml de l'eau distillé (H_2O) pour une durée d'attaque de 5 à 7s.

II.2.1.2. Appareillage

Une fois que l'échantillon pour chaque alliage ternaire **Al-x%Co-2%Ti** est enrobé, poli puis attaqué chimiquement, il subit à un examen microscopique à l'aide du microscope optique couplé à une caméra digitale type *LEICA* et un logiciel d'image (La microscopie optique a été réalisée au département de métallurgie - UBMA) (figure II.5).

L'observation par microscopie optique a été faite pour deux objectifs primordiaux, l'un pour déterminer la structure et la texture granulaire des alliages étudiés, et l'autre pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.



Figure II.5. Photographie du microscope métallographique *LEICA*.

II.2.2. Diffractométrie de rayons X

L'analyse pour chaque alliage par diffraction des rayons X (DRX), a été réalisée au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) à l'aide d'un diffractomètre XPert MPD de marque PHILIPS à 40 kV x 40 mA, équipé d'un tube de rayons X avec une anticathode en cuivre d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ et avec un domaine angulaire balayé s'étendant de 10° à 90° en 2θ , pour un pas de 0.03° et un temps de pas de 1.6s.

L'exploitation des résultats pour déterminer les propriétés structurales et les paramètres cristallins ainsi que pour identifier les phases présentes nécessite l'utilisation de deux logiciels : X'PertHighScore Plus, pour extraire les pics pour chaque spectre d'alliage et une base de données (PDF2-2004) pour identifier ces pics.

- **Principe de la diffraction par rayons X**

Le principe de cette méthode de caractérisation est basé sur un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) et parallèle bombardant l'échantillon à analyser [76], par suite un faisceau diffracté va être détecté par un détecteur ; lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. Les pics de diffraction peuvent être montrés par la loi de Bragg suivantes [77] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Où :

λ : est la longueur d'onde utilisée ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg) ;

n : est l'ordre de la diffraction ;

d : la distance interréticulaire.

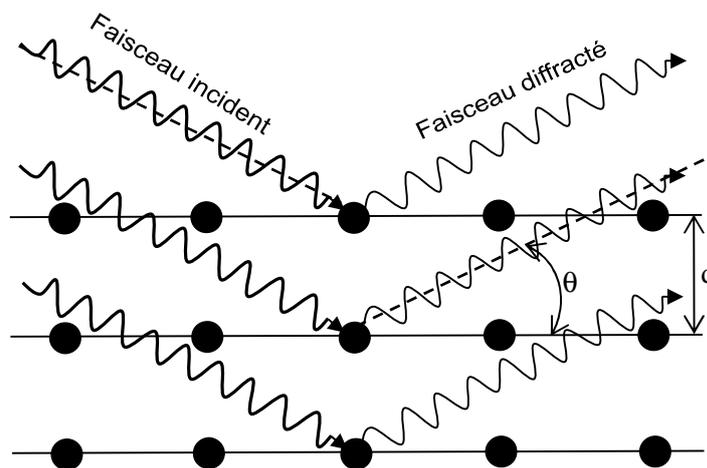


Figure II.6. Principe de diffraction des rayons X [77].

II.2.3. Méthode de caractérisation calorimétrique

La méthode qu'on a utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage, son abréviation courante est DSC en anglais : Differential Scanning Calorimetry, c'est une méthode d'analyse thermique qui permet de donner la variation du flux de chaleur en fonction de la température, cette variation détermine les transitions ou les changements dans le matériau étudié.

Les diagrammes de DSC des alliages étudiés ont été obtenus avec une plage de températures de 20 à 800°C et une vitesse de chauffe égale à 15°/minute, dans le but de déterminer les transitions de phase qui auront lieu.

II.2.4. Méthode de caractérisation mécanique

La méthode de caractérisation mécanique qui a été réalisé est la microdureté Vickers à l'aide d'un microduromètre du type MXT-70 (Figure II.7) dans l'atelier de mécanique de l'unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie/centre de recherche en technologies industrielles CRTI ; c'est un microduromètre semi-automatique comportant une colonne de microscope optique en réflexion, qui permet de viser la zone souhaitée sur l'échantillon, les mesures sont faites sur des surfaces polies, à l'aide d'un indenteur en diamant de forme pyramidale à base carrée et de sommet d'un angle égale à 136° (figure II.8), la charge appliquée diffère d'un échantillon a un autre (Tableau II.4).

Alliage	Charge
Al-5% Co-2% Ti	50g
Al-10% Co-2% Ti	50g
Al-15% Co-2% Ti	100g
Al-20% Co-2% Ti	200g
Al-25% Co-2% Ti	200g
Al-30% Co-2% Ti	50g

Tableau.II.4. Charges appliquées sur les alliages du système (Al, Co, Ti) pour mesurer la microdureté HV.



Figure .II.7. Photographie du microduromètre de marque Matzuzawa model MXT70.

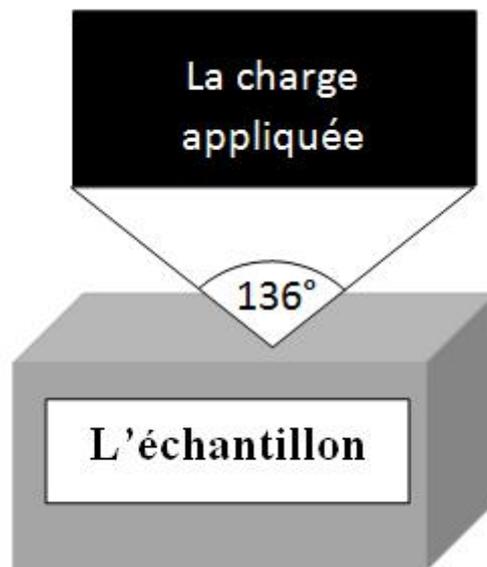


Figure .II.8. L'indenteur pour l'essai Vickers de forme pyramidale.

II.3. Méthode d'analyse par microscope électronique à balayage

II.3.1. Appareillage

Les analyses par microscopie électronique à balayage (EDS et BSE ou SE) ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage de type ZEISS EVO MA à l'unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie/centre de recherche en technologies industriels (figure II.9), à l'aide de cet équipement on peut avoir des interactions à l'échelle

nanométrique dans les échantillons. Les échantillons sont préparés et attaqués chimiquement comme ceux de la microscopie optique.



Figure .II.9. Photographie de microscope électronique à balayage ZEISS.

II.3.2. Principe de la microscopie électronique à balayage

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction d'un faisceau focalisé d'électrons, monocinétiques accélérés, avec la matière. On peut déterminer la concentration des éléments constituant l'alliage par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) [78].

Pour observer la taille et la morphologie des particules, on a utilisé le mode d'électrons rétrodiffusés dont l'abréviation courante (BSE de l'anglais : *Backscattered Electrons*). En outre, pour déterminer la composition chimique des phases on a utilisé le mode spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS de l'anglais : *Energy Dispersive Spectroscopy*) [79].

Relation pour convertir la composition chimique en masse% d'une phase en atomes% :

$$\% \text{ at} = (\% \text{ pds (A)} \times \text{Mat (B)}) / (\% \text{ pds (A)} \times \text{Mat (B)} + ((100 - \% \text{ pds(A)}) \times (\text{Mat(A)}))) \quad (\text{II.3})$$

II.4. Méthodes de caractérisation électrochimique

II.4.1 Généralité

Les méthodes électrochimiques sont classées selon deux groupes différents : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.4.1.1. Méthodes stationnaires

II.4.1.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Cette technique nous permet de déterminer la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable, qui est le potentiel d'abandon, potentiel libre, potentiel spontané, ou encore de repos.

Le tracé du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion a deux objectifs principaux : d'un côté, nous permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, imposé pour les tracés potentiodynamiques et d'un autre coté nous permet de connaître le comportement ou les réactions électrochimiques du matériau étudié dans le milieu agressif (dégradation, passivation.....).

II.4.1.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont les tracés des courbes courant-tension, qui permettent l'étude d'un système dans un état approximativement équilibré thermodynamiquement ; par lesquelles on peut déterminer la valeur de la vitesse de corrosion et la densité du courant de corrosion pour chaque courbe d'alliage et d'une autre part peuvent appréhender la formation d'un film protecteur qui se présente sur les courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Les droites de Tafel sont réalisées comme le montre l'équation suivante :

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{i}{i_0} \text{ et } \eta_c^A = -b_c \log \frac{|i|}{i_0}. \quad (\text{II.4})$$

Où :

η_a^A, η_c^A : La surtension anodique et cathodique : $=E - E_{\text{corr}}$ (V).

b_a : La pente de Tafel anodique (V/décade).

b_c : La pente de Tafel cathodique (V/décade).

i : La densité de courant.

i_0 : La densité de courant d'échange.

➤ Détermination de la densité de courant de corrosion

Si on relie les deux demis plans (E, I_a) et (E, I_c) par deux pentes b_a et b_c dites droites de Tafel correspondant à η_a^A et η_c^A , l'intersection de ces deux pentes donne i_{corr} et E_{corr} (Figure II.10) [80].

La relation suivante détermine la densité du courant de corrosion i_{corr} :

$$i_{\text{corr}} = \left[\frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \right] \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad (\text{II.5})$$

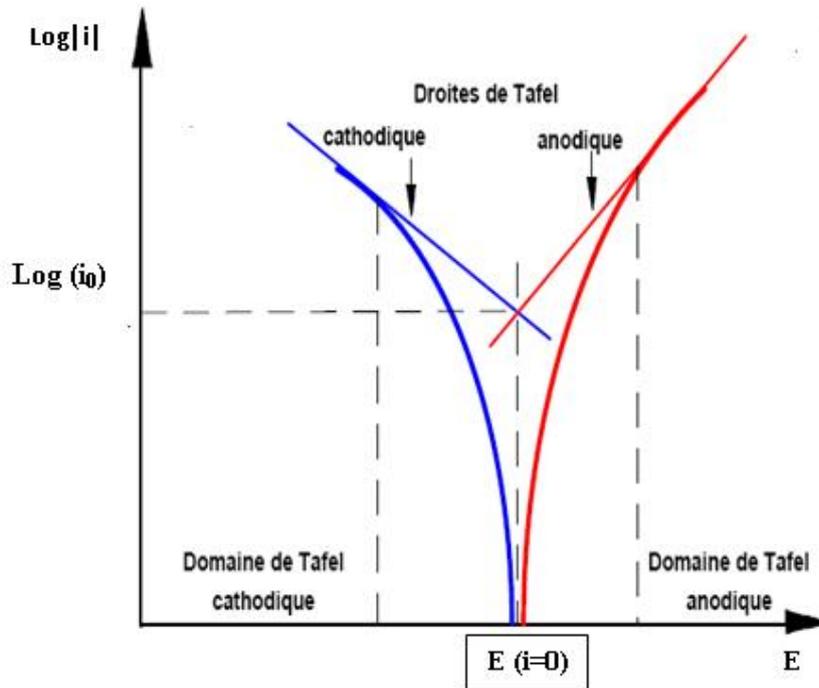


Figure II.10. Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel [80].

➤ Différents types de courbes de polarisation

- Les deux électrodes sont impolarisables, l'intensité débitée par la pile dépend de la résistance du circuit.
- La cathode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique.
- L'anode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle cathodique.
- Les deux électrodes sont polarisables, on dit que la pile fonctionne sous contrôle mixte.
- L'une des électrodes peut être passive. Elle se recouvre donc d'un film qui introduit une résistance au passage de courant, la pile fonctionne sous contrôle ohmique. L'intensité de courant de corrosion est faible. Dans la pratique, les courbes de polarisation les plus fréquentes sont celles qui correspondent à un contrôle cathodique [81].

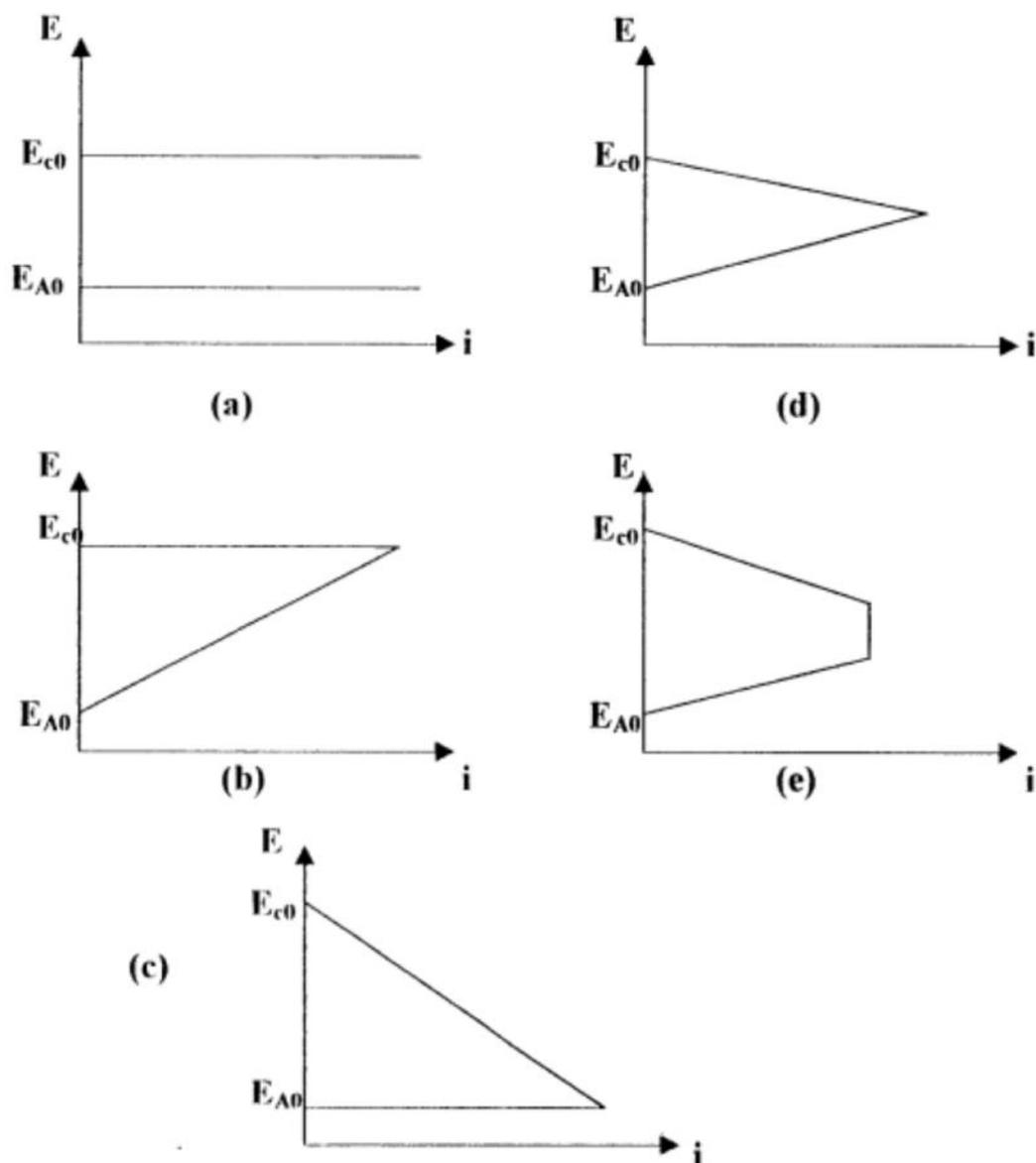


Figure II.11. Principaux types de courbes de polarisation [81].

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes ; L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.4.1.2. Méthode non-stationnaire

La méthode non stationnaire nommée aussi transitoire qu'on a utilisée pour notre étude est la spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE), cette méthode intervient lorsque les processus électrochimiques sont complexes, car les méthodes stationnaires ne sont

pas suffisantes pour caractériser ces mécanismes réactionnels, puisqu'ils sont limités par la mesure de la réaction la plus lente. Donc l'utilisation des méthodes transitoires devient alors nécessaire.

Par ailleurs, La SIE est une méthode de caractérisation électrochimique, qui permet de différencier les phénomènes chimiques et électrochimiques qui se produisent dans l'interface métal solution (figure II.12) [82].

Les réactions rapides se déroulent à hautes fréquences, toutefois les réactions lentes ont lieu à basses fréquences [83].

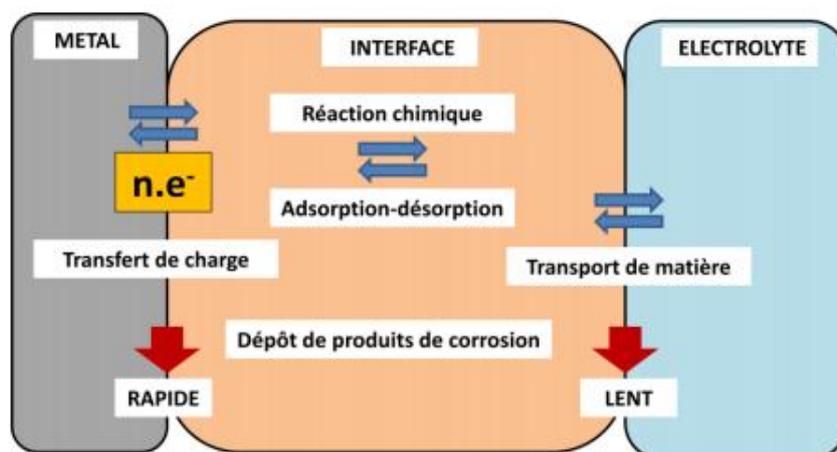


Figure II.12. Phénomènes électrochimiques sur l'interface métal/électrolyte.

II.4.1.2.1. Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance

Cette méthode est basée sur une perturbation sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude, sur la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, et on suit une analyse de la réponse en courant du système en fonction de la fréquence.

Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les réactions élémentaires [65].

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté comme la somme d'une partie réelle et une partie imaginaire ($\text{Re } Z$, $\text{Im } Z$) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta) = \text{Re } Z + j\text{Im } Z \quad (\text{II. 6})$$

Les relations entre ces quantités sont :

➤ D'une part,

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad \text{et} \quad \theta = \arctan \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z} \quad (\text{II. 7})$$

➤ D'autre part,

$$\operatorname{Re}Z = |Z|\cos \varphi \quad \text{et} \quad \operatorname{Im}Z = |Z|\sin \varphi \quad (\text{II. 8})$$

À partir de ces paramètres, deux types de représentation sont utilisées pour décrire ces relations : une représentation de Nyquist en impédance ou en admittance et une représentation de Bode; elles sont illustrés sur la figure II.13., dans le cas d'une interface électrochimique constituée : d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ [84] avec :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j\omega C_d} \quad (\text{II. 9})$$

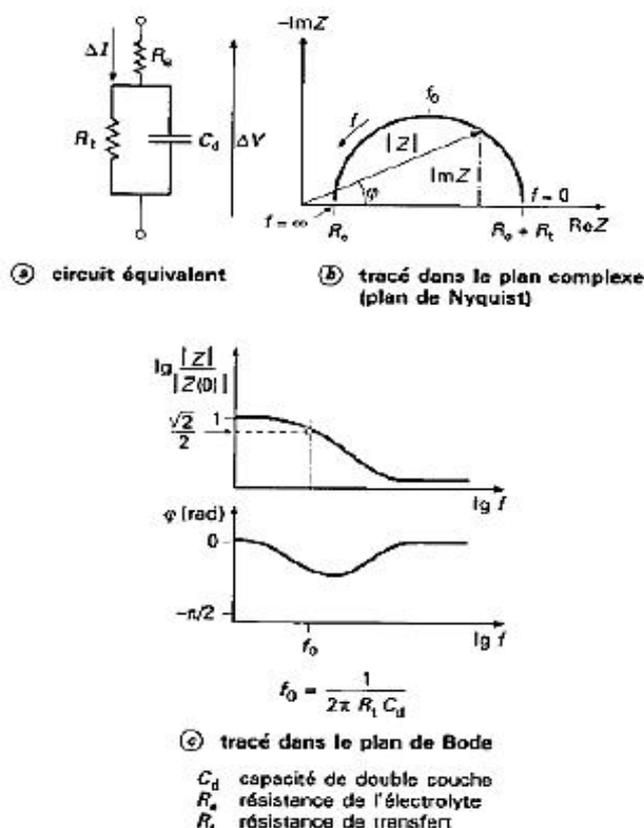


Figure II.13. Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique : Circuit équivalent électrique (a), diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) [84].

II.4.1.2.2. Phénomènes électrochimiques présentés sur un diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist

Le spectre Nyquist peut se décomposer en trois domaines, hautes, moyennes et basses fréquences [85] (figure II.14).

➤ **Domaine de hautes fréquences**

Ce domaine représente les propriétés intrinsèques du matériau (terme « bulk » en anglais), c'est-à-dire le comportement électrochimique représenté par le premier cercle du spectre d'impédance dépend de la composition chimique du matériau et aussi de l'électrolyte.

➤ **Domaine de moyennes fréquences**

Ce domaine montre la présence des éléments bloquants. Ces divers blocages aux déplacements des porteurs de charges peuvent être issues par des défauts microstructuraux (joints de grains, fissures, pores) ou des inclusions d'une seconde phase. Le blocage ou non (joints de grains, fissures, pores) dépend des caractéristiques de l'élaboration du matériau. le phénomène de blocage associé aux joints de grain.

➤ **Domaine de basses fréquences**

Montre les phénomènes chimiques qui se produisent aux électrodes.

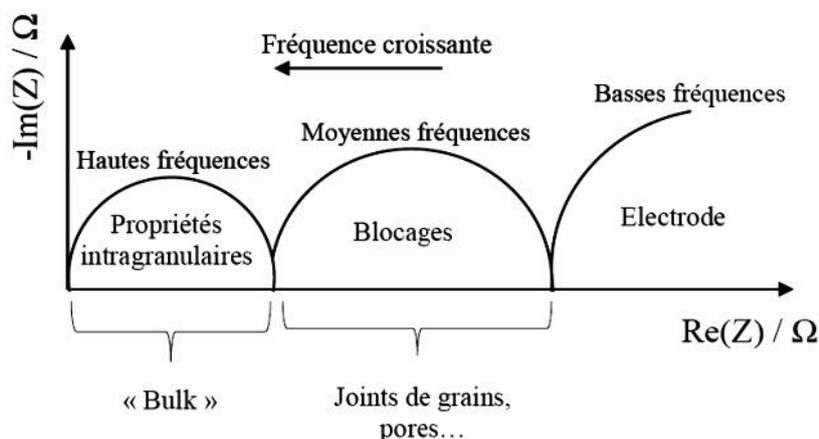


Figure II.14. Exemples d'un diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist [85].

II.4.1.2.3. Exploitation et interprétation des diagrammes d'impédance

Le but d'exploitation des spectres d'impédance est pour mesurer les valeurs des grandeurs physiques pour chaque phénomène observé sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode, pour cela on peut faire une modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), qui contient quelques éléments électriques simples, ceci est réalisable à l'aide du logiciel Z-ViewScribner.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;

- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence [86].

II.4.2. Appareillages et procédures

Les mesures électrochimiques stationnaires ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat LEG&G263A, piloté par un micro-ordinateur et un logiciel de corrosion fourni par EG&G Princeton Applied Research (logiciel M352 soft corrIII) dans le laboratoire de corrosion à l'URASM/centre de recherche en technologies industrielles, (figure II.15). De même pour la SIE, est un EG&G Princeton Applied Research (logiciel VersaStudio) dans laboratoire de corrosion, I2M/université de Bordeaux 1, France).

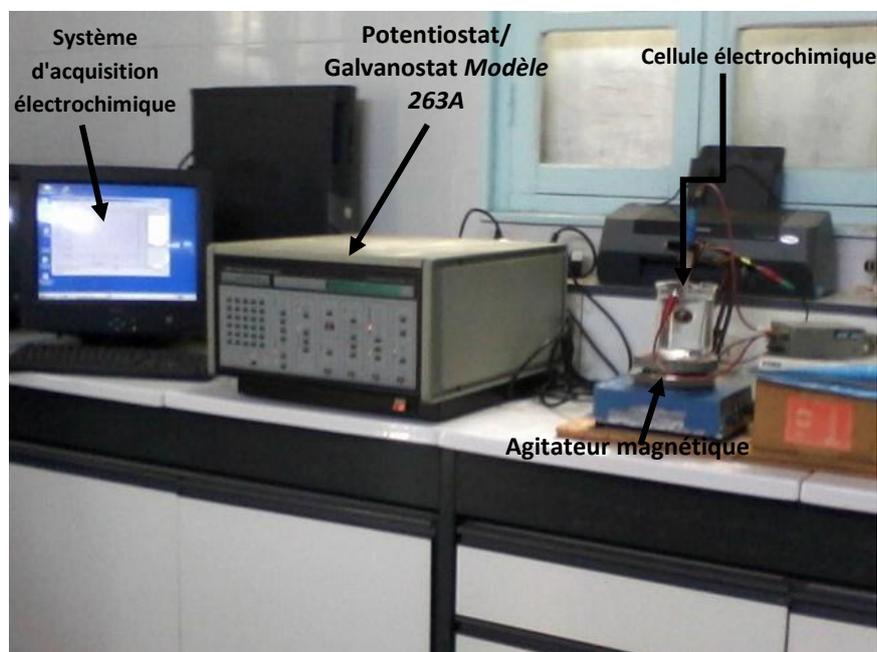


Figure II.15. Photographie du potentiostat/galvanostat LEG&G 263A piloté par ordinateur.

II.4.2.1. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail formée par l'échantillon (Al-XCo-2%Ti), a été découpée à l'aide d'une tronçonneuse afin d'obtenir une forme circulaire. Par la suite, on relie cet échantillon à un fil conducteur en cuivre. Puis on enrobe l'ensemble échantillon - fil de cuivre par une résine acrylique dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 10 minutes pour permettre à la résine de se solidifier.

L'aspect de l'électrode de travail est donné dans la figure II.16, une vérification indispensable de connexion entre l'échantillon (Al-XCo-2%Ti) a été faite à l'aide d'un

millivoltmètre électronique. L'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage plus finition de la surface de l'électrode de travail aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissante (600, 800, 1000, 1200 et 2800) sous jet d'eau et finis à l'aide de pâte diamantée de granulométries de 0.5 μm , pour avoir un bon état de surface des échantillons. Enfin, quelle que soit la gamme de polissage appliquée, la surface est ensuite rincée avec de l'eau distillée et de l'acétone puis séchée à l'air chaud.

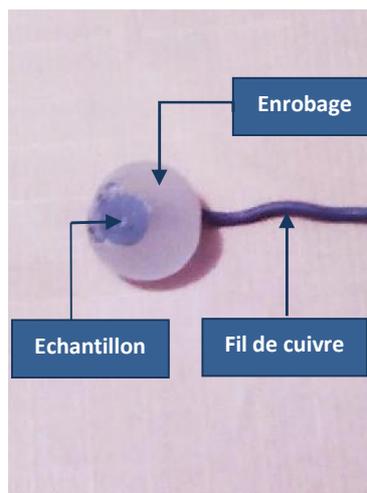


Figure II.16. Photographie de l'échantillon enrobé représentant l'électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.

II.4.2.2. Électrolyte

L'électrolyte utilisé est un milieu salin 3.5% NaCl (35g de NaCl par litre d'eau distillée) à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), aéré normalement et avec agitation modérée $V=250$ tr/min.

II.4.2.3. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée c'est une cellule classique comportant trois électrodes reliées au système par des câbles de connexion, ces électrodes sont immergées dans l'électrolyte, à température ambiante, aérées et avec agitation modérée (figure II.17.).

Les électrodes de la cellule utilisées pour notre étude sont les suivantes :

1. Electrode de référence : est une électrode au calomel saturé par KCl (ECS).

2. Electrode de travail : c'est l'échantillon à analyser, placée juste à proximité de l'électrode de référence.

3. Contre électrode : c'est une grille en platine.

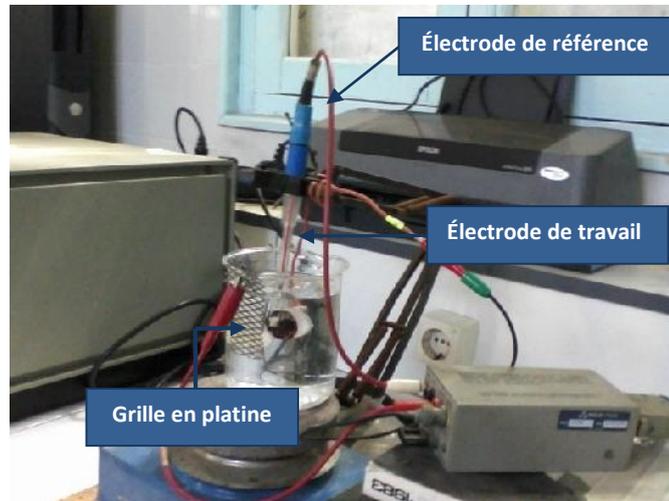


Figure .II.17. Photographie de la cellule à trois électrodes.

II.4.2.4. Conditions des essais

Le tableau. II.5, regroupe les conditions utilisées pour les essais électrochimiques.

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel à l'abandon E_0	Courant imposé	$I = 0$ (Circuit ouvert)
	Poids équivalent de l'aluminium	9
	Densité de l'aluminium	2.7g/cm^3
	Vitesse de balayage du potentiel	0.2 mV/s (12mV/min)
	Potentiel de l'électrode de références ECS par rapport à l'électrode H ₂	0.241 mV/ENH
Technique de tracé de la courbe de polarisation anodique et cathodique	Potentiel initial	$E_0 - 250\text{mV}$
	Potentiel final	$E_0 + 250\text{mV}$
	Vitesse de balayage du potentiel	0.2 mV/s (12mV/min)
	Poids équivalent de l'aluminium	9
	Densité de l'aluminium	2.7g/cm^3
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	$100\text{KHz} - 100\text{mHz}$
	Amplitude du signal	30mV

Tableau .II.5. Conditions des essais électrochimiques utilisés.

Chapitre III : Structures et propriétés.

Introduction

Bien que la littérature présentée dans le chapitre I recense de nombreux travaux portant sur l'étude de la microstructure des alliages d'aluminium contenant du cobalt et ou du titane, une étude visant à confirmer ces observations a été menée dans ce chapitre pour six alliages du système (Al, Co, Ti).

En fin de chapitre, l'accent sera mis sur deux propriétés principales à savoir : Propriété thermique (DSC) et propriété mécanique (micro dureté).

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

Partie 01 : Caractérisation microstructurale et structurale par microscopie optique, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (EDS).

Partie 02 : Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse mécanique par microdureté.

Partie 01 : Caractérisation microstructurale et structurale par microscopie optique, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (EDS)

III.1.1. Caractérisation métallographique par microscopie optique de six alliages du système (Al, Co, Ti)

La microscopie optique permet de révéler la structure des alliages ternaires à base d'aluminium dans lesquels la teneur en cobalt varie entre 5 et 30% en poids et à 2% en poids de titane et on compare la morphologie obtenue dans chaque alliage à l'état brut avec celle du même alliage obtenu après traitement thermique à 500°C.

III.1.1.1. Alliage Al-5%Co-2%Ti à l'état brut et traité

L'ensemble des micrographies de l'alliage Al-5%Co-2%Ti présentent des structures avec des morphologies lamellaires (Figure .III.1.a.), après un grossissement de 200 fois pour la structure de l'alliage à l'état brut, on observe quatre morphologies de phases : une phase sous forme de bâtonnets $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, une phase sous forme de bâtonnets pointus à l'extrémité qui sera identifiée ultérieurement dans ce chapitre par diffraction X et EDAX, comme étant la phase Al_9Co_2 , une phase en aiguille Al_3Ti et une phase sous forme de pétale Al_2Ti (Figure .III.1.b.), les micrographies (c) et (d) de la figure .III.1, pour l'alliage Al-5%Co-2%Ti traité montrent des phases semblables à celles trouvées avant traitement thermique. Les deux

morphologies avant et après traitement thermique révélées par attaque chimique, apparaissent comme une structure de Widmanstätten [87]. On observe aussi que, la micrographie de l'alliage à l'état brut présente une structure fine par rapport à celle de l'alliage après traitement thermique, ceci est dû à un retour à l'état d'équilibre par traitement d'homogénéisation.

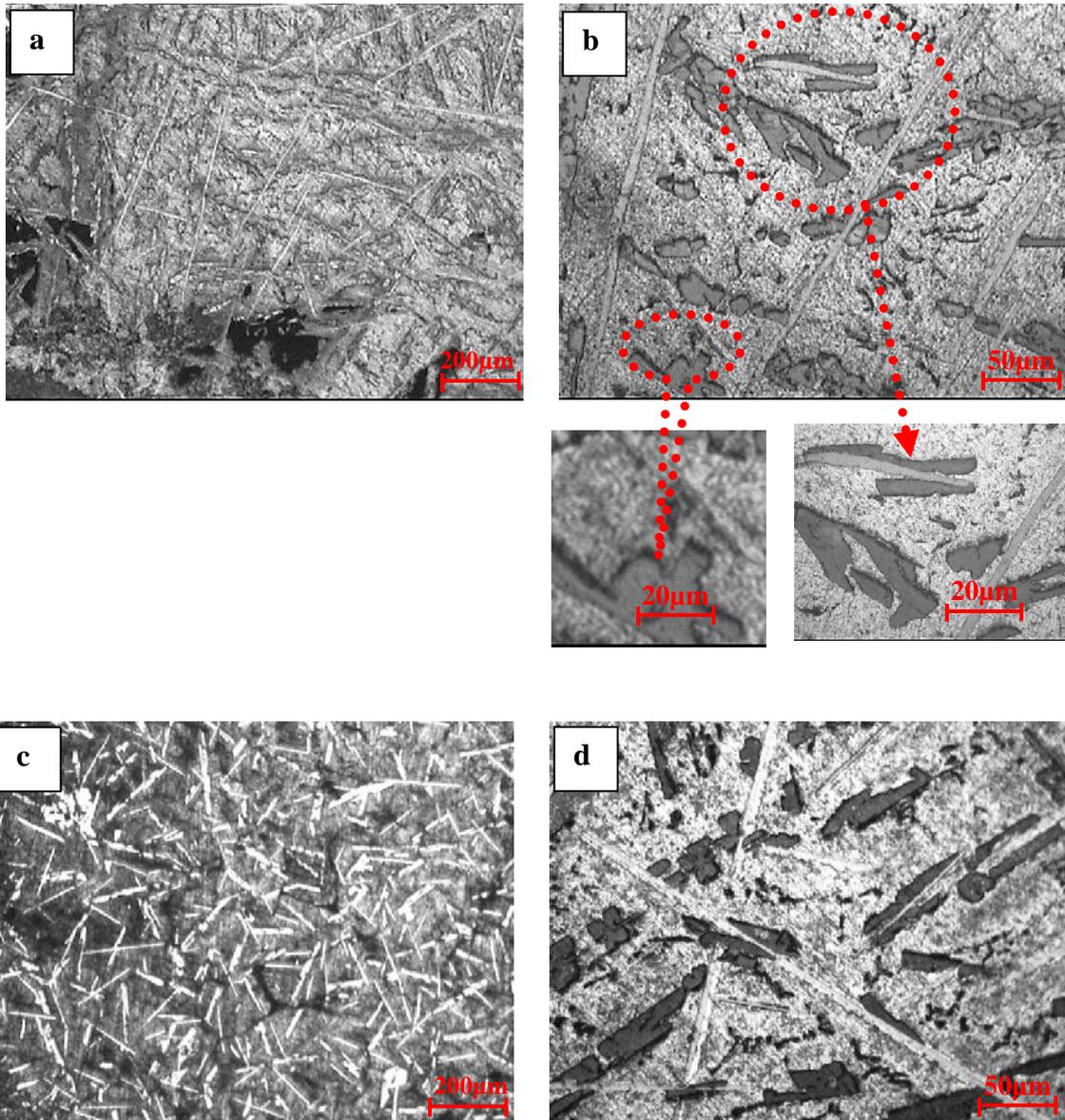


Figure .III.1. Micrographies optiques de l'alliage Al-5%Co-2%Ti : a) et b) micrographies à l'état brut c) et d) micrographies après traitement thermique à 500°C.

III.1.1.2. Alliage Al-10% Co-2% Ti à l'état brut et traité

Pour cet alliage, on observe une légère variation de la morphologie (figure II.2.b.) de l'état traité par rapport à l'état brut (figure .III.2.a.), on remarque l'apparition d'une nouvelle phase, métastable sous forme de dendrites $Al_{11}Ti_5$ [88] comme on peut le voir sur la micrographie de l'alliage après traitement thermique à 500°C.

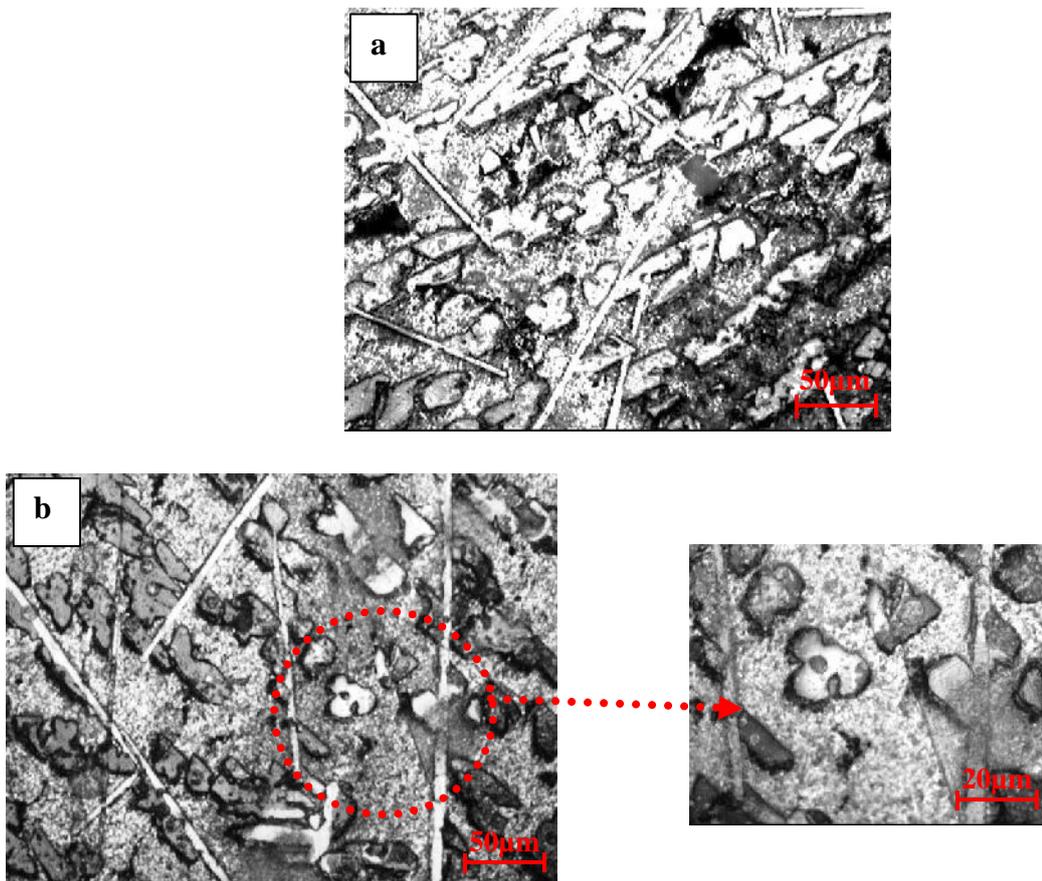


Figure .III.2. Micrographies optiques de l'alliage Al-10%Co-2%Ti : a) micrographies à l'état brut b) micrographies après traitement thermique à 500°C.

III.1.1.3. Alliage Al-15%Co-2%Ti à l'état brut et traité

La figure III.3.a, de l'alliage Al-15%Co-2%Ti brut montre une structure dendritique fine, ces dendrites présentent une taille plus importante après traitement thermique à cause d'une recristallisation suivie d'un refroidissement lent après chauffage [89] (figure .III.3.c.). En outre, l'examen de la structure de l'échantillon avant traitement thermique, montre la présence de la phase $Al_{13}Co_4$ sous forme de bâtonnets et la phase métastable Al_3Ti sous forme d'aiguilles (figure .III.3.b.).

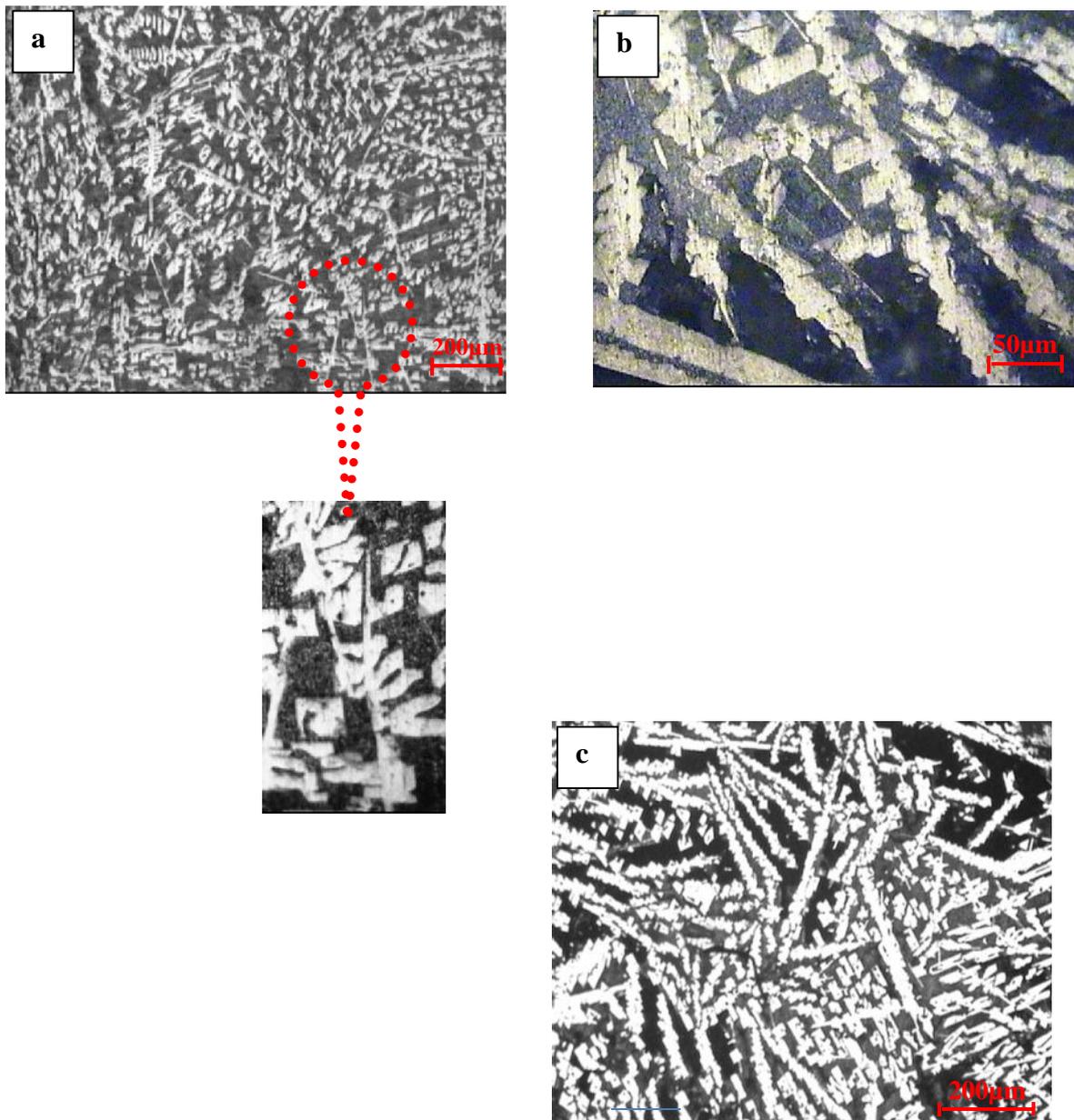


Figure III.3. Micrographies optiques de l'alliage Al-15%Co-2%Ti : a) et b) micrographies à l'état brut c) micrographies après traitement thermique à 500°C.

III.1.1.4. Alliage Al-20%Co-2%Ti à l'état brut et traité

À titre comparatif, un changement considérable dans les morphologies des microstructures de l'alliage Al-20%Co-2%Ti, avant et après traitement thermique, est observé vis-à-vis des structures des alliages précédents, malgré la présence des phases courantes des alliages Al-Co et Al-Ti ($\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Al_9Co_2 et Al_3Ti) dans la microstructure de cet alliage

(figure. III.4.). En outre, après traitement thermique, cet alliage montre la présence d'une phase sous forme de plaquettes (Figure .III.4.c).

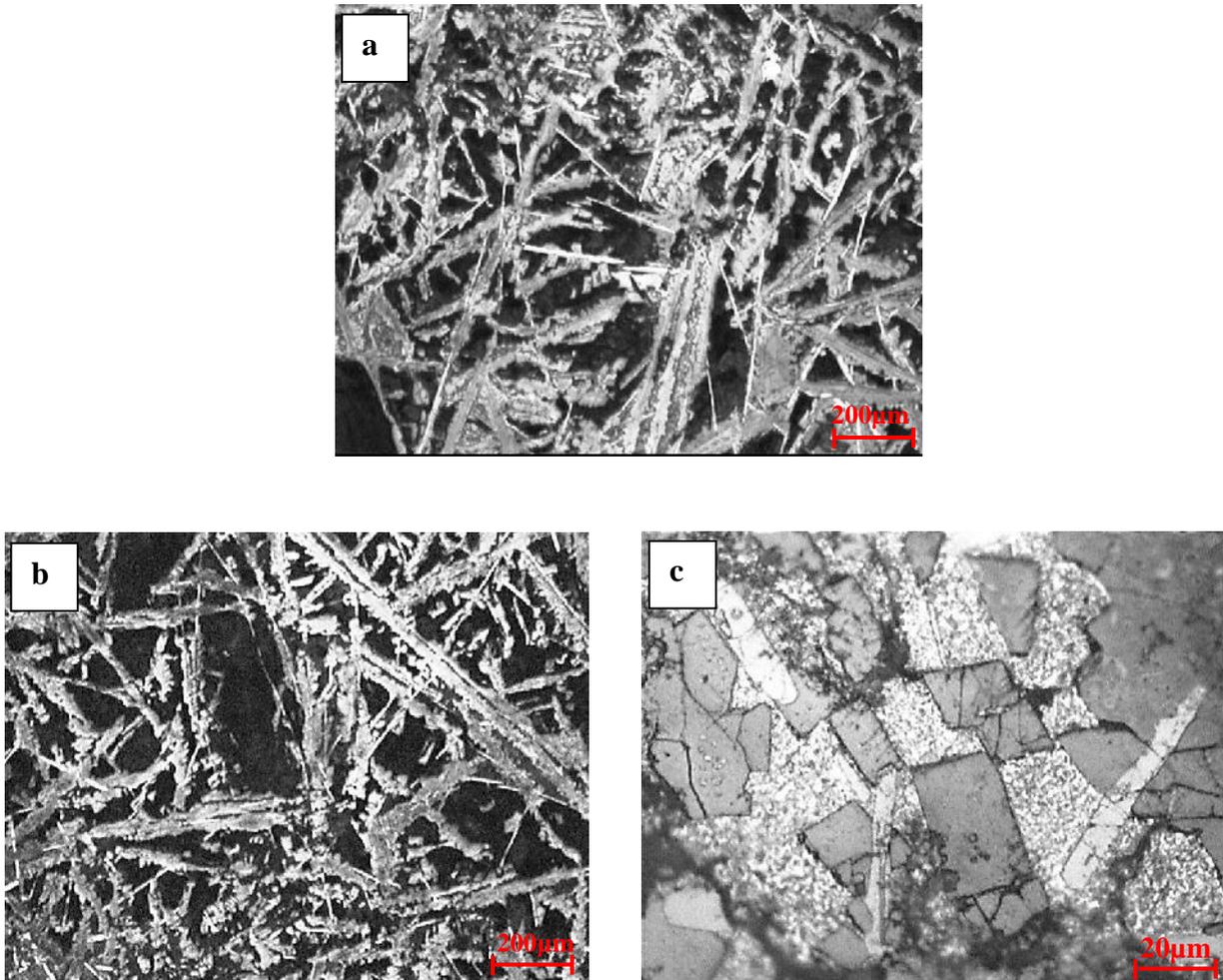


Figure .III.4. Micrographies optiques de l'alliage Al-20% Co-2% Ti : a) micrographies à l'état brut b) et c) micrographies après traitement thermique à 500°C.

III.1.1.5. Alliage Al-25%Co-2%Ti à l'état brut et traité

Les micrographies de l'alliage Al-25%Co-2%Ti à l'état brut montrent une morphologie presque analogue à celle observée dans l'alliage précédent (Figure III.5.a) après un plus fort grossissement, on remarque la présence de petites particules (figure III.5.b), le nombre de ces particules augmente après traitement thermique (figure .III.5.d).

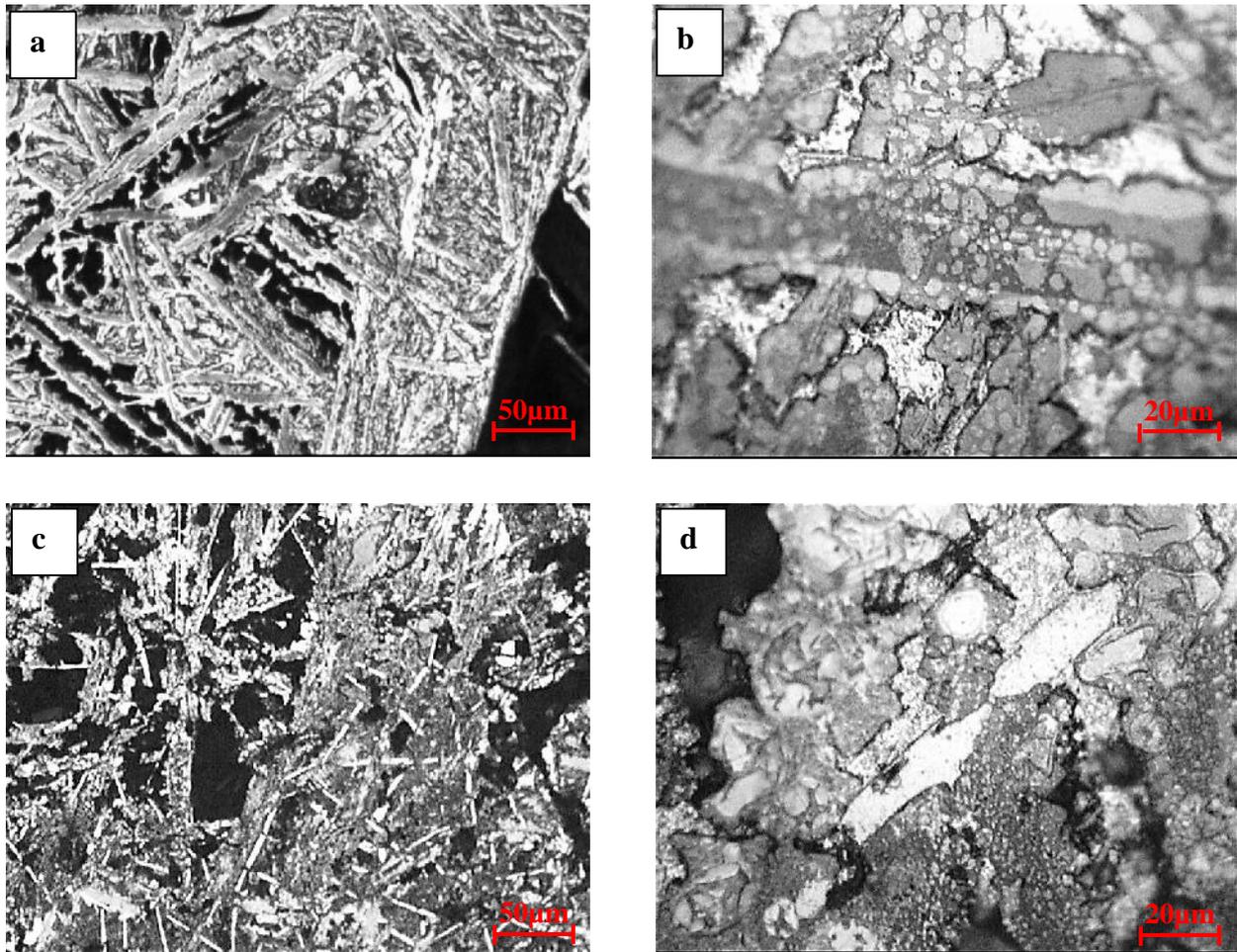


Figure .III.5. Micrographies optiques de l'alliage Al-25%Co-2%Ti : a) et b) micrographies à l'état brut c) et d) micrographies après traitement thermique à 500°C.

III.1.1.6. Alliage Al-30%Co-2%Ti à l'état brut et traité

La figure III.6, montre les microstructures de l'alliage Al-30%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C, les morphologies observées dans cet alliage associent celles des alliages Al-5%Co-2%Ti et Al-10%Co-2%Ti d'une part avec celles des Al-20%Co-2%Ti et Al-25%Co-2%Ti d'autres parts. On remarque toujours l'apparition des phases intermétalliques courantes telles que $Al_{13}Co_4$ sous forme de bâtonnets, Al_9Co_2 sous forme de bâtonnets pointus et la phase Al_3Ti correspondant à la phase métastable tétragonale DO_{22} . En plus dans l'état traité (Figure .III.6.d), on observe l'apparition de petites particules sphéroïdales dispersées.

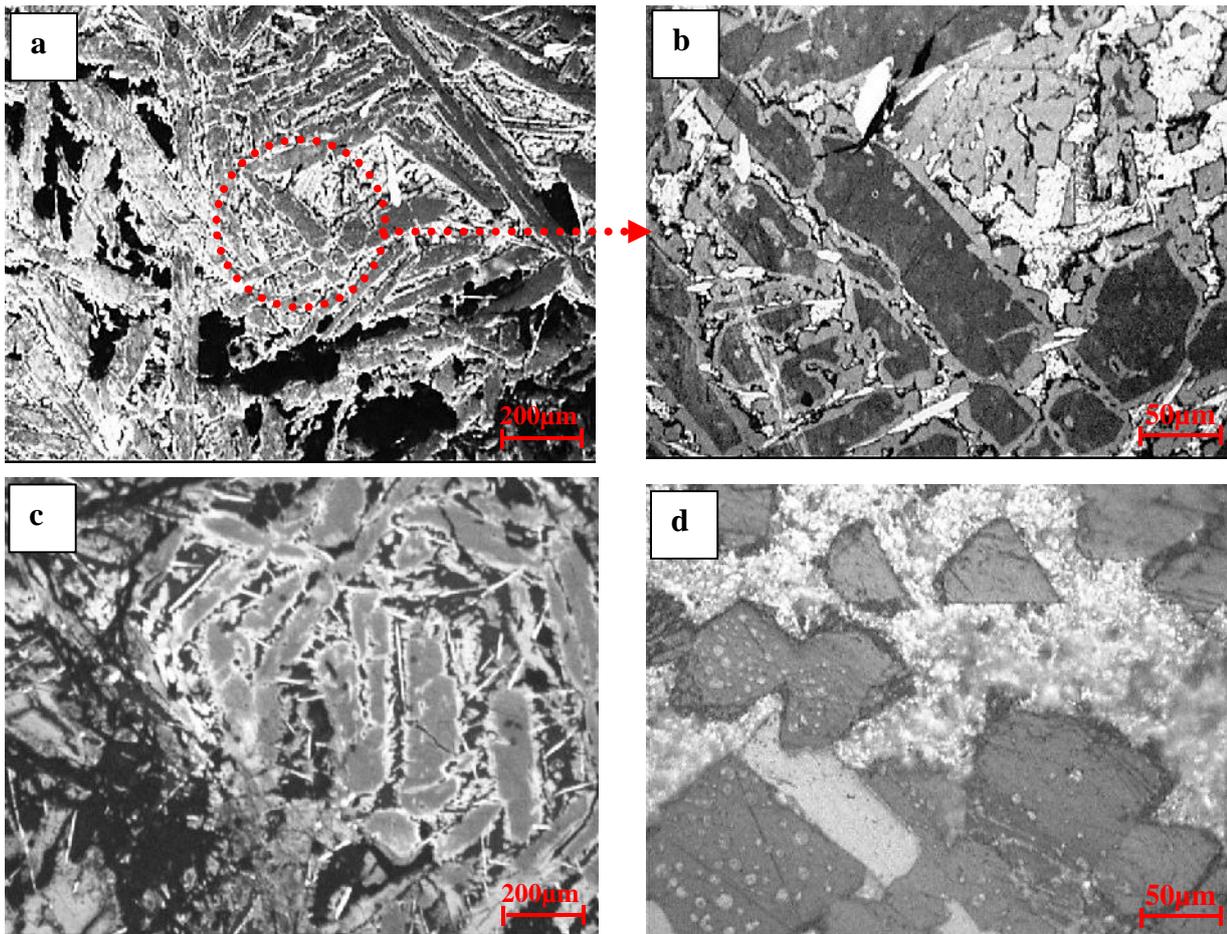
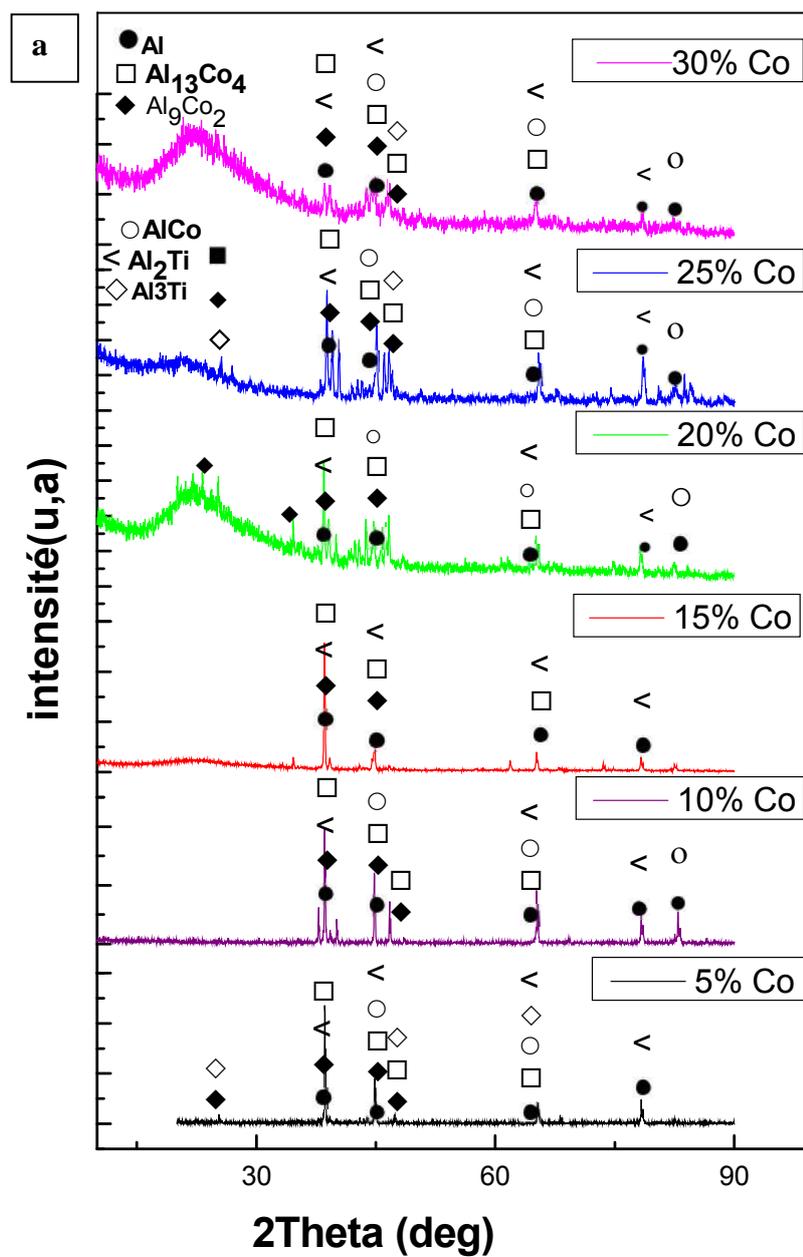


Figure III.6. Micrographies optiques de l'alliage Al-30%Co-2%Ti : a) micrographies à l'état brut b) et c) micrographies après traitement thermique à 500°C.

III.1.2. Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du système (Al, Co, Ti)

La figure III.7.a, montre les résultats de la diffraction des rayons-x des différents alliages Al-Co-Ti, à l'état brut avec différentes teneurs en cobalt, pour une teneur en titane constante. Les diagrammes de diffraction superposés, en allant du moins riche en cobalt (5% massique) au plus riche (30% massique). Comme on peut le constater à partir de cette figure où la forme du spectre de diffraction change dès que la teneur en cobalt dépasse 15% montrant une instabilité de l'alliage avec une structure de désordre aux alentours de l'angle 2θ proche de 25° . On remarque également, la succession de phases intermétalliques telles que $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Al_3Ti et $\text{CoAl}(\text{B}_2)$.



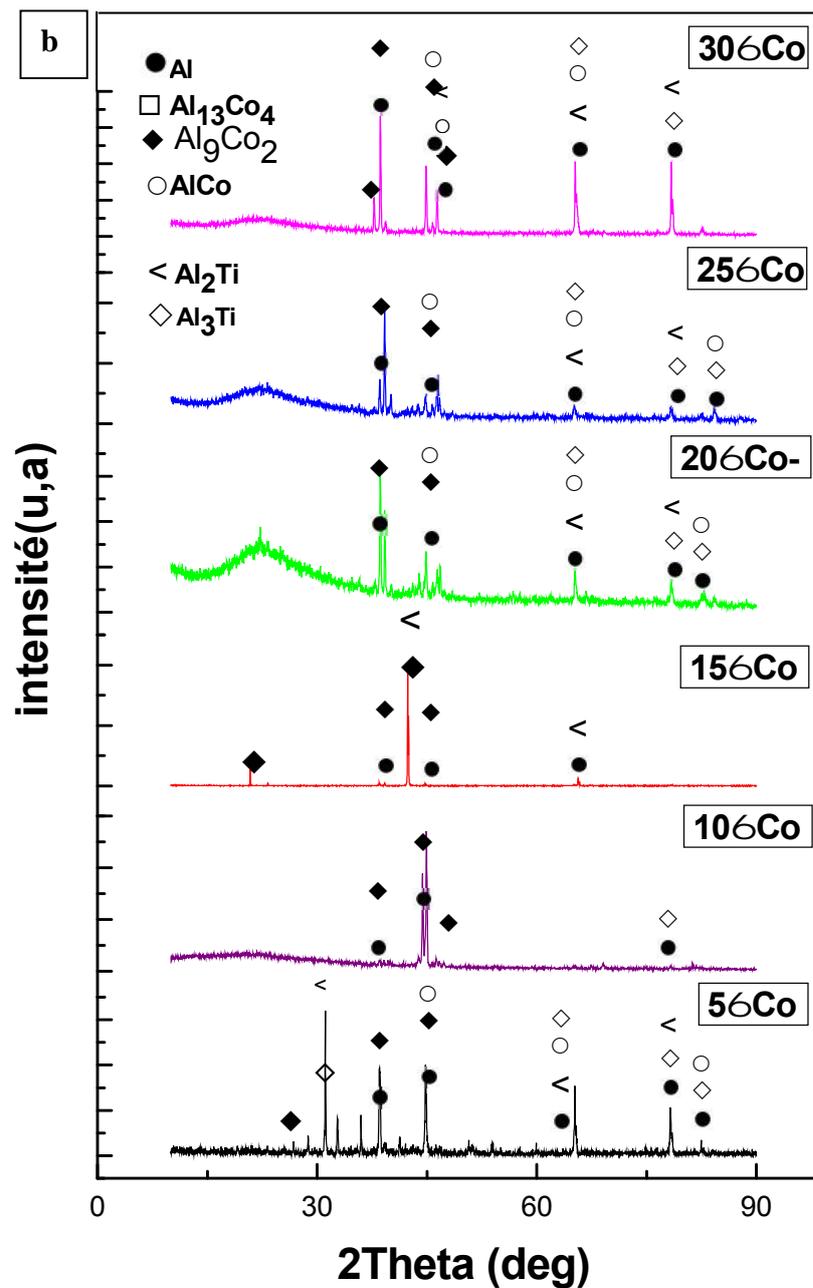


Figure III.7. Diagramme DRX d'un ensemble d'alliages Al-Co-Ti avec diverses teneurs en cobalt, (a) Etat brut, (b) traité thermiquement (1h-500 °C).

La figure III.7.b, montre une superposition des diagrammes de diffraction des différentes nuances d'alliages avec différentes teneurs en cobalt, après retour à l'équilibre suite au traitement thermique de 1heure à 500°C. On remarque là aussi la présence de plusieurs phases intermétalliques d'équilibre telles que Al_9Co_2 et Al_5Co_2 . Ce retour à

l'équilibre n'est certainement pas complet, vu qu'aux alentours de $2\theta = 25^\circ$, le désordre marqué par une bosse quoique atténué subsiste, surtout pour les compositions en cobalt correspondant à 20% m et 25% m et à un degré moindre 30% m. Ce comportement est commun aux trois nuances précédemment citées et nous verrons qu'il est dû à l'aptitude de ce type d'alliages à se transformer en une phase quasi cristalline comme celle rencontrée dans les alliages binaires Al-Co [90, 91]. La figure III.8.a-b est un agrandissement de la zone angulaire 2θ située entre 30° et 60° du diagramme de diffraction de l'alliage contenant 20% de cobalt à l'état brut de solidification et après traitement thermique ultérieur. On note dans les deux états, la présence de la phase quasi cristalline décagonale reconnaissable grâce à sa signature par diffraction caractérisée par le triplet QC- λ -QC visible entre les angles de Bragg 45° et 48° . La phase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ est désignée par λ .

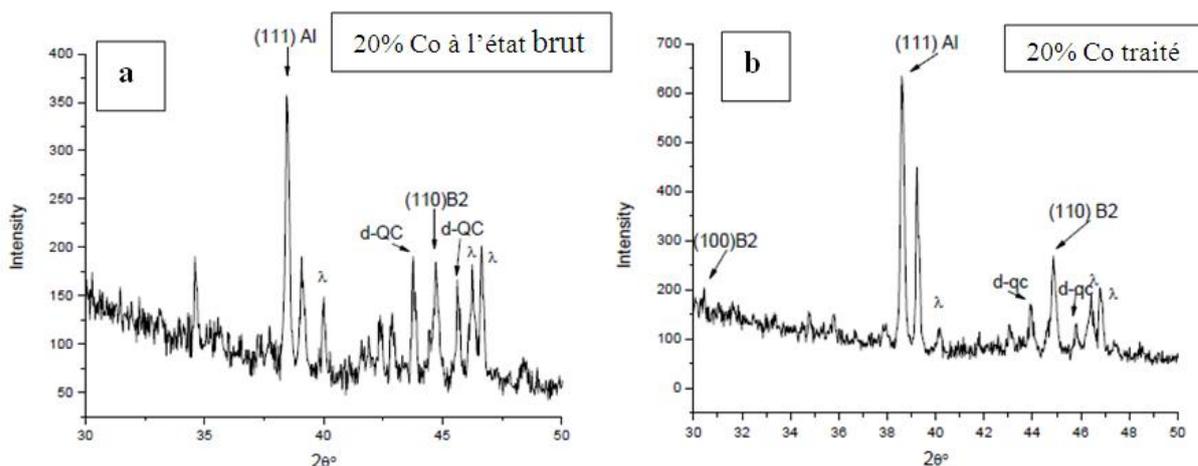


Figure III.8. (a) Portion du diagramme de diffraction des rayons-x entre 35° et 50° de l'alliage Al-20%Co-2%Ti à l'état brut, (b) Echantillon traité (1h-500°C).

La signature par rayons -x de la phase quasi cristalline décagonale est la même que celle de la phase quasi cristalline icosaédrique, quel que soit l'alliage de type beta dans lequel elle prend naissance [92, 93]. L'étude au microscope électronique à haute résolution (HREM) sur la structure de la phase ϵ - Al_3Co [94], a montré que la phase epsilon- Al_3Co (ou ϵ - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$) est une phase monoclinique avec des paramètres de réseau, $a = 3.9863$ nm, $b = 0.8139$ nm, $c = 3.2208$ nm, $\beta = 107.96^\circ$. La phase cristalline est structurellement apparentée au quasi cristal décagonal de Al-Co.

III.1.3. Caractérisation des phases par microscopie électronique à balayage

L'image de microscopie électronique à balayage de la figure III.9 prise à partir de l'alliage Al-20%Co-2%Ti à l'état brut, conforte le résultat de la diffraction des rayons-x et permet de mettre en évidence les particules de la phase quasi cristalline décagonale propre à ce type d'alliages c'est-à-dire base Al-Co [93], en même temps que la phase approximante $-Al_{13}Co_4$ ayant une forme allongée aux bords de laquelle prend naissance la phase quasi cristalline décagonale [92].

La différence avec la littérature, dans le cas de cette étude est la présence de titane comme troisième élément d'addition en relativement faible quantité (2%) d'une part et le procédé de fusion sous induction magnétique haute fréquence d'autre part, donc on devrait s'attendre à la formation de composés intermétalliques de type Al_3Ti .

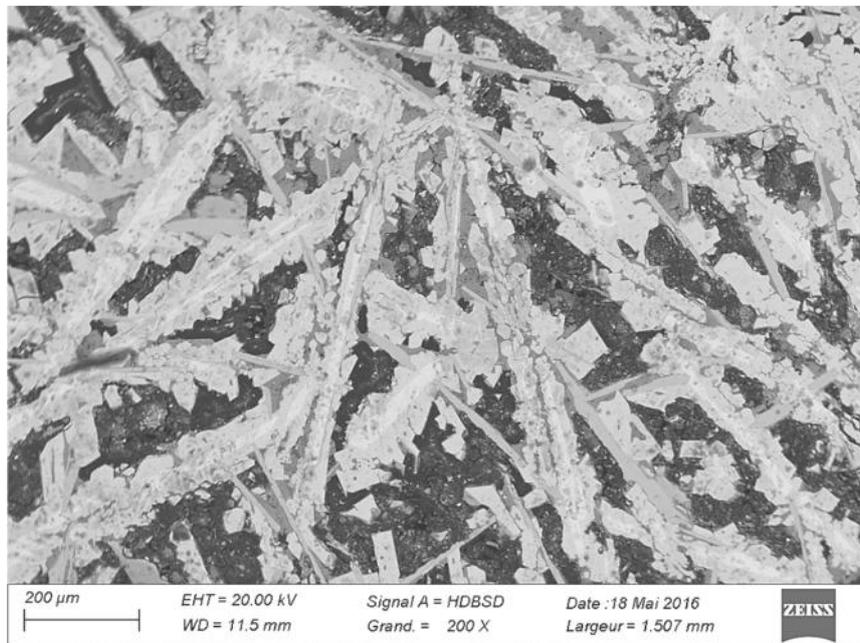
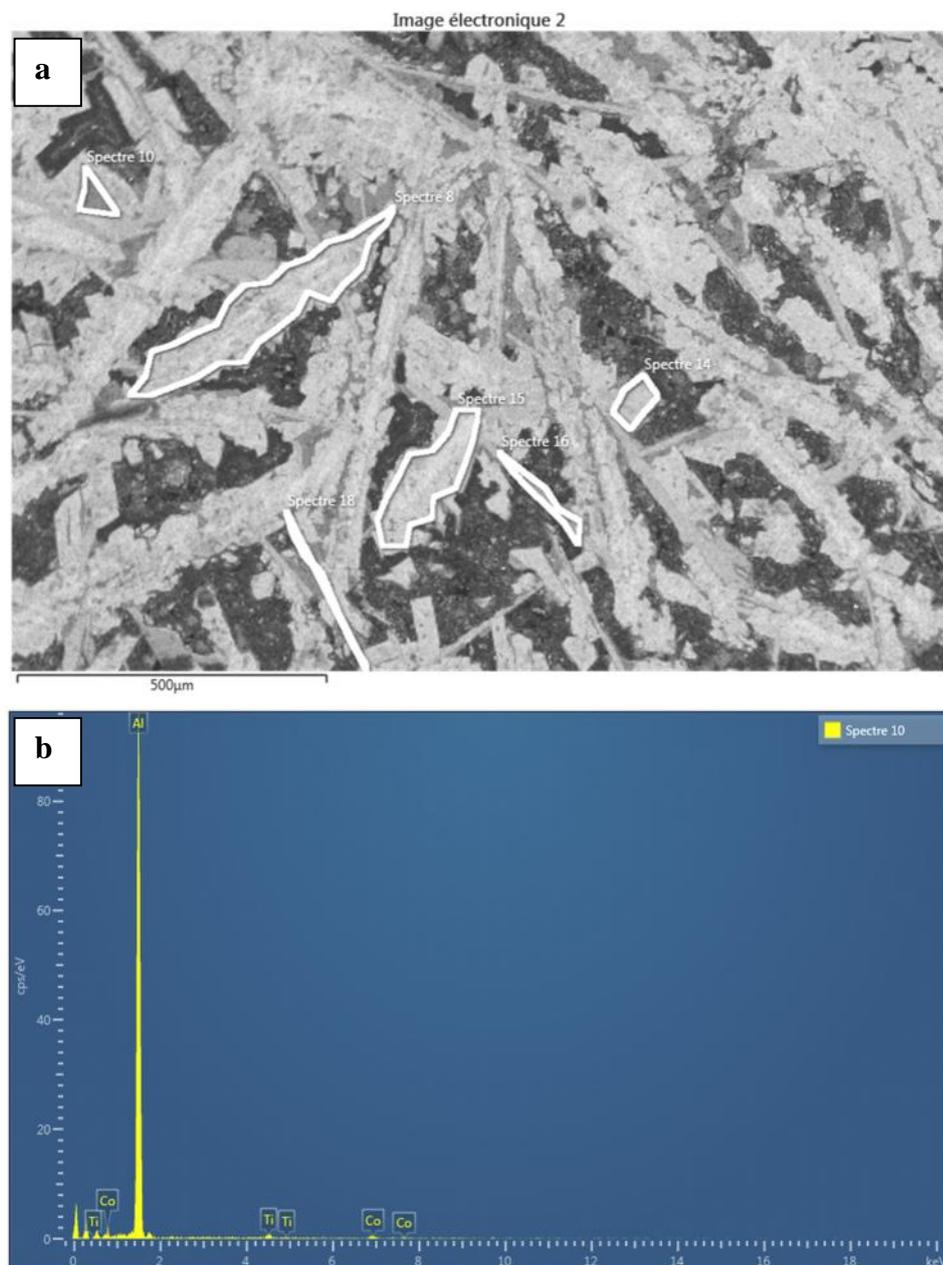


Figure III.9. Image de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de l'alliage Al-20%Co-2%Ti à l'état brut. (En médaillon Zoom sur la zone contenant des particules de phase quasi cristalline).

La microanalyse par EDS a permis d'identifier les différentes phases présentes dans l'alliage à l'instar des phases Al (solution solide), $Al_{13}Co_4$ et Al_3Ti (Figure III.10. a)-b)-c)-d)) et (Figure III.11.a)-b)). Les tableaux III.1. et III.2 contiennent les résultats de l'analyse quantitative réalisée par EDS en différents points de l'alliage ainsi que les formules chimiques possibles des différentes phases qui apparaissent. Les spectres 16 et 18 par exemple qui correspondent,

sur la figure III.10, à la phase intermétallique ayant la forme d'aiguilles affichent un rapport de compositions atomiques entre l'aluminium et le titane de 4 et 3.79 respectivement. La formule chimique possible de cette phase peut être Al_4Ti une phase métastable formée à la place de la phase d'équilibre Al_3Ti après refroidissement de l'alliage à température ambiante lors de l'élaboration. Cette même phase métastable a été observée par Tong [95], dans un matériau composite Al-TiC. Cette phase a également été observée par Muddle et al [96]. Sa structure serait cubique de type $L1_2$ avec un paramètre de maille de 0.404nm [95], égal à celui de l'aluminium, c'est pour cette raison que par diffraction des rayons-x, ses pics de Bragg sont confondus avec ceux de l'aluminium. Selon la référence [95], cette phase aurait des relations d'orientation cube-cube avec l'aluminium.



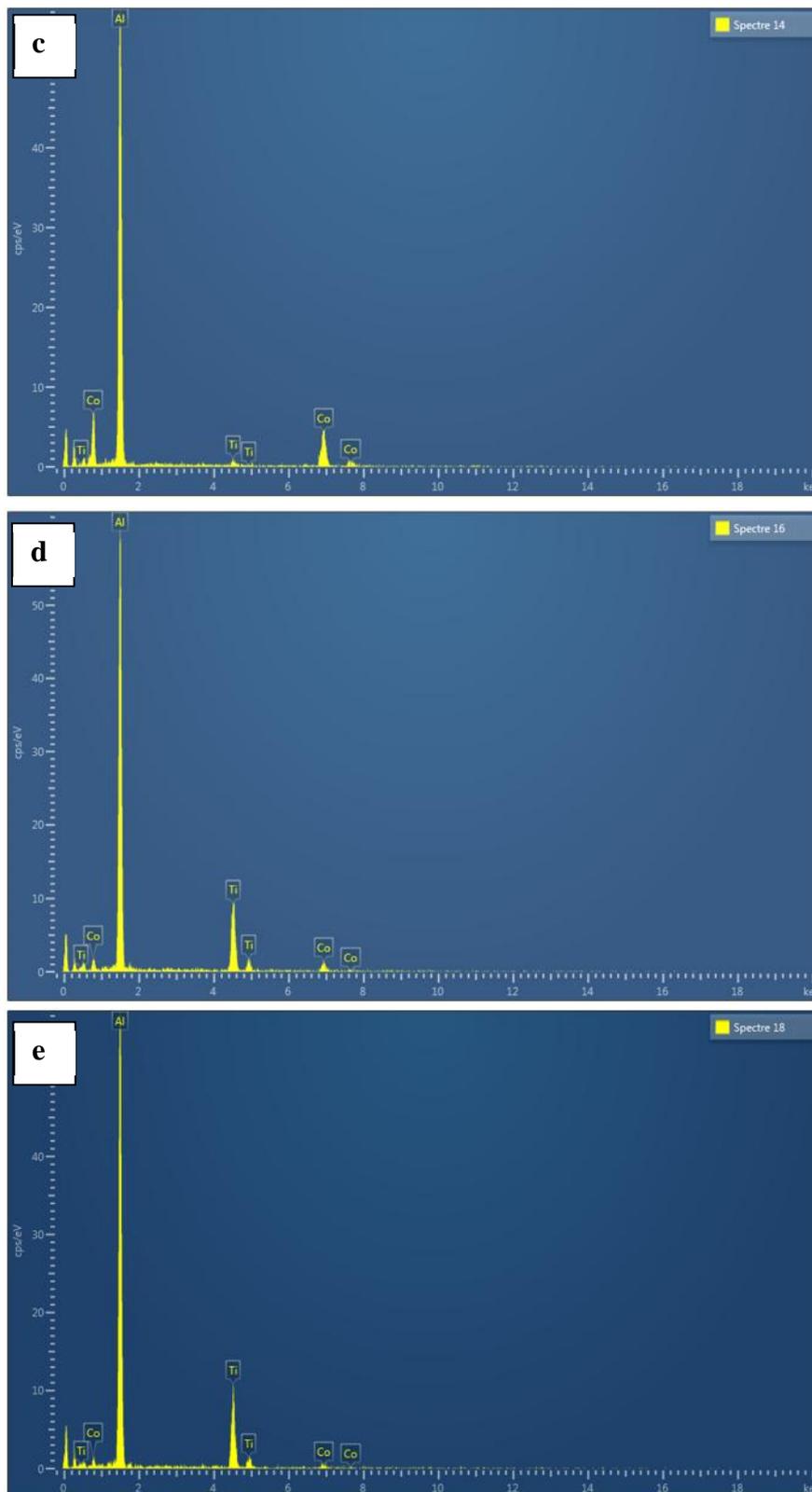
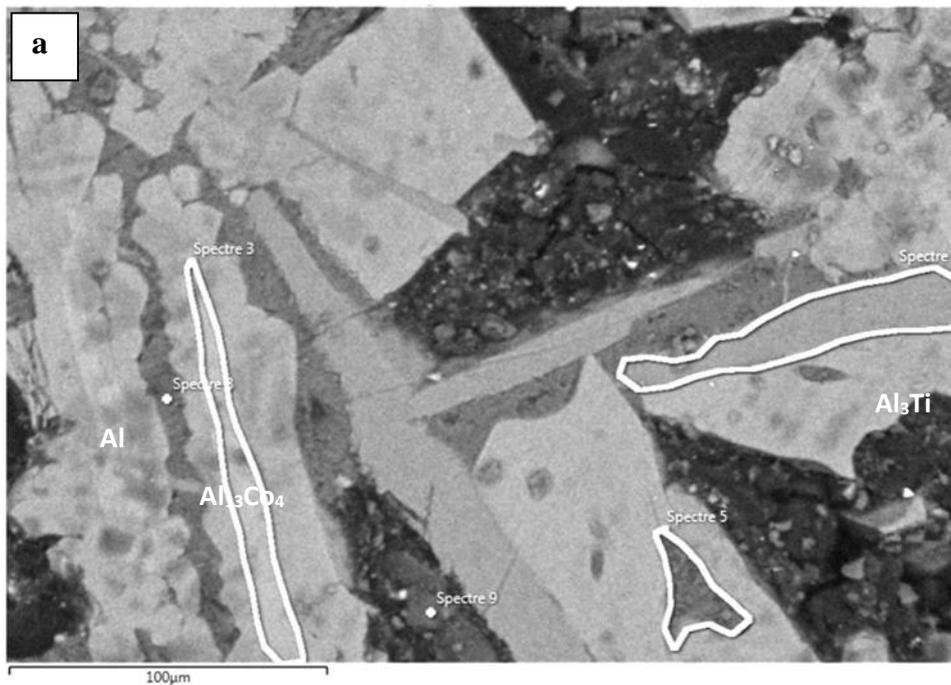


Figure .III.10. (a) Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-20%Co-2%Ti., montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, (b) Spectre EDS correspondant à la matrice -Al, (c) Spectre EDS correspondant à la phase Al_5Co et (d)-(e) Spectres EDS correspondant à la phase Al_4Ti .

Type de résultat	% atomique					
Descriptif de spectre	Spectre 18	Spectre 16	Spectre 15	Spectre 14	Spectre 10	Spectre 8
Al	77.64	76.50	80.82	82.90	96.79	83.12
Ti	20.47	19.12	0.33	1.14	1.51	0.38
Mn	-	-	0.15	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	0.36
Co	1.89	4.38	18.70	15.96	1.70	16.15
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phases	Al ₄ Ti	Al ₄ Ti	Al ₉ Co ₂	Al ₅ CoTi	Al	Al ₅ CoTi

Tableau. III.1. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-20%Co-2%Ti.

La phase ayant une composition chimique conforme à la stœchiométrie Al₅CoTi serait la phase de même type que Al₅Co₂.



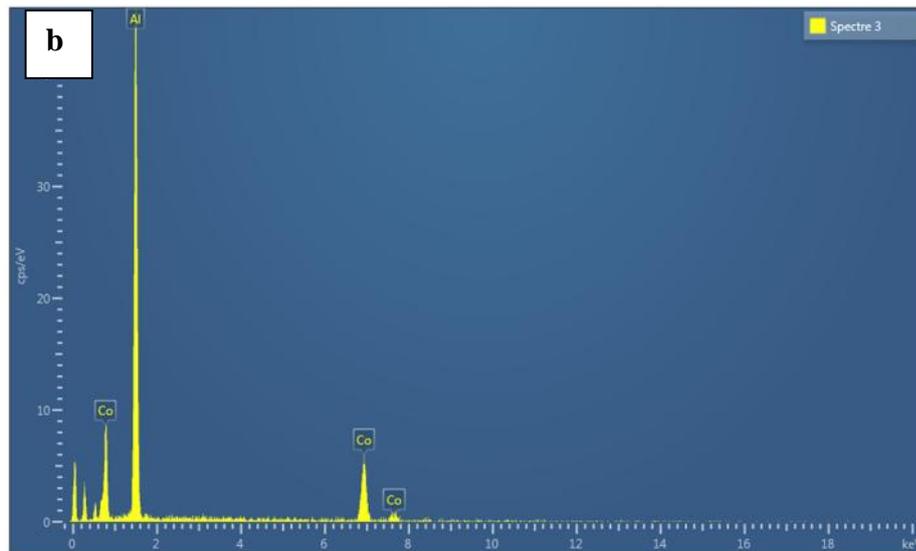


Figure .III.11. (a) Image de microscopie électronique à balayage, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée dans une autre zone de l'alliage Al-20%Co-2%Ti
(b) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre $Al_{13}Co_4$.

Type de résultat	% atomique				
Descriptif de spectre	Spectre 6	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 3	Spectre 5
Al	76.03	99.24	87.08	78.68	96.83
Ti	22.79	0.25	1.86	-	0.06
Co	1.17	0.51	11.05	21.32	3.10
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phases	$Al_{13.17}(Ti,Co)$	Al	$Al_{6.74}(Co,Ti)$ QC	$Al_{13}Co_4$	Al

Tableau .III.2. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-20%Co-2%Ti (Autre zone).

La phase identifiée avec la formule chimique $Al_{6.74}(Co, Ti)$ est la phase quasi cristalline mise en évidence par diffraction des rayons-x (Figure III.8.a-b §. III.1.2) et qui de plus ne correspond à aucune phase cristalline stable ou métastable connues du système Al-Co [93, 94].

L'alliage Al-25%Co-2%Ti est également le siège d'une transformation donnant lieu à une phase quasi cristalline décagonale comme pour l'alliage contenant 20% Co. Là encore, la présence de la phase quasi cristalline décagonale est reconnaissable grâce à sa signature par diffraction caractérisée par le triplet QC- -QC visible entre les angles de Bragg 45° et 48° .

L'image de microscopie électronique à balayage de la figure III.12.a, a été prise à partir de l'alliage Al-25%Co-Ti à l'état brut. La phase qui apparaît sous forme d'agUILLES fines a été analysée et le résultat est consigné dans le tableau III.3. Le diagramme EDS ne montre que les pics Al et Ti et selon le rapport des compositions atomiques, on en déduit la formule chimique comme étant celle de la phase Al_3Ti [97].

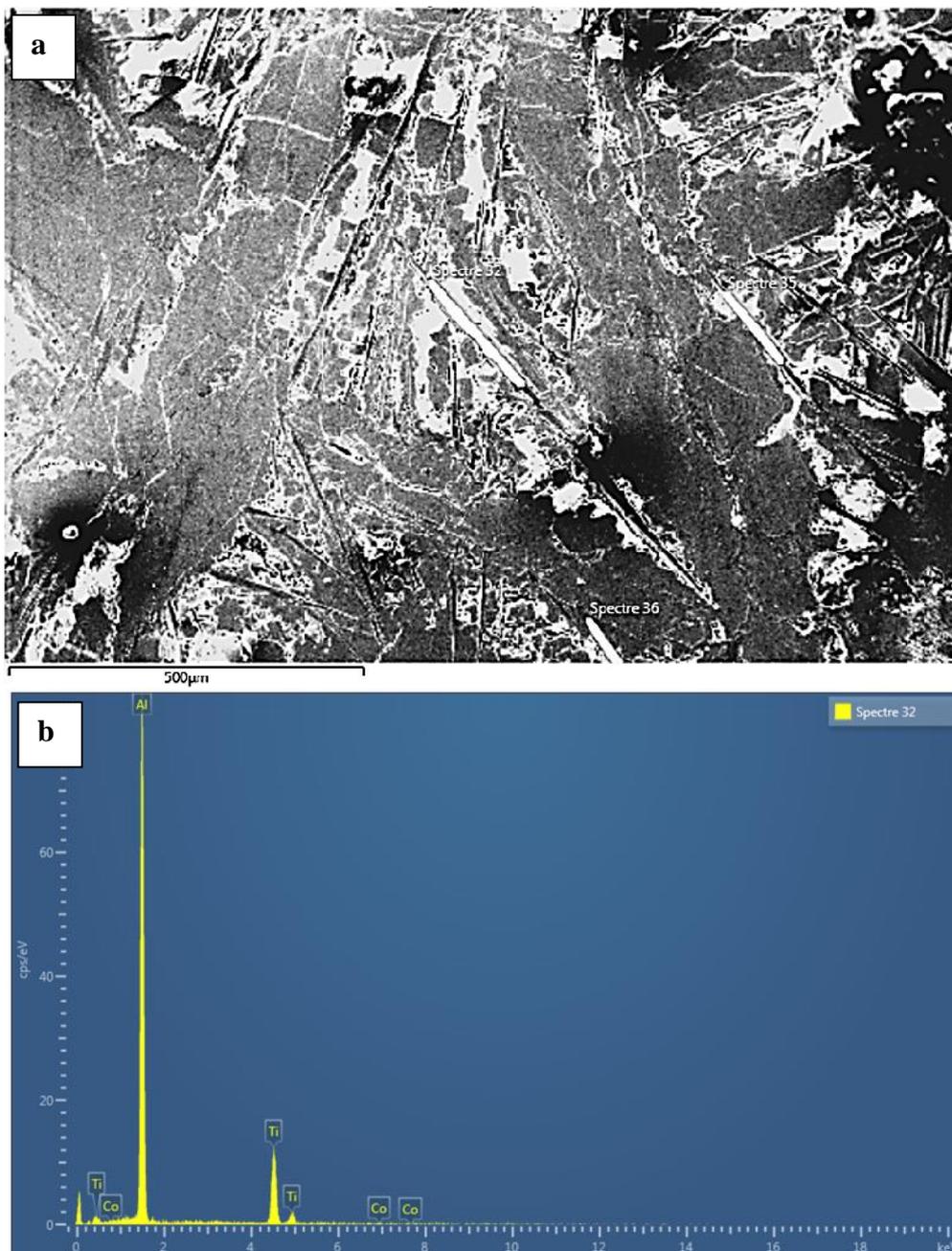


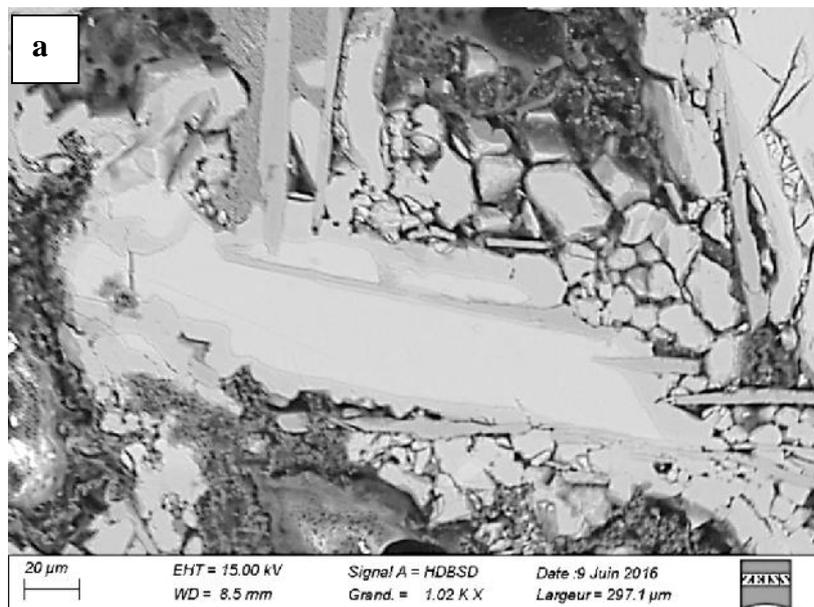
Figure .III.12. (a) Image de microscopie électronique à balayage, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée dans l'alliage Al-25%Co-2%Ti à l'état brut et (b) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al_3Ti .

Type de résultat	% atomique
------------------	------------

Descriptif de spectre	Spectre 32	Spectre 35	Spectre 36
Al	74.50	74.33	73.59
Ti	24.70	25.07	26.41
Co	0.80	0.59	-
Total	100.00	100.00	100.00
Phase	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti

Tableau .III.3. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-25%Co-2%Ti brut de solidification.

L'alliage Al-30%Co-2%Ti brut de solidification est montré dans la figure III.13.a, de microscopie électronique à balayage. Dans la figure III.13.b, qui est un agrandissement de la figure III.13.a., sont montrés les différents points sur lesquels l'analyse EDS a été réalisée et dont les résultats quantitatifs sont consignés dans le tableau III.4.



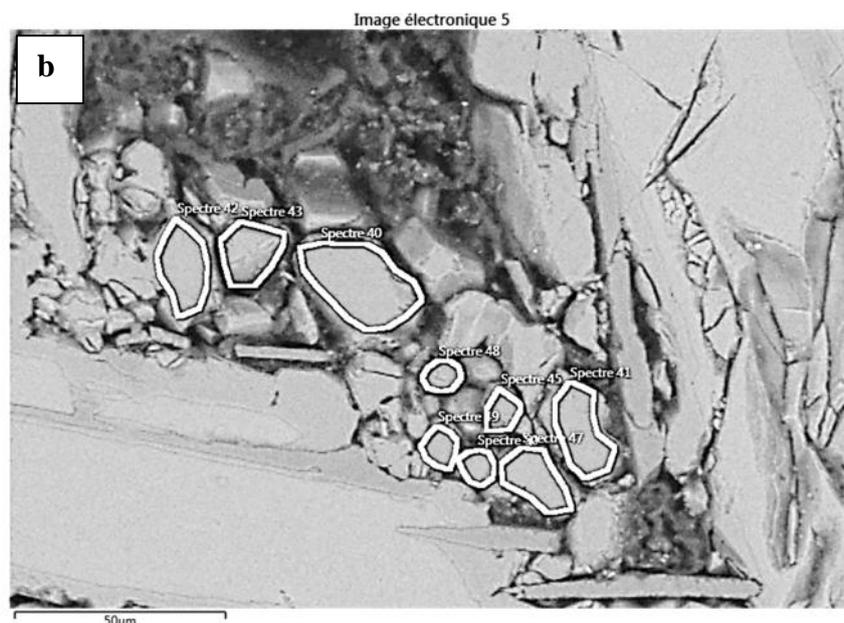


Figure III.13. (a)-(b) Image SEM de l'alliage Al-30%Co-2%Ti brut de solidification.

Descriptif de spectre	Spectre 40	Spectre 41	Spectre 42	Spectre 43	Spectre 45	Spectre 47	Spectre 48	Spectre 49	Spectre 50
Al	79.78	81.54	81.17	72.01	80.41	81.92	71.48	79.87	78.81
Ti	-	-	-	-	-	0.24	0.06	0.38	0.87
Co	20.22	18.46	18.83	27.99	19.59	17.84	28.46	19.76	20.32
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phases	Al ₄ Co	Al ₉ Co ₂	Al ₉ Co ₂	Al ₅ Co ₂	Al ₄ Co	Al ₉ (Co,Ti) ₂	Al ₅ Co ₂	Al ₄ (Co,Ti)	Al ₄ (Co,Ti)

Tableau III.4. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-30%Co-2%Ti brut de solidification.

L'alliage Al-30%Co-2%Ti traité thermiquement est montré par la figure III.14. (a)-(b)-(c) de microscopie électronique à balayage. On peut y observer deux types de phases morphologiquement différentes. Une phase de forme cuboïdale alignée selon des directions bien définies et qui s'apparente à la phase d'équilibre Al₉Co₂ et une phase sous forme d'aiguilles fines voire des bâtonnets avec une orientation plus ou moins définie selon quatre variantes cristallographiques correspondant probablement aux quatre directions $\langle 111 \rangle$, il s'agit de la phase d'équilibre Al₃Ti. Les résultats de l'analyse quantitative sont consignés dans le tableau III.5.

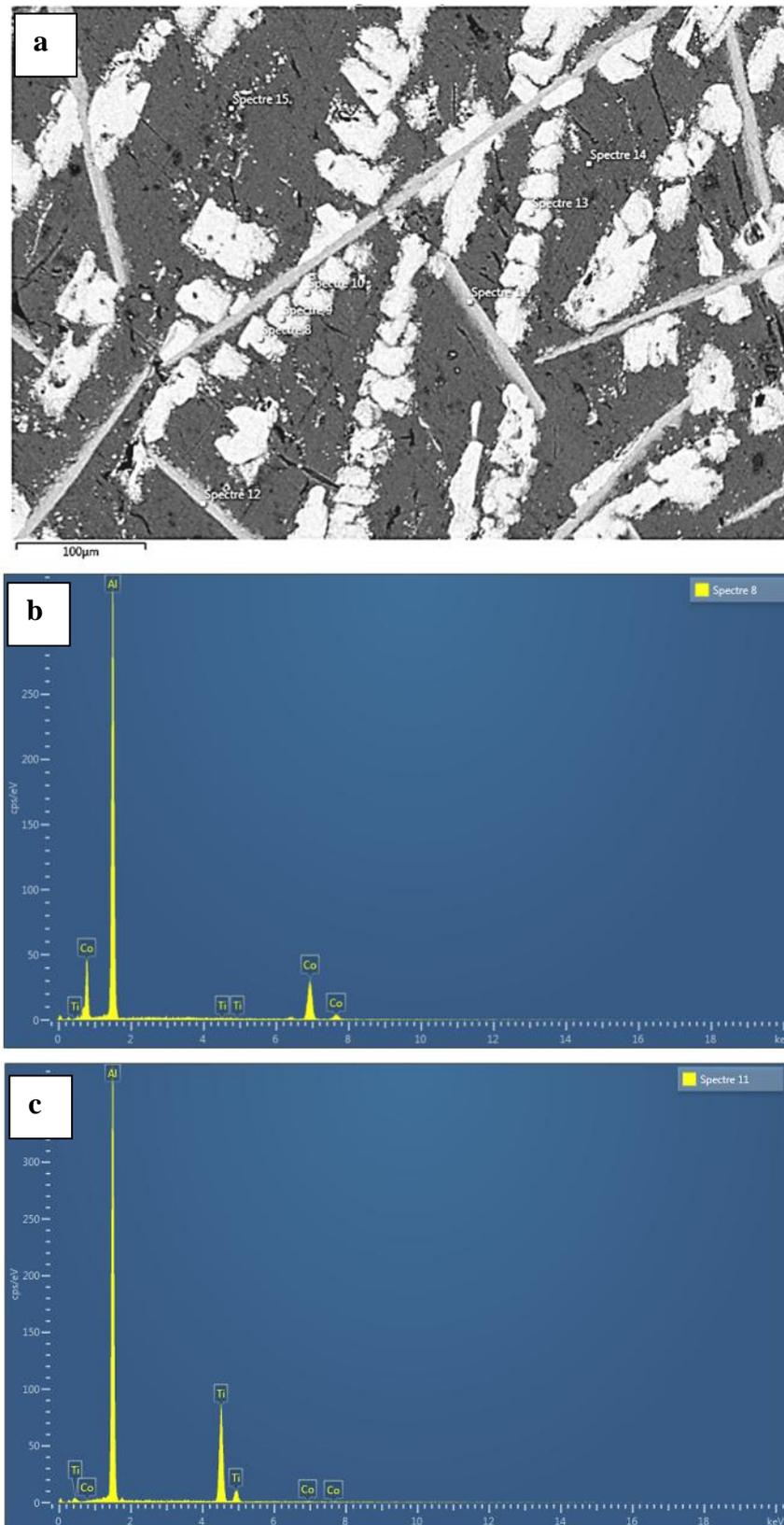


Figure .III.14. (a) Image de microscopie électronique à balayage, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée dans l'alliage Al-30%Co-2%Ti traité thermiquement, (b) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al_9Co_2 et (c) Spectre EDS correspondant à la phase d'équilibre Al_3Ti .

Type de résultat	% atomique							
Descriptif de spectre	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12	Spectre 13	Spectre 14	Spectre 15
Al	81.79	81.98	81.89	73.91	74.42	81.70	99.88	99.00
Ti	0.05	0.13	0.00	25.82	25.32	0.07	0.06	0.62
Co	18.16	17.89	18.11	0.28	0.27	18.23	0.06	0.38
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phases	Al ₉ Co ₂	Al ₉ Co ₂	Al ₉ Co ₂	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti	Al ₉ Co ₂	Al	Al

Tableau .III.5. Résultats de l'analyse quantitative réalisée sur l'alliage Al-30%Co-2%Ti traité thermiquement.

III.1.4. Mesure de paramètre cristallin (a) de l'aluminium

La figure III.15, montre l'évolution du paramètre cristallin (a) de l'aluminium pour les six alliages, on remarque sur les deux courbes, deux caractères physiques différents une contraction et une expansion de la maille pour chaque alliage par rapport à l'aluminium pur. Les valeurs des différents paramètres sont consignées dans le tableau III.6.

- **Contraction :** Le paramètre cristallin (a_{Al} mesuré) de l'alliage est inférieur à celui de Al pur pour Al-25%Co-2%Ti et Al-30%Co-2%Ti brut provoquant ainsi une contraction du réseau, ce qui peut être dû à un désordre local. Ce désordre est confirmé par diffraction des rayons X de Al-25%Co-2%Ti et Al-30%Co-2%Ti bruts, le taux de lacunes ayant augmenté à cause du refroidissement brusque de l'alliage.
- **Expansion :** Dilatation de la maille (Al-5%Co-2%Ti traité, Al-10%Co-2%Ti brut, Al-10%Co-2%Ti traité, Al-15%Co-2%Ti brut, Al-15%Co-2%Ti traité, Al-20%Co-2%Ti brut, Al-25%Co-2%Ti traité et Al-10%Co-2%Ti traité) à cause de la substitution des atomes de Al par des atomes de Co ou Ti qui peuvent également occuper une lacune dans le réseau d'aluminium car le rayon atomique de Co = 152pm et Ti = 176 pm qui demeure supérieur à celui de l'aluminium = 118pm.

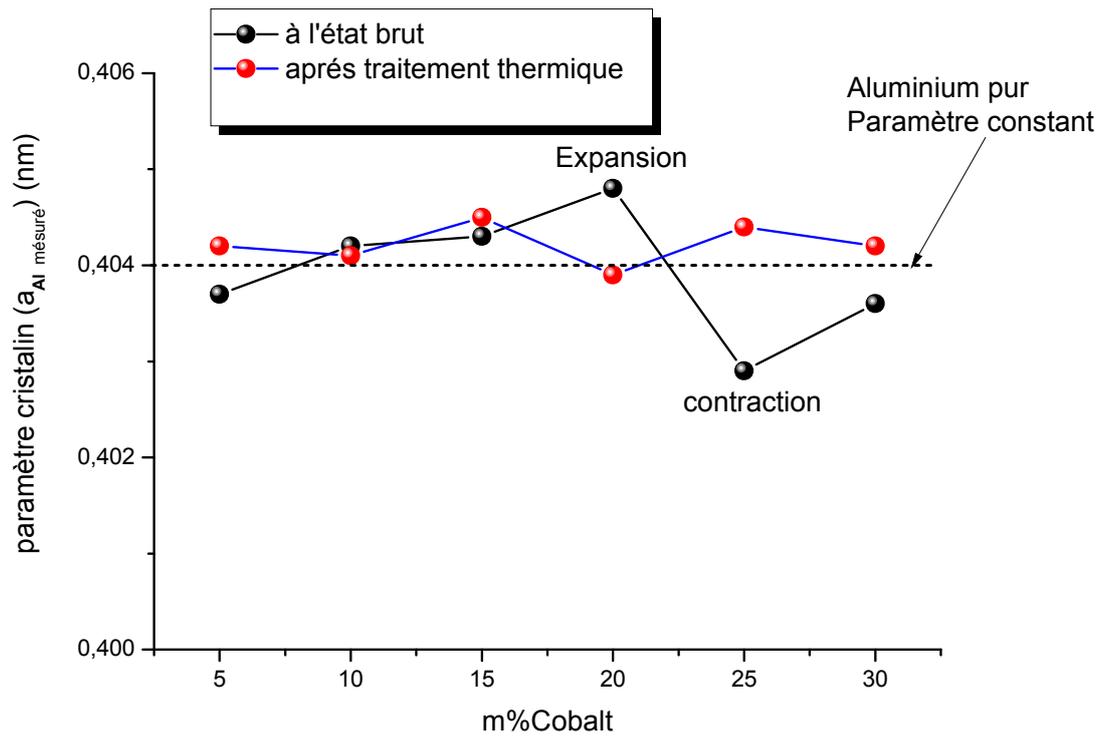


Figure .III.15. Paramètre cristallin pour l'aluminium pur et pour les six alliages à l'état brut et traité.

Alliage (%Co)	($a_{Almesuré}$) pour l'alliage à l'état brut (nm)	($a_{Almesuré}$) pour l'alliage traité (nm)
5	0,4037	0,4042
10	0,4042	0,4041
15	0,4043	0,4045
20	0,4048	0,4039
25	0,4029	0,4044
30	0,4036	0,4042

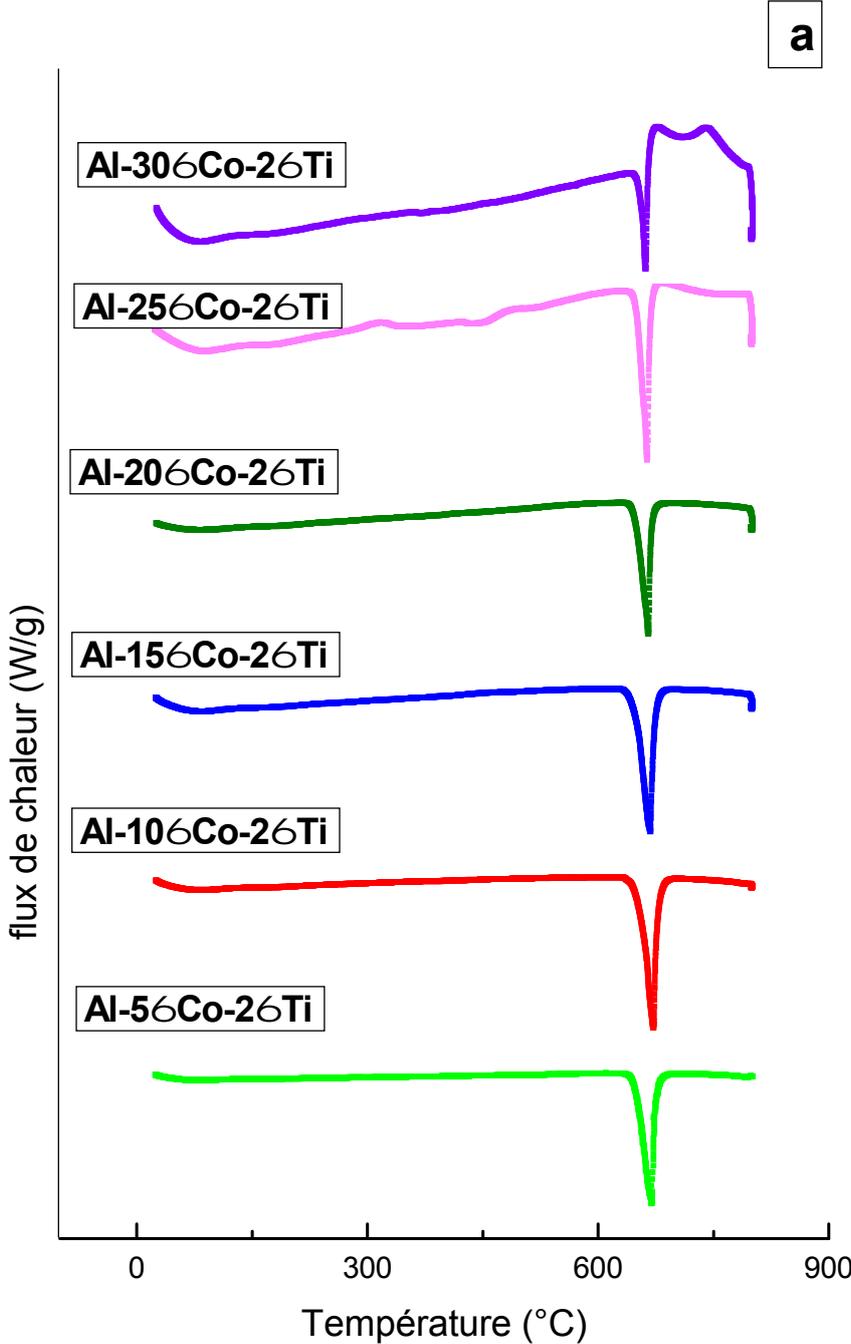
Tableau .III.6. Valeur de paramètre cristallin ($a_{mesuré}$) pour chaque alliage à l'état brut et traité.

Partie 02 : analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse d'une propriété mécanique par microdureté**III.2.1. Analyse thermique par Calorimétrie différentielle à balayage de six alliages du système (Al, Co, Ti)**

La figure III.16.a, présente les courbes de DSC superposées des alliages étudiés. On observe clairement un pic endothermique pour tous les alliages étudiés à environ 670°C, ce pic est dû à la dissolution de la solution solide de l'aluminium (-Al). Un second pic exothermique est aussi clairement observé sur la courbe DSC de l'alliage Al-30%Co-2%Ti à environ 700°C Figure III.16.c, il est dû à la formation de la phase $Al_{13}Co_3$ qu'est une croissance incomplète de la phase $Al_{13}Co_4$ [98, 99].

La figure III.16.b. présente une courbe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de l'alliage Al-25%Co-2%Ti, on remarque sur la courbe que le chauffage s'accompagne de l'apparition d'une transition vitreuse (T_g de l'anglais : glass transition température) à environ 300°C, c'est-à-dire l'alliage cristallise avec un mécanisme de germination et croissance, à cette température, la capacité calorifique du matériau commence à croître à la suite de la transition du verre métallique, un autre terme utilisé pour désigner les alliages amorphes. Les verres métalliques sont des systèmes modèles idéaux pour l'étude de la germination et de la croissance à l'échelle nanométrique, à cause des réarrangements atomiques relativement équilibrés près de la température T_g [100, 101]. Un second pic endothermique apparaît après la transition vitreuse de $T_g \sim 300^\circ C$, dû peut être à une transformation en une phase stable Al_9Co_2 [102].

La courbe de DSC de l'alliage Al-30%Co-2%Ti présentée sur la figure III.16.c, affiche aussi 2 pics exothermiques, le premier pic à $T_1 = 361^\circ C$ et le second à $T_1 = 388^\circ C$ correspondant à la cristallisation d'une phase amorphe résiduelle ou à la formation de la phase Al_9Co_2 [98, 59, 102, 103, 104].



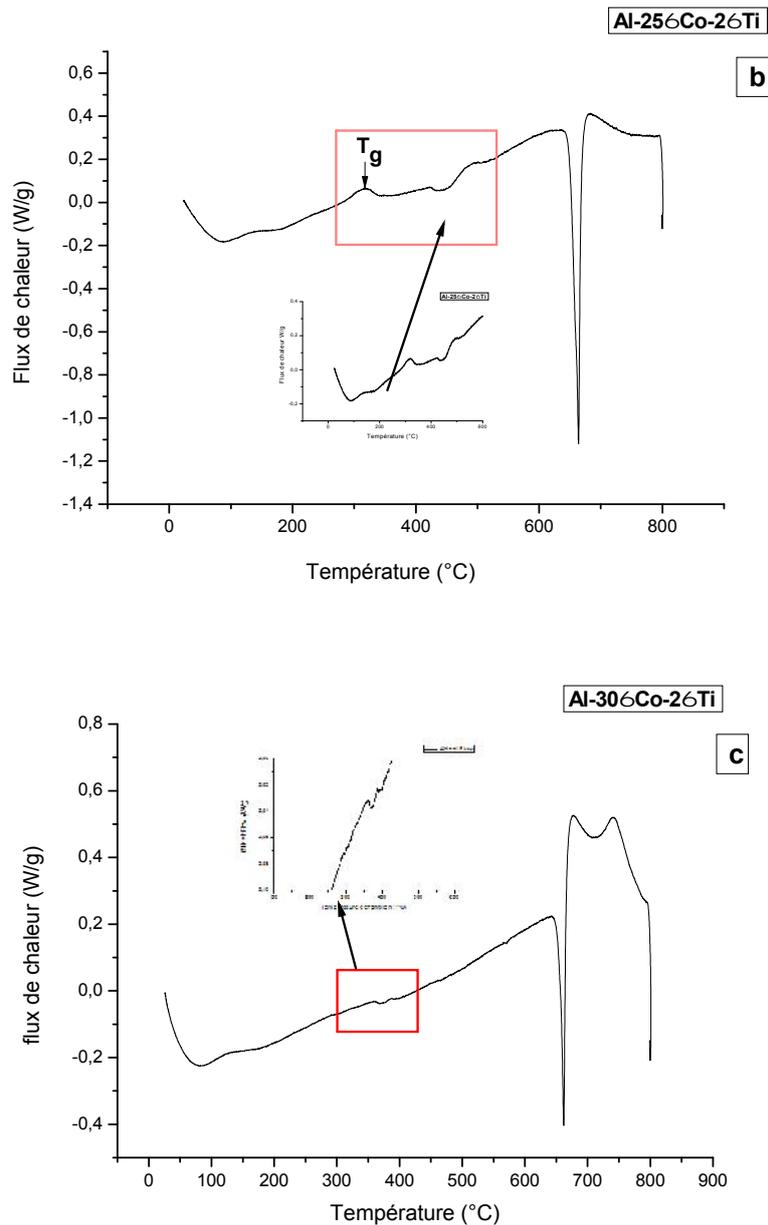


Figure III.16. Diagramme de DSC : (a) superposition des courbes de DSC des six alliages étudiés, (b) Courbe de DSC pour l'alliage Al-25%Co-2%Ti avec les transformations ayant eu lieu et (c) Courbe de DSC pour l'alliage Al-30%Co-2%Ti avec les transformations ayant eu lieu.

L'analyse thermique différentielle par DSC des trois nuances d'alliages contenant respectivement 20%, 25% et 30% est représentée par la figure III.17. Pour 25% de cobalt, en particulier, le zoom de la zone entourée par un cercle montre bien, la présence d'un certain nombre de pics exothermiques et endothermiques dans l'intervalle de température 100°C-600°C. (Voir médaillon).

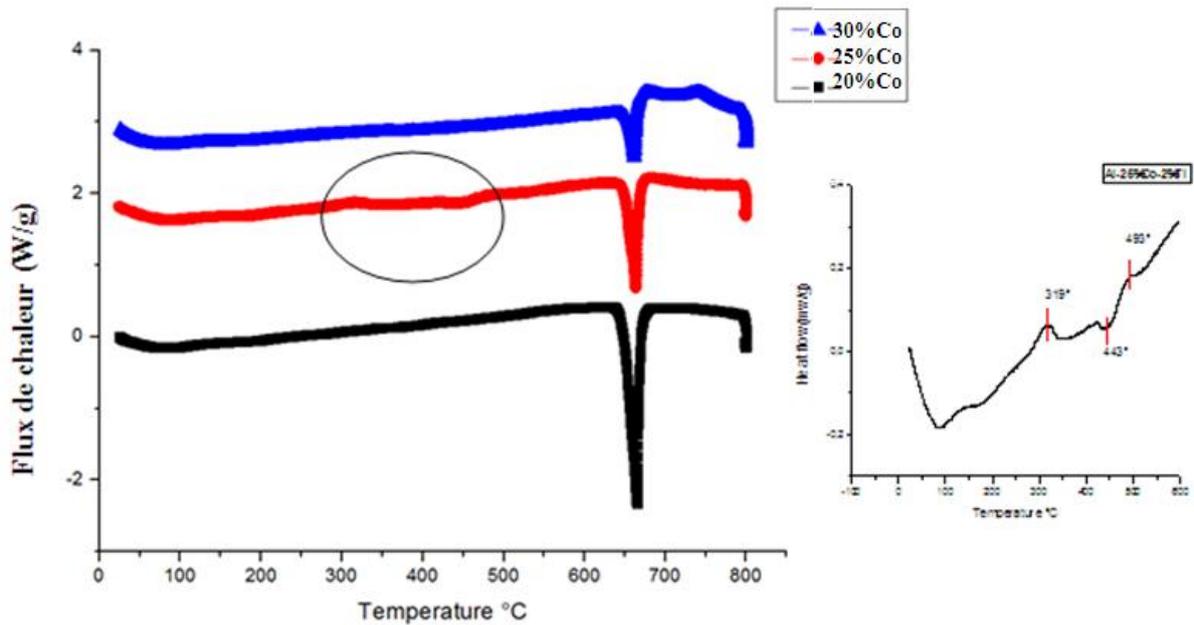


Figure .III.17. Courbes DSC des trois alliages contenant (20%Co, 25%Co et 30%Co).

III.2.2. Microdureté des six alliages du système (Al, Co, Ti)

Sur le plan de l'évolution de la microdureté avec la teneur en cobalt, la figure III.18, montre qu'elle est quasiment insensible à la composition entre 5% et 10%Co, ensuite on assiste à une augmentation quasi monotone jusqu'à une teneur en cobalt de 25%Co pour chuter en suite de façon abrupte à 30%Co où la dureté revient à la même valeur pour 5%Co et 10%Co. Pour l'alliage traité thermiquement, on assiste presque à la même évolution de la micro dureté avec la teneur en cobalt, avec une diminution aux compositions 15%Co et 20%Co.

On remarque sur le graphe de la figure III.8. que la variation de la teneur en cobalt entraîne l'apparition d'un maximum entre (15%Co-2%Ti) et (25%Co-2%Ti), ce qui explique que l'addition de Co augmente la dureté du système (Al, Co, Ti) qui implique la favorisation du caractère fragile des alliages entre 15%Co et 25%Co, ce résultat d'analyse mécanique est probablement dû au désordre détecté par DRX pour l'alliage 25%Co ou à cause d'une solidification relativement rapide [103]. Ceci parce que l'addition de Co diminue de manière significative l'énergie de défaut d'empilement de l'alliage, et augmente de ce fait la résistance à l'usure de l'alliage en changeant son mécanisme de déformation pendant le frottement [105].

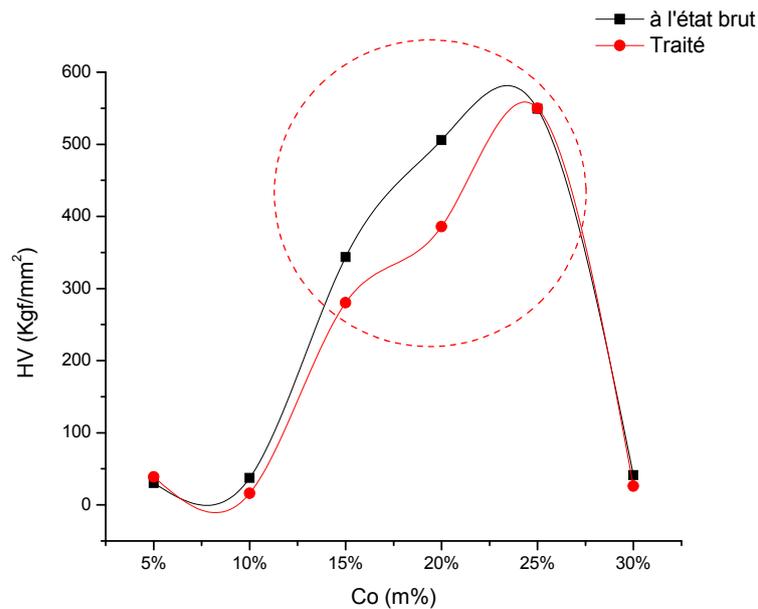


Figure .III.18. Variation de la microdureté en fonction de la teneur en cobalt.

III.3. Conclusion

Une série d'alliages Al-Co-Ti, avec différentes teneurs en cobalt pour une teneur de titane fixée à 2%, ont été investis dans ce chapitre par diffraction des rayons-x et microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse -x EDS, ce qui nous a permis de conclure que la formation de la phase quasi cristalline décagonale connue dans les alliages binaires Al-Co, commence à se former à partir de 20% mCo. Nous avons également pu proposer une formule chimique pour cette phase quasi cristalline proche de la stœchiométrie Al_7CoTi . Par ailleurs, nous avons également mis en évidence la formation d'une phase métastable Al_4Ti de structure cubique $L1_2$.

Chapitre IV : Comportement électrochimique des alliages Al-Co-Ti.

Introduction

La caractérisation de la microstructure d'un alliage et des mécanismes de corrosion qui en découlent, lorsque celui-ci est en contact avec un environnement corrosif, est une étape nécessaire à l'approche mécanistique de l'étude comparative de la durée de vie des différents alliages considérés. Le but de ce chapitre est donc consacré à la caractérisation électrochimique des six alliages du système (Al, Co, Ti), en présence d'ions chlorure 3,5%NaCl, à savoir l'analyse électrochimique stationnaire et non stationnaire.

IV.1. Influence de la teneur en cobalt sur le comportement électrochimique du système (Al, Co, Ti) à partir des tracés des courbes de polarisation

IV.1.1. Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps en circuit ouvert (OCP) pour les six alliages à l'état brut

La figure IV.1 montre la variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps de six alliages du système (Al, Co, Ti) à l'état brut dans une solution saline de 3.5%NaCl. Ce qui est connu sur la majorité des alliages d'aluminium classiques (ordinaires) est que, le potentiel à l'abandon se stabilise généralement assez rapidement après l'immersion [106], ce qui indique une passivation de l'alliage dans le milieu où il est immergé [107], c'est le cas pour l'alliage Al-5%Co-2%Ti et Al-20%Co-2%Ti, pour ce dernier on observe sur sa courbe que la surface est devenue plus noble avec l'accroissement de la durée d'immersion. Mais les autres alliages ne se stabilisent qu'à partir d'un quart d'heure. Par ailleurs, dans le cas de l'alliage Al-10%Co-2%Ti on remarque une rapide évolution de potentiel vers des valeurs anodiques juste après immersion de -858mV jusqu'au -534mV. Puis, le potentiel évolue rapidement vers des valeurs plus négatives afin de se stabiliser à -760mV. Pour cet alliage le potentiel à l'abandon ne se stabilise pas facilement et avant sa stabilisation, il se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps. De plus, la valeur du potentiel libre est moins importante par rapport aux autres alliages, ce phénomène est probablement dû à une dépassivation [108].

D'autre part, on remarque que l'évolution du potentiel libre de l'alliage Al-15%Co-2%Ti varie entre des valeurs plus nobles avec le temps par rapport aux autres alliages, ce qui indique que l'alliage Al-15%Co-2%Ti est le plus résistant à la dégradation dans le milieu salin (3.5%NaCl). L'interprétation de ce comportement est à peu près claire à cause de la présence de composés intermétalliques influençant les réactions cathodiques comme $Al_{13}Co_4$ par exemple qui est un catalyseur d'hydrogénisation [108, 109].

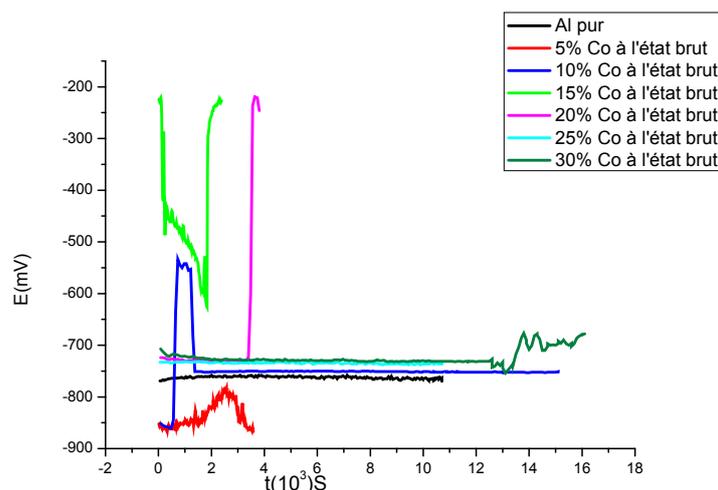


Figure IV.1. Suivi du potentiel libre dans un milieu salin de 3.5%NaCl.

IV.1.2. Détermination de l'efficacité de l'addition de cobalt à partir du tracé des courbes de polarisation

IV.1.2.1. Tracés des courbes de polarisation de six alliages du système (Al, Co, Ti) à l'état brut

Les courbes de polarisations de la figure IV.2. ont été analysées par l'extrapolation de Tafel. On remarque qu'avec l'augmentation de la teneur en cobalt, on fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives à l'exception de la teneur 15% en cobalt qui a une valeur de potentiel de corrosion plus positive que les autres compositions qui le succèdent; le potentiel de corrosion pour 15%Co-2%Ti tend vers les valeurs positives par rapport aux autres alliages, ceci s'explique par la formation d'un produit protecteur ou d'une phase comme $Al_{13}Co_4$ qu'est un catalyseur d'hydrogénation favorisant la réaction de réduction, donc la présence du cobalt, en forte teneur catalyse la réaction de réduction de l'oxygène [1, 109]. Le plateau observé dans le domaine cathodique pour tous les alliages est attribué à la réaction de réduction de l'oxygène dissous dans la solution électrolytique. Sur la branche anodique de tous les alliages on remarque une augmentation brutale du courant anodique, ce phénomène montre que les alliages du système (Al, Co, Ti) subissent une corrosion par piqûres [110].

En outre, les courbes cathodique et anodique pour la composition de 15% en Co montrent un tracé régulier c'est-à-dire une absence de palier de passivation sur les deux branches [109]. Des chercheurs prouvent que les alliages d'aluminium qui ont une faible passivation ont produit beaucoup d'hydrogène qui favorise la réaction de réduction par ce fait, l'alliage de 15% en Co présente une bonne résistance à la corrosion [111].

D'après les caractérisations microstructurales on peut remarquer que la substitution de cobalt a un effet important sur la résistance à la corrosion et joue un rôle pour la formation du film passif [112].

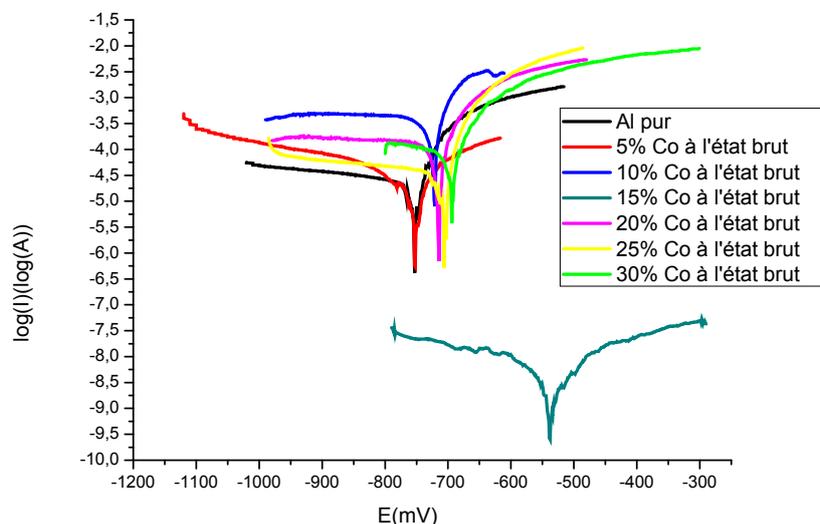


Figure .IV.2. Courbes de polarisation dans le milieu 3.5%NaCl pour les six alliages à l'état brut.

Les valeurs de E_c , I_c et V_c obtenues après tracés des courbes de polarisation sont regroupées dans le tableau IV.1. :

Paramètres Ech brut	E_c (mV)	I_c ($\mu\text{A}/\text{Cm}^2$)	V_c (m/ans)
Al-5%Co-2%Ti	-751.9	111.4	65.26
Al10-Co-2%Ti	-721.10	1.407 mA	791.3
Al15-Co-2%Ti	-535	40.40nA	$23.67 \cdot 10^{-3}$
Al20-Co-2%Ti	-714.4	239.2	448.3
Al25-Co-2%Ti	-706	63.75	37.35
Al30-Co-2%Ti	-693.9	697	408.4

Tableau .IV.1. Valeurs de E_c , I_c et V_c pour les six alliages à l'état brut dans le milieu 3.5%NaCl.

Les histogrammes de la figure IV.3, montrent que la vitesse de corrosion présente une variation ni croissante ni décroissante car la vitesse de corrosion dépend de plusieurs paramètres non

seulement la composition chimique des éléments d'alliages du même système, et aussi dépend de l'homogénéité, la microstructure, la finition de surface, la composition chimique du milieu, la température, le pH et la concentration en oxygène et autres gaz [105]. Parmi les six alliages, celui contenant 15%Co est celui qui possède la vitesse de corrosion la plus faible.

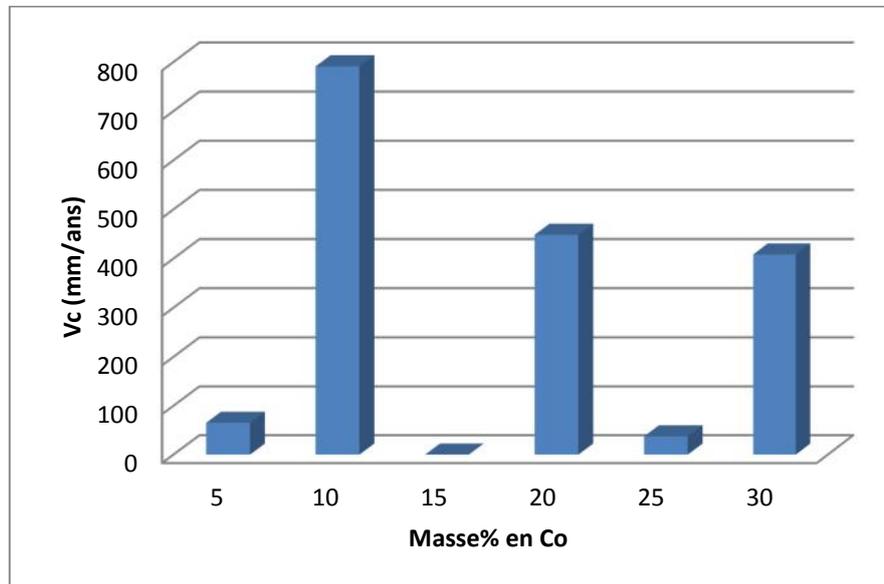


Figure IV.3. Vitesse de corrosion en fonction de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti).

La figure IV.4. montre que le potentiel de corrosion à l'état brut augmente de façon monotone avec l'ajout de Cobalt jusqu'à 10 % Co et grimpe rapidement pour atteindre un pic à 15 % Co, comme indiqué par la flèche noire sur la figure IV.4., et diminue ensuite pour se stabiliser vers 30%Co (ligne pointillée) à une valeur de 700mV / ECS. Cela est dû à la nature ou aux types de transformations de phases pour chaque alliage telle que l'existence ou non de la phase métastable Al_3Ti , par exemple [113].

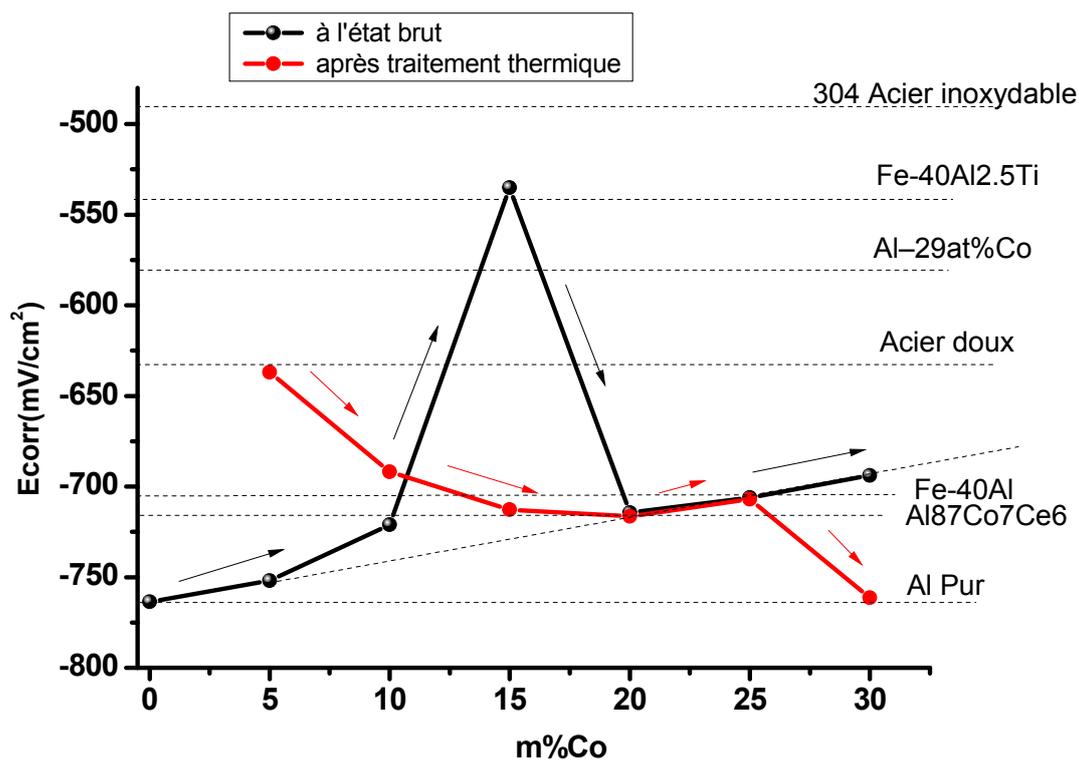


Figure .IV.4. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti).

IV.1.2.2. Tracés des courbes de polarisation des alliages après traitement thermique à 500°C.

IV.1.2.2.1. Influence de traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-5%Co-2%Ti

La figure IV.5, montre les courbes de polarisation de l'alliage Al-5%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C. La valeur de la densité de courant cathodique associée à la réduction de l'oxygène est supérieure de près de trois fois pour l'alliage à l'état brut.

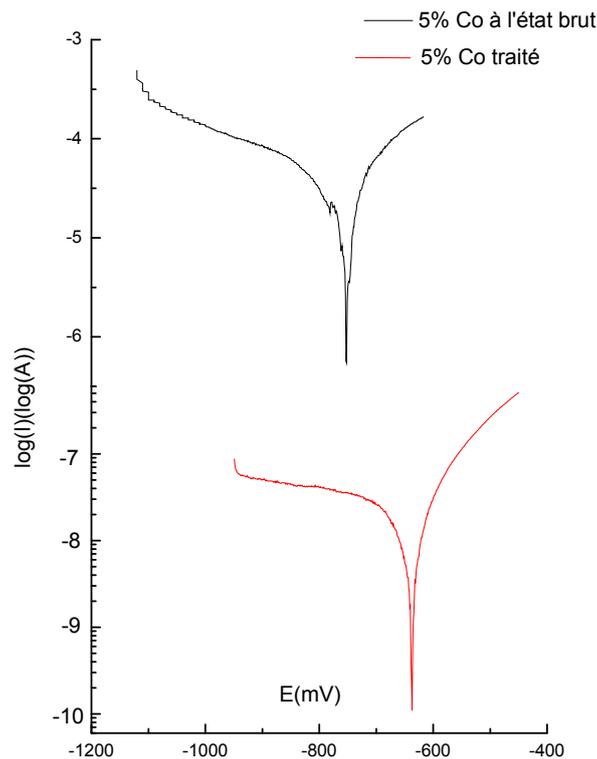


Figure IV.5. Courbes de polarisation de l'alliage Al-5%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.

IV.1.2.2.2. Influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-10%Co-2%Ti

La figure IV.6, présente les courbes de polarisation de l'alliage Al-10%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C. On remarque que le traitement thermique fait déplacer le potentiel de corrosion vers une valeur un peu plus positive par rapport à celui à l'état brut et fait aussi diminuer le courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion vu que celle-ci dépend du courant de corrosion. Donc le traitement thermique améliore la résistance à la corrosion de l'alliage Al-10%Co-2%Ti, ceci peut être dû à la nature ou type des transformations de phases qui ont eu lieu lors du cycle thermique, l'explication plausible et probable se trouve dans la dissolution partielle de la phase métastable Al_3Ti en faveur de la phase d'équilibre Al_2Ti [105].

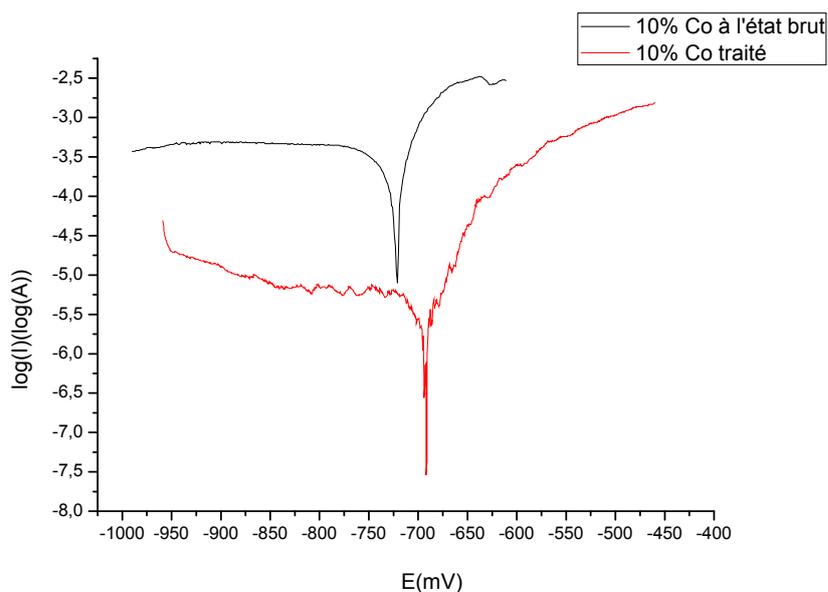


Figure .IV.6. Courbes de polarisation de l'alliage Al-10%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.

IV.1.2.2.3. Influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-15%Co-2%Ti

La figure IV.7, montre les courbes de polarisation de l'alliage Al-15%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C. On observe l'absence du palier de passivation sur la branche anodique de l'alliage contenant 15%Co avant traitement thermique ce qui diminue la vitesse de corrosion [114]. Par ailleurs, on constate que le traitement thermique décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Une différence de 177 mV est retrouvée entre l'alliage Al-15%Co-2%Ti à l'état brut et à l'état traité. Cette différence se traduit par une sensibilité plus importante de l'état traité de l'alliage à la corrosion. En outre, comme la microstructure de l'alliage Al-15%Co-2%Ti observée par microscope optique est une structure dendritique donc, les particules dendritiques pourraient agir comme cathodes, et conduisent à la dissolution anodique d'une autre phase qui favorise la corrosion [1].

La disparition de la phase métastable Al_3Ti et l'apparition de la phase Al_2Ti stable jouent également un rôle important dans le comportement à la corrosion. L'échantillon tel que solidifié Figure IV.8.a, n'est pas affectée par la détérioration de la corrosion par rapport à la chaleur traitée Figure IV.8.b.

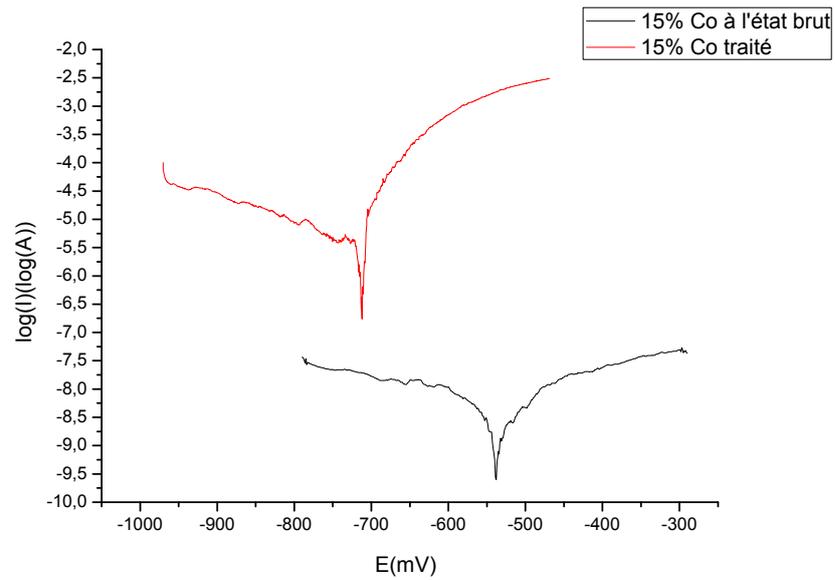
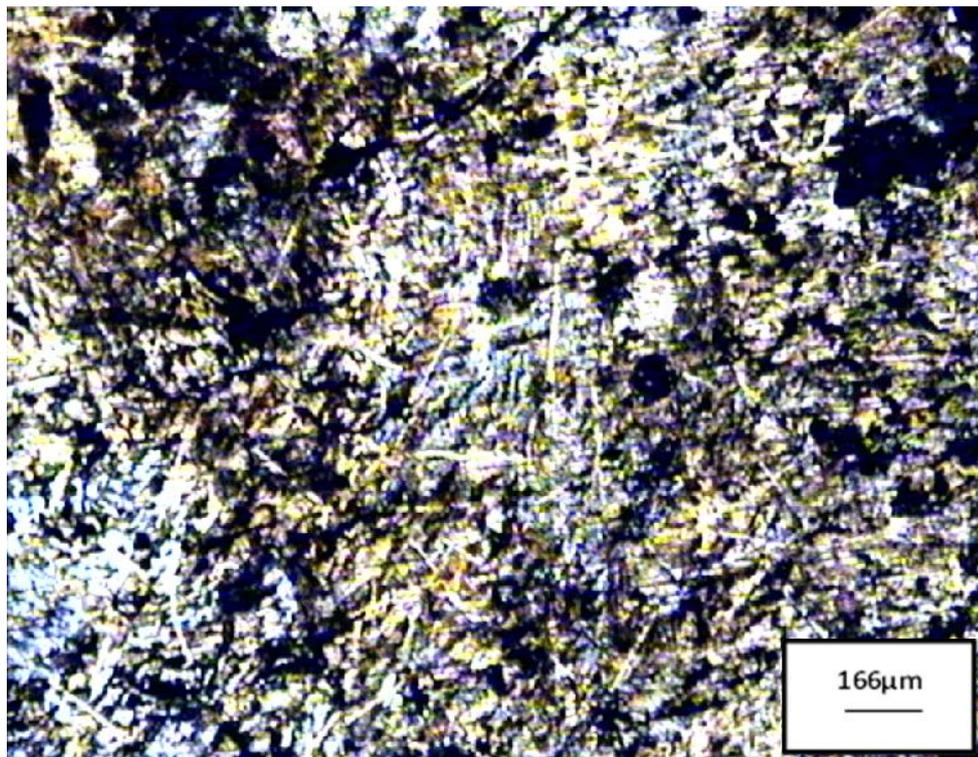


Figure .IV.7. Courbes de polarisation de l'alliage Al-15%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.



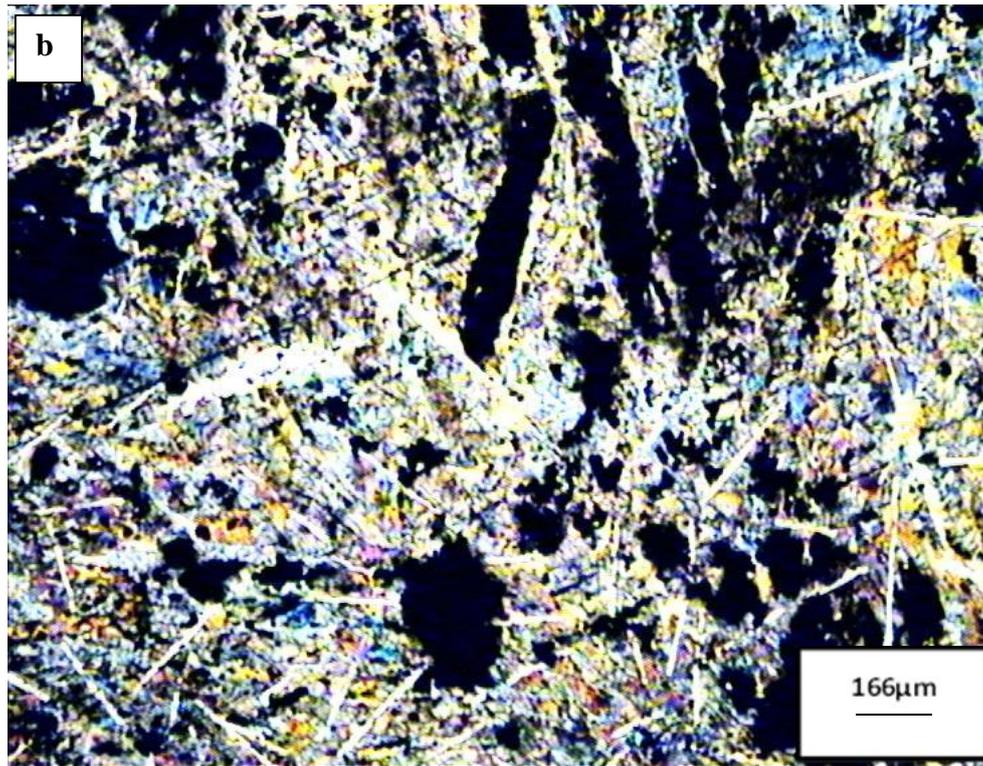


Figure .IV.8. Micrographies optiques montrant l'alliage après l'essai de corrosion : (a) Etat brut, (b) Traité thermiquement.

La figure IV.9 (a) et (b) est une représentation 3D d'images de microscopie optique de l'alliage Al-15% Co-2%Ti pour les essais de corrosion à l'état brut et après traitement thermique ; cette visualisation 3D, comme le montre la figure IV.9, effectivement montre bien que l'échantillon brut se comporte mieux et est plus résistant à la corrosion en raison de la faible vitesse de corrosion et du taux très faible de crevasses en comparaison avec l'échantillon traité.

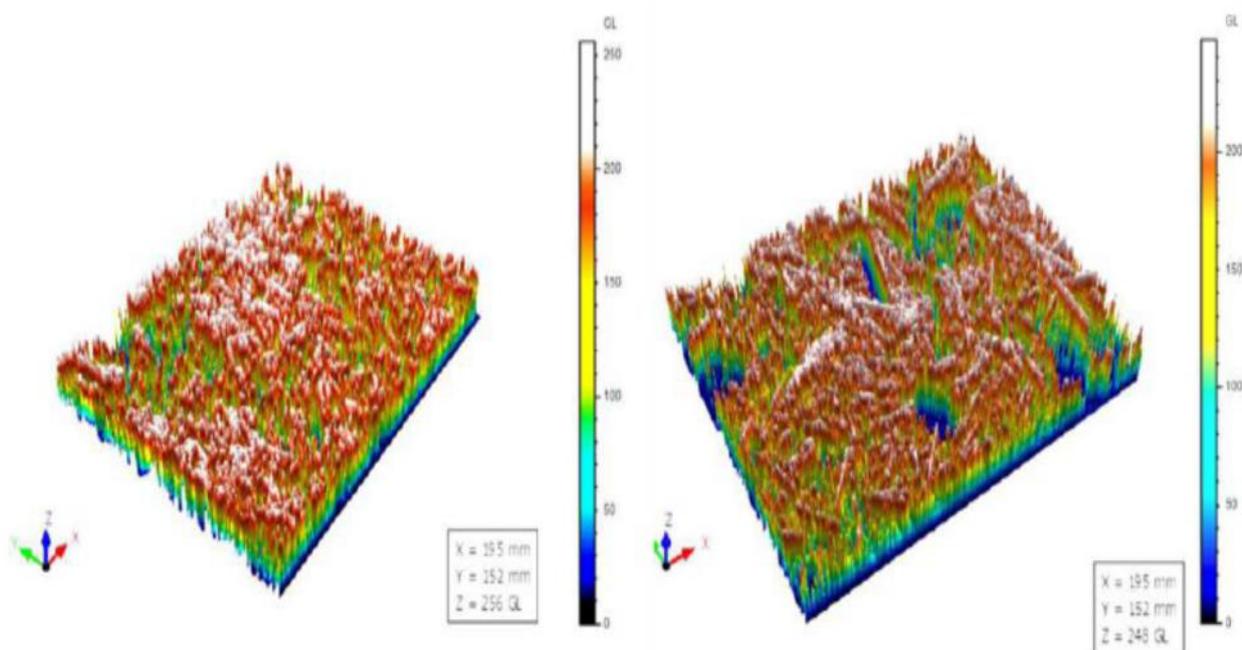


Figure IV.9. Image topographique de la microstructure 3D de l'alliage (brut à gauche et traité à droite) après un test électrochimique. (Logiciel de topographie 3D : MountainMap premium software 7.2.)

IV.1.2.2.4. Influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-20%Co-2%Ti

La figure IV.10, montre les courbes de polarisation de l'alliage Al-20%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C. Les deux courbes de polarisation de l'alliage Al-20%Co-2%Ti avant et après traitement thermique montrent un comportement électrochimique similaire, On remarque une augmentation brutale de la densité de courant anodique, caractéristique des phénomènes de corrosion par piqûre [110]. Cette augmentation s'interprète par une forte agressivité du milieu vis-à-vis à l'alliage, même après traitement thermique. Les valeurs du potentiel de corrosion de l'alliage avant et après traitement thermique à 500°C sont situées autour de la même valeur, ce qui montre l'agressivité du milieu chloruré même après traitement thermique.

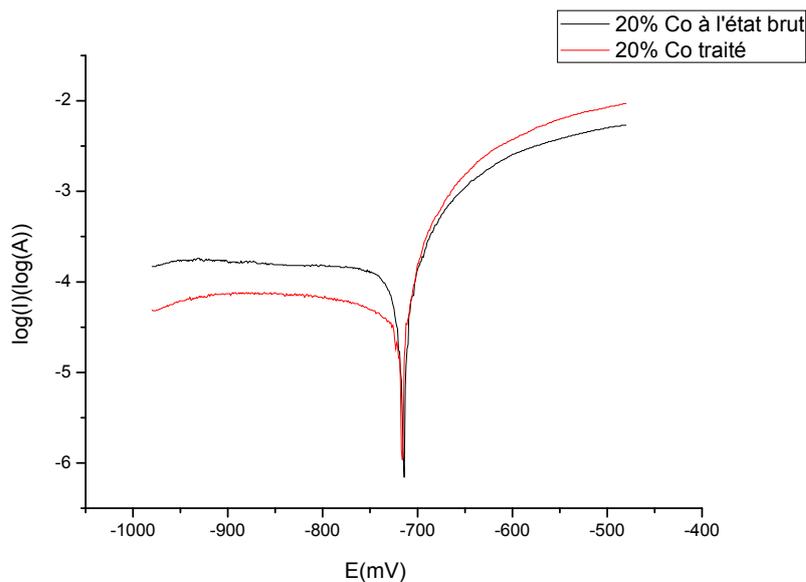


Figure .IV.10. Courbes de polarisation de l'alliage Al-20%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.

IV.1.2.2.5. Influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-25%Co-2%Ti

La figure IV.11, montre les courbes de polarisation de l'alliage Al-25%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C. Comme l'alliage précédent les deux courbes de polarisation de cet alliage avant et après traitement thermique présentent un comportement électrochimique similaire.

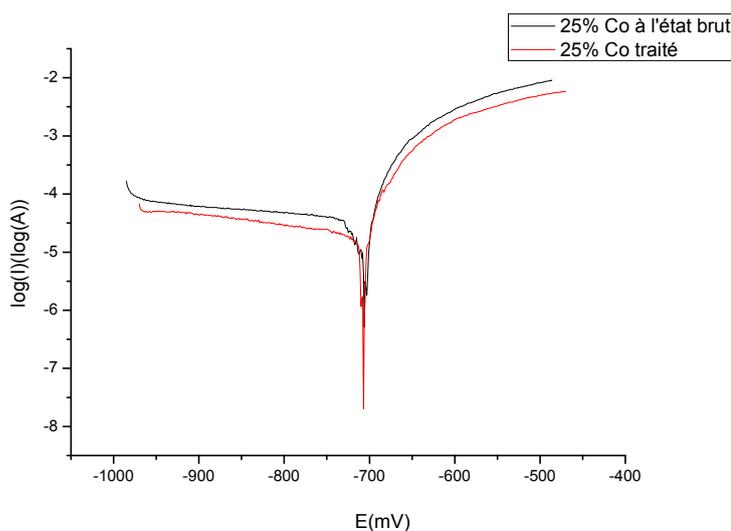


Figure .IV.11. Courbes de polarisation de l'alliage Al-25%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.

IV.1.2.2.6. Influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-30%Co-2%Ti

La figure IV.12, montre les courbes de polarisation de l'alliage Al-30%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C. Un grand plateau observé du courant (I) sur la courbe de Tafel anodique est dû à une passivation, c'est la cause d'augmentation de la vitesse de corrosion. Malgré que le potentiel de corrosion E_{cor} , se déplace vers des valeurs plus positives, la vitesse de corrosion augmente, car cette dernière dépend du courant de corrosion [113]. Par ailleurs, le potentiel de corrosion est déplacé vers les potentiels cathodiques.

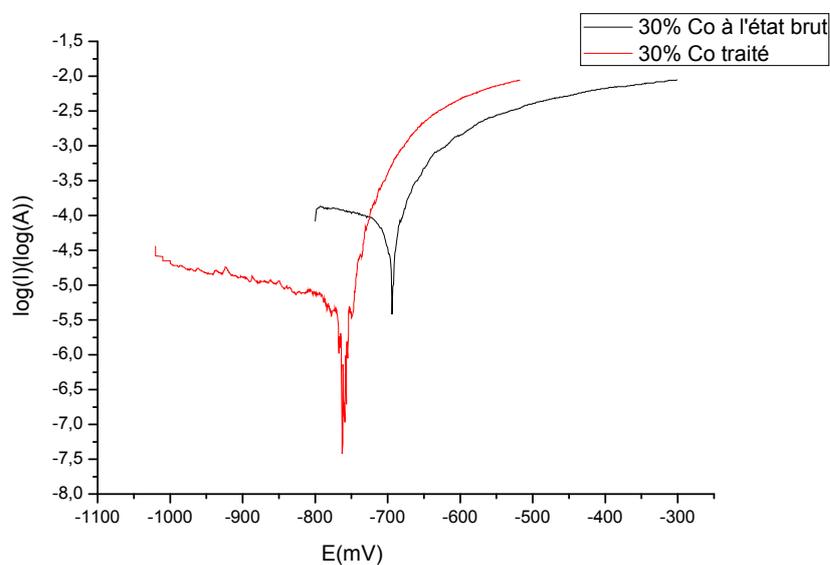


Figure .IV.12. Courbes de polarisation de l'alliage Al-30%Co-2%Ti avant et après traitement thermique à 500°C.

Le tableau IV.2, récapitule les valeurs de potentiel de corrosion, courant de corrosion et vitesse de corrosion pour les six alliages du système (Al, Co, Ti) après traitement thermique à 500°C.

Paramètres Ech traité	Ec (mv)	Ic ($\mu\text{A}/\text{Cm}^2$)		Vc(m/ans)
Al-5%Co-2%Ti	-637.3	327.2	111.4	151.2
Al-10%Co-2%Ti	-691.8	10.76	1.407 mA	30.26
Al-15%Co-2%Ti	-712.8	6.885	40.40nA	9.680
Al-20%Co-2%Ti	-716.4	115.2	239.2	216
Al-25%Co-2%Ti	-707	41.58	63.75	7.794
Al-30%Co-2%Ti	-761.4	5.477	697	11.41

Tableau .IV.2. Valeurs de E_c , I_c et V_c pour les six alliages après traitement thermique à 500°C dans le milieu 3.5%NaCl.

VI.2. Caractérisation de la résistance à la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique.

VI.2.1. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 30 min d'immersion dans la solution 3.5%NaCl.

La figure IV.13, montre l'influence de la variation de la teneur en cobalt sur les diagrammes d'impédance Bode et Nyquist tracés après 30min d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl. On observe sur les spectres d'impédance en mode Bode et Nyquist la présence de deux comportements électrochimiques : Un présente deux constantes de temps pour l'alliage à 30%Co, la première constante de temps est située dans le domaine des basses fréquences autour de 1.21 Hz, probablement attribuée au transfert de charge qui se déroule à la surface de l'alliage lors des processus de corrosion [115] et la seconde constante située dans le domaine des hautes fréquences pour l'alliage à 30%Co autour de 30620 Hz. L'apparition de cette deuxième constante de temps correspond à la dégradation de l'alliage par piqure [116], c'est-à-dire qu'elle montre un phénomène d'adsorption des ions agressifs aux interfaces d'électrode [117]. Le deuxième comportement observé sur les spectres de tous les alliages après immersion dans la solution 3.5% NaCl pendant 30min, présente une seule constante de temps qui caractérise l'interface film passif "renforcé"/électrolyte [3]. Par ailleurs, on remarque sur les diagrammes en mode Nyquist que la boucle capacitive de l'alliage à 15%Co est supérieure à celle de l'alliage à 30%Co, malgré que la littérature nous indique que la substitution de cobalt n'a pas eu un effet

néfaste sur la résistance à la corrosion d'après les caractérisations microstructurales, mais aussi que cette substitution pourrait augmenter la formation d'un film passif moins compact et mince par la dissolution des éléments [108,112].

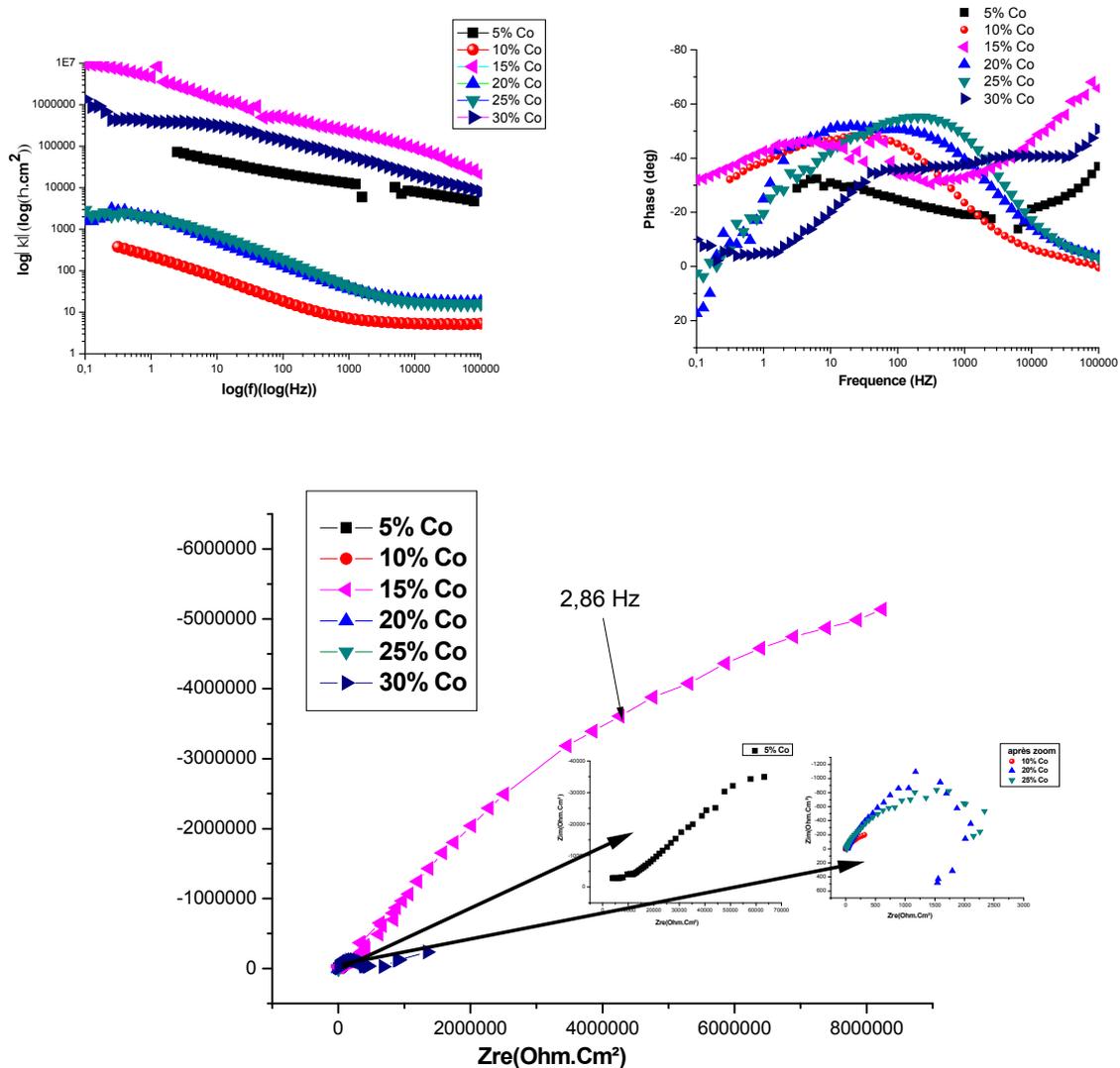


Figure .IV.13. Diagramme d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenus après 30min d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.

VI.2.2. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 1h30 min d'immersion dans la solution 3.5%NaCl.

Le diagramme d'impédance de la figure IV.14, montre les spectres d'impédance tracés en mode Bode et Nyquist pour les six alliages après une durée d'immersion de 1h30min dans la solution 3.5% NaCl, on remarque sur les spectres de diagramme en mode Bode que, les

réponses sont différentes d'un alliage à l'autre ; on remarque aussi, sur chaque alliage, qu'il n'y a pas une grande variation du comportement électrochimique vis-à-vis à la durée d'immersion précédente, c'est-à-dire que chaque alliage garde le même comportement électrochimique. Cependant, on remarque sur les spectres du diagramme en mode Nyquist que la résistance de transfert de charge de l'alliage à 30%Co est devenue supérieure à celle de l'alliage 15%Co. On remarque aussi, un changement sur le module d'impédance de l'alliage à 30%Co qui est supérieur à celui de l'alliage à 15%Co, ce qui montre qu'après 1h30min d'immersion la boucle capacitive de l'alliage à 30% est devenue assez grande en comparaison à celle de la durée précédente et le cas contraire pour l'alliage de 15%Co, cette variation au cours du temps peut s'expliquer par des modifications lentes du film d'alumine (film passif) amorphe après immersion de 1h30min [118].

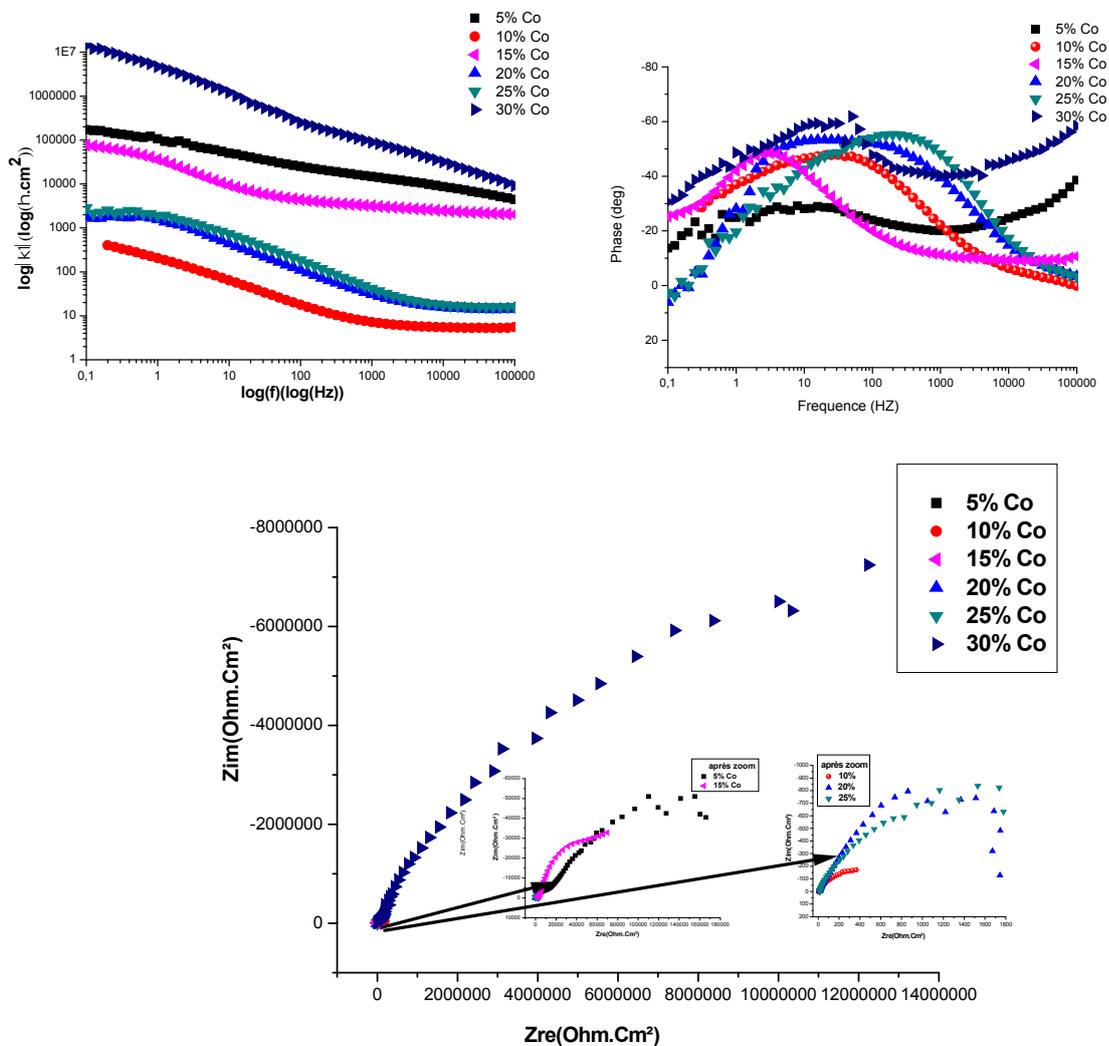


Figure .IV.14. Diagramme d'impédance en coordonnées Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenus après 1h30min d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.

VI.2.3. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 3h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl

On observe sur le diagramme d'impédance en mode Nyquist de la figure IV.15, pour les six alliages, une seule boucle capacitive demi centrée sur l'axe des réels, les boucles pour les teneurs de 5%Co, 10%Co et 25%Co obtenues après immersion dans la solution de 3.5%NaCl pendant 3h de temps, ont presque le même diamètre, ceci montre que ces teneurs présentent presque la même résistance de transfert de charge ce qui peut être attribué, généralement, à une couche conductrice de produits de corrosion, ayant les mêmes propriétés. La valeur la plus élevée de la résistance de transfert qui présente le diamètre de la boucle capacitive, est celle de l'alliage de 30%Co après une durée d'immersion de 3h ce qui signifie que le produit de corrosion formé à cette durée d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl, montre des propriétés électrochimiques importantes par rapport aux autres alliages.

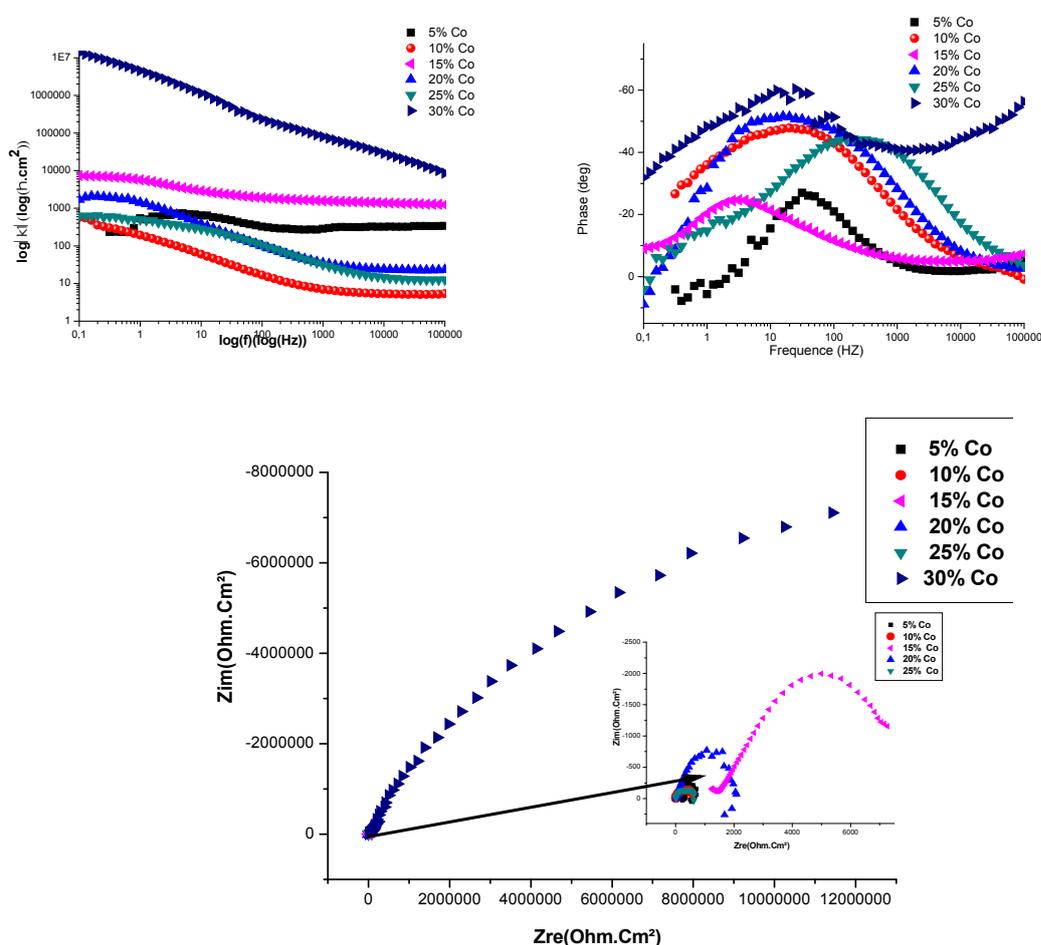


Figure IV.15. Diagramme d'impédance en coordonnées Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenus après 3h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.

VI.2.4. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 6h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl

La figure IV.16, montre les spectres d'impédance obtenus après 6 h d'immersion dans une solution contenant 3.5%NaCl. On observe que les spectres ne présentent qu'une seule constante de temps qui caractérise les propriétés de la couche barrière. Après cette durée d'immersion on remarque que le film passif formé sur l'alliage de 15%Co déclenche la dégradation.

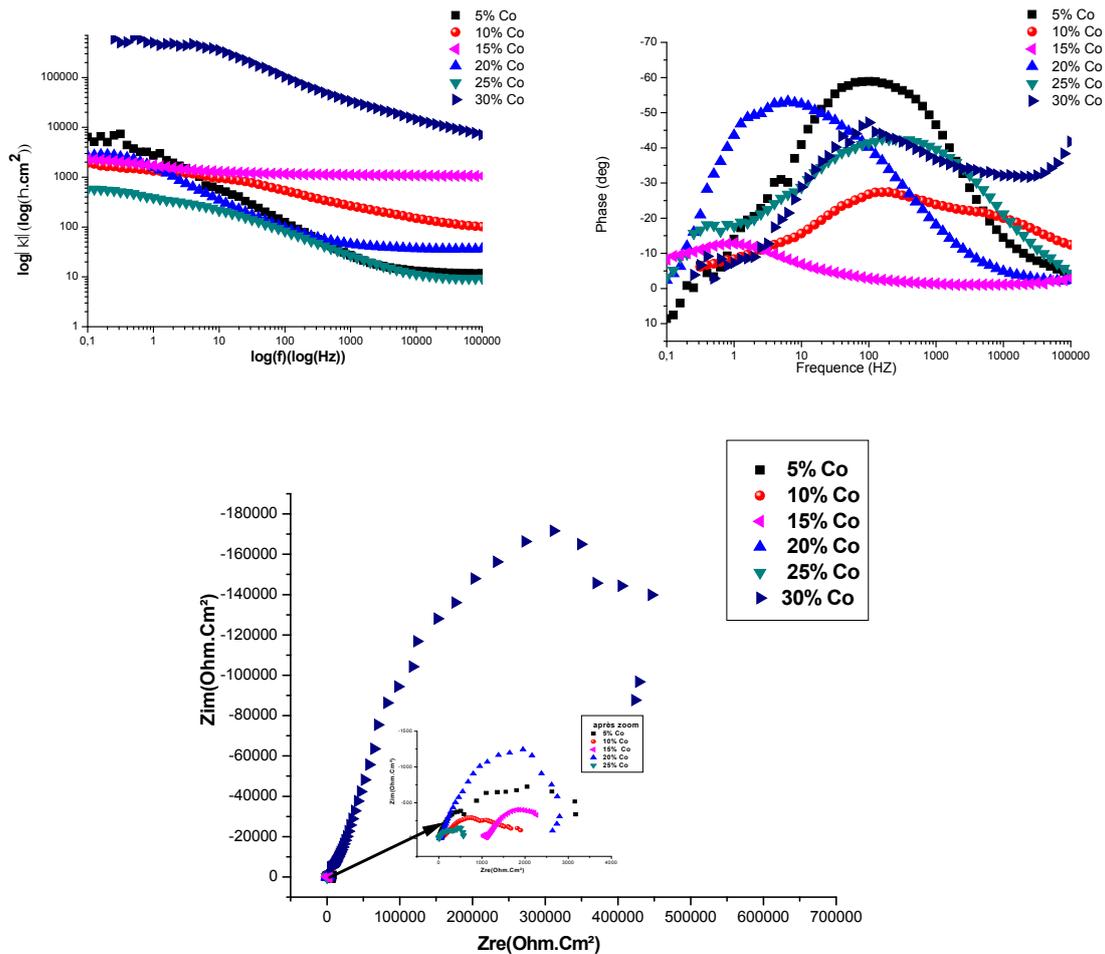


Figure .IV.16. Diagramme d'impédance en coordonnées Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenus après 6h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.

VI.2.5. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 12h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl

Les diagrammes d'impédance obtenus après une durée d'immersion de 12h sont présentés sur la figure IV.17., les spectres sont relativement similaires et présentent une seule boucle

capacitive pour les six alliages. À première vue, la réponse électrochimique pour l'alliage à 20%Co montre une formation d'un film oxyde qui fait augmenter la résistance de transfert de charge par rapport aux durées d'immersion précédentes pour cet alliage [119]. Les autres alliages, du côté module d'impédance, gardent presque les mêmes réponses que la durée précédente.

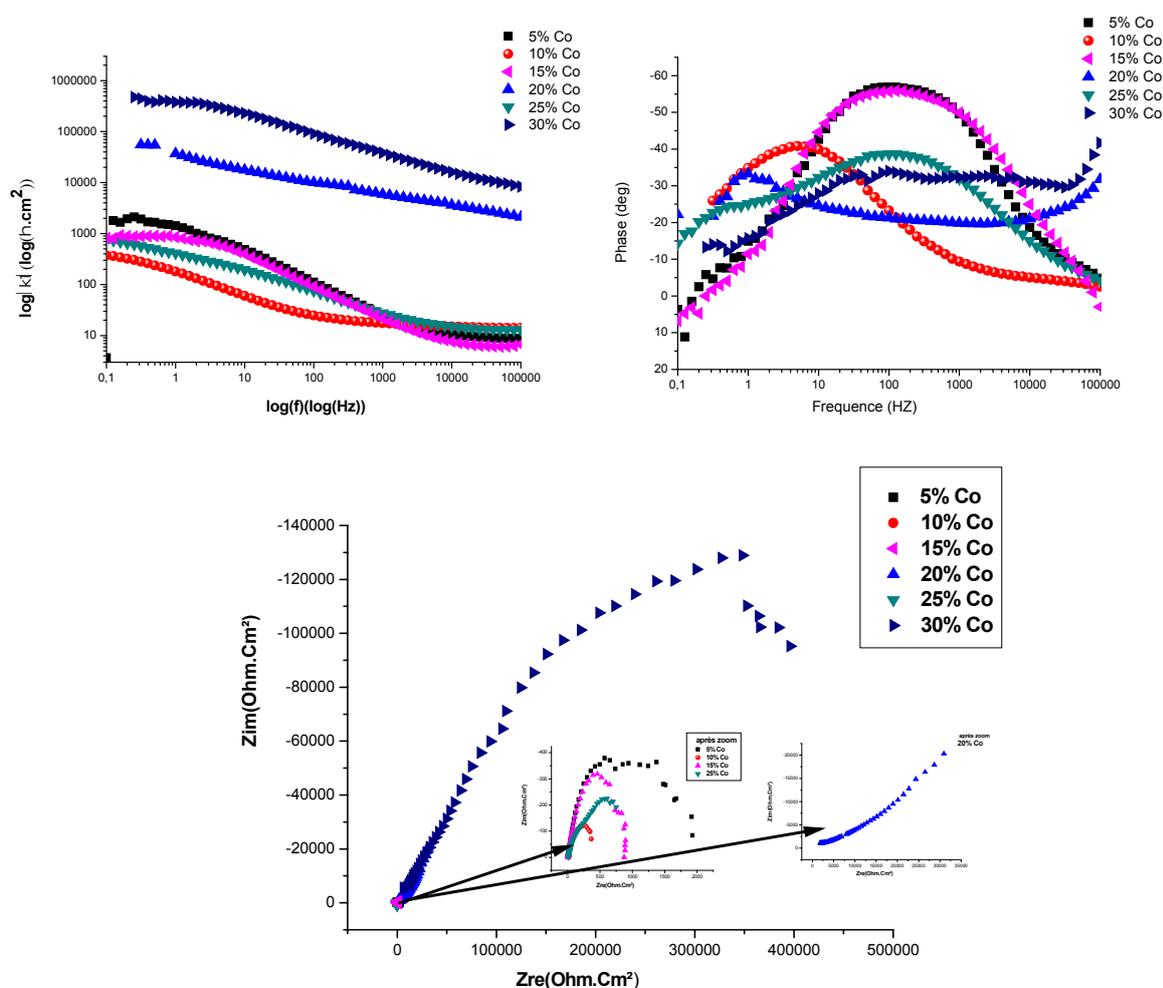


Figure .IV.17. Diagramme d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenus après 12h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl.

VI.2.6. Influence de la teneur en cobalt dans les six alliages du système (Al, Co, Ti) sur les diagrammes Bode et Nyquist après 24h d'immersion dans la solution 3.5%NaCl

La figure IV.18, montre les diagrammes d'impédance pour les six alliages obtenus après 24h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl. On observe que les alliages de 5%Co jusqu'à 25%Co présente une seule boucle capacitive. Mais, le diagramme d'impédance de l'alliage à

30%Co présente deux boucles. La première boucle, bien dessinée, est plus petite par rapport à la deuxième, elle correspond probablement à une boucle de transfert de charge pure. La boucle à basse fréquence est probablement attribuable à la relaxation d'un intermédiaire réactionnel représenté par une espèce complexée entre les cations aluminium et les anions chlorure, On peut donc dire que le film obtenu est plus résistant [85, 120].

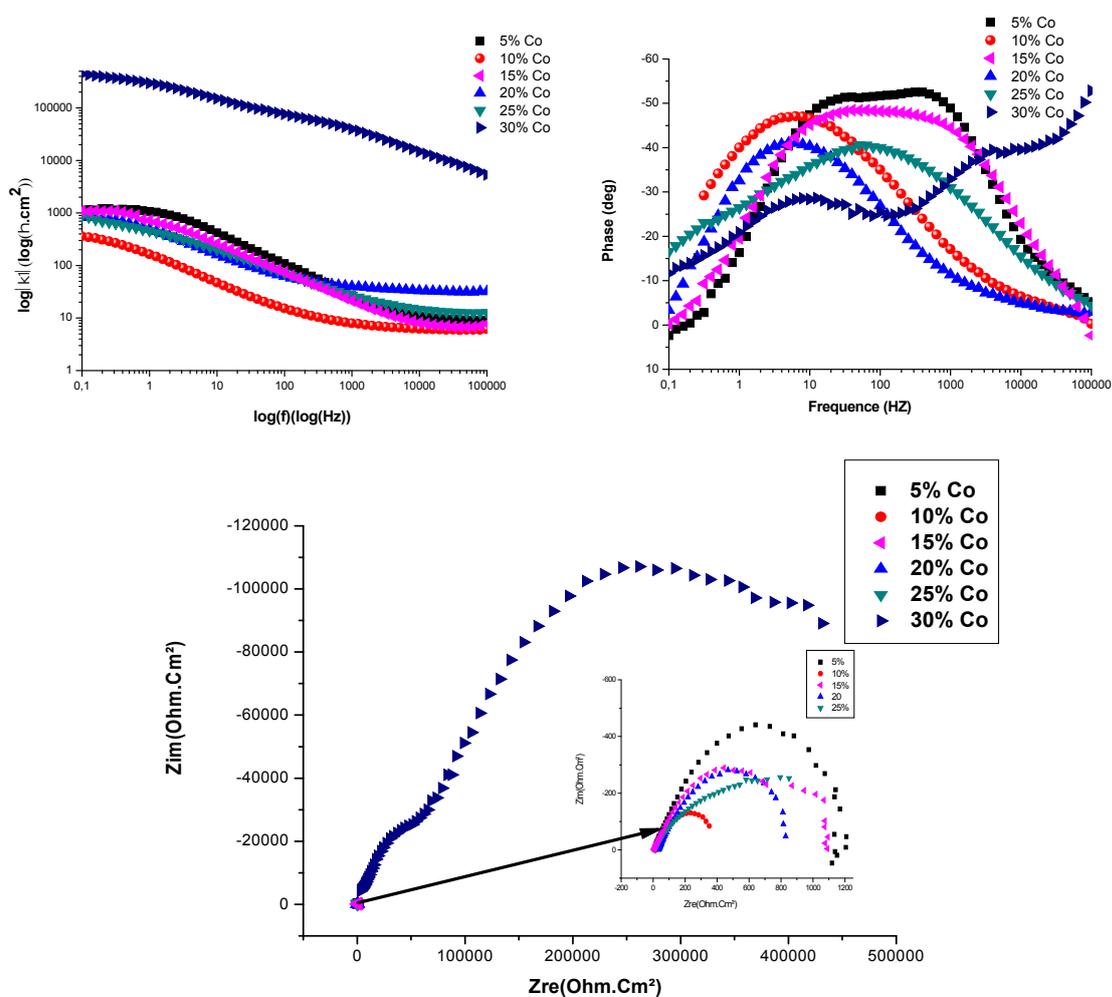


Figure .IV.18. Diagrammes d'impédance en coordonnée Bode et Nyquist de six alliages du système (Al, Co, Ti) obtenus après 24h d'immersion dans la solution de 3.5% NaCl.

VI.2.7. Exemples de résultat de simulation des courbes expérimentale d'impédance par Zview

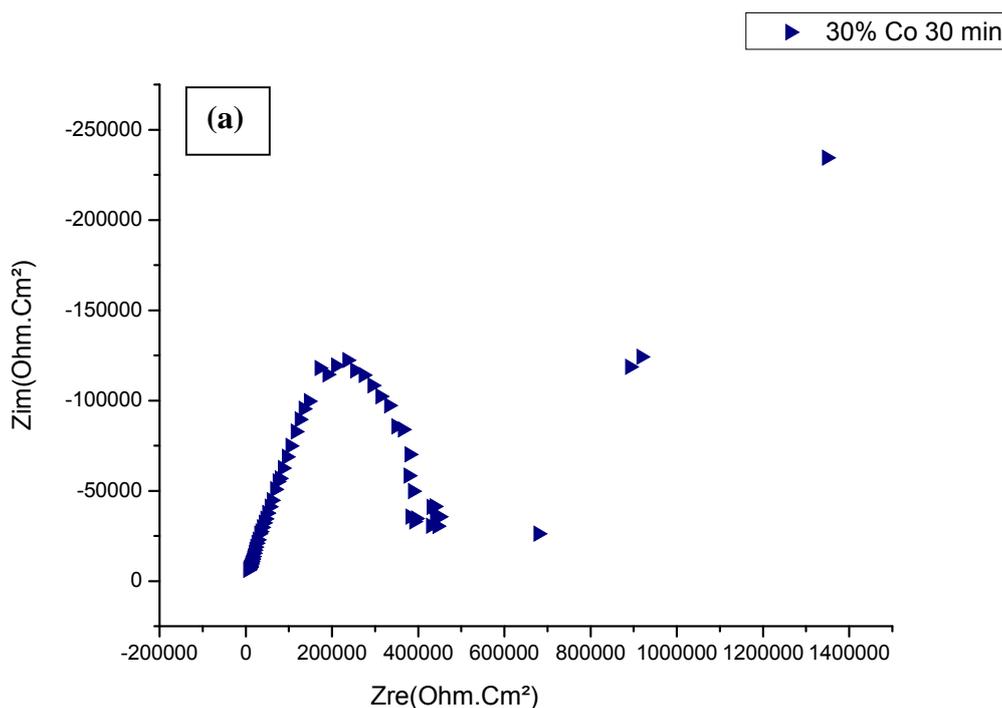
Le diagramme d'impédance de l'alliage de 30%Co après 30min d'immersion montre deux phénomènes : le premier est un phénomène capacitif et le second est un phénomène de diffusion des espèces actives de la solution. C'est-à-dire la réponse électrochimique de l'alliage

à 30%Co après 30min d'immersion présente deux phénomènes différents : la formation d'un film protecteur d'une part et les phénomènes de corrosion d'autre part (Figure IV.19.a.).

Le circuit électrique équivalent ($R_e + CPE / (R_t + ZW)$) a été utilisé pour modéliser la surface de l'électrode à 30%Co et de l'électrolyte (Figure IV.19.c.). La courbe en mode Nyquist est simulée à partir des données expérimentales (figure III.19.). Les valeurs de la résistance de la solution (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de la double couche (C_f) ont été calculées en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview. Les résultats sont représentés dans le tableau IV.3.

R_e ()	R_t ()	C_f (F)
1,761	1,461e6	10,12e-9

Tableau .IV.3. Résultats obtenus de R_e , R_t et C_f après une simulation du diagramme d'impédance expérimental de l'alliage Al-30%Co-2%Ti après 30 minutes d'immersion.



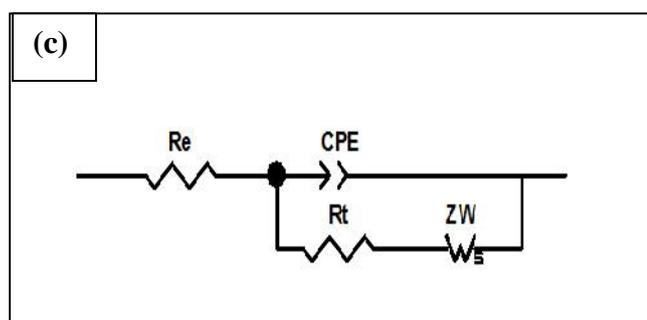
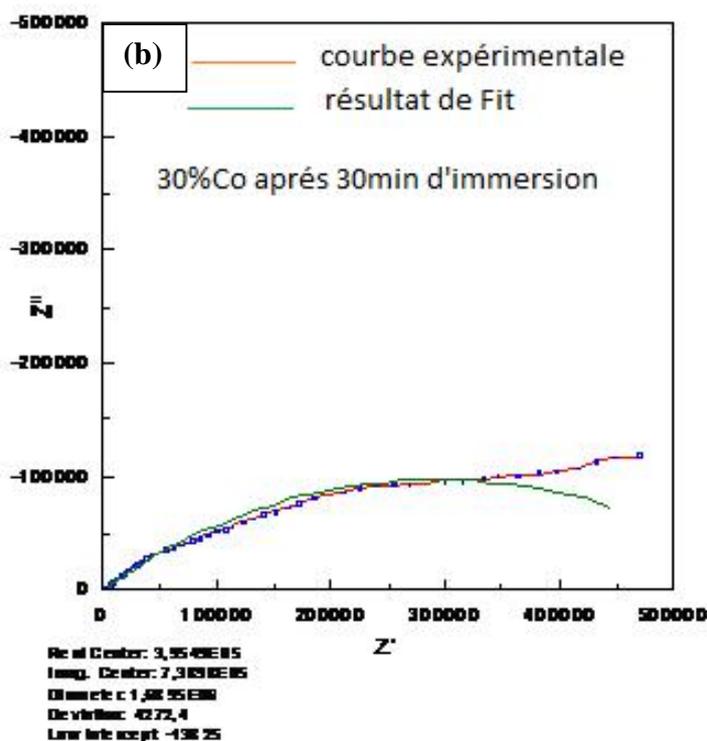


Figure .IV.19. Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour l'alliage Al-30%Co-2%Ti après 30 minutes d'immersion : (a) courbe expérimentale, (b) courbe avec ajustement en représentation de Nyquist, (c) Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte.

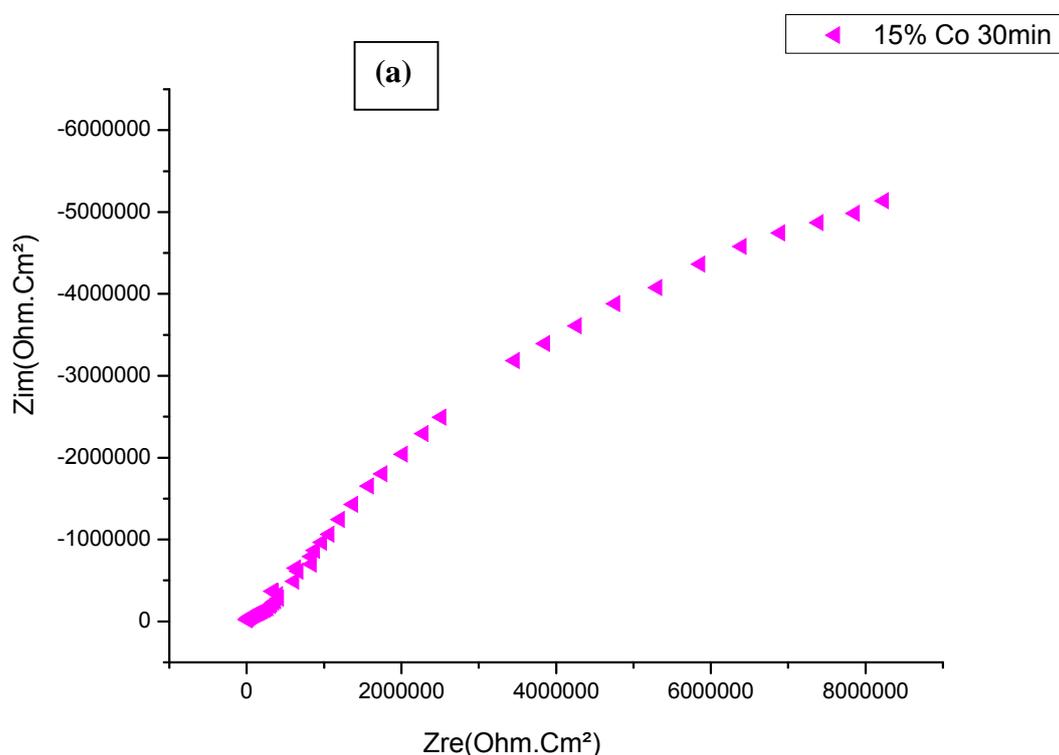
À titre de comparaison nous allons présenter une simulation de l'alliage Al-15%Co-2%Ti pour la même durée d'immersion que l'alliage Al-30%Co-2%Ti simulé auparavant (30min).

D'après la réponse d'impédance électrochimique de l'alliage à 15%Co, après 30min d'immersion, on remarque la présence d'une seule boucle capacitive (Figure IV.20.a.).

Le circuit électrique équivalent ($R_e + CPE/R_t$) a été utilisé pour modéliser la surface de l'électrode à 15%Co et de l'électrolyte (Figure IV.20.c.). Les valeurs de la résistance de la solution (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de la double couche concernant l'alliage à 15%Co après 30min d'immersion ont été calculées en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview. Les résultats sont représentés dans le tableau IV.4. On observe une augmentation de R_t et une diminution de C_f par rapport aux valeurs obtenues pour l'alliage à 30%Co pour la même durée d'immersion. Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'un produit protecteur qui sert à l'amélioration de la tenue à la corrosion à 15%Co.

R_e ()	R_t ()	C_f (F)
-14 789	56,66e6	0,541 5e-9

Tableau .IV.4. Résultats obtenus de R_e , R_t et C_f après une simulation du diagramme d'impédance expérimental de l'alliage Al-15%Co-2%Ti après 30 minutes d'immersion.



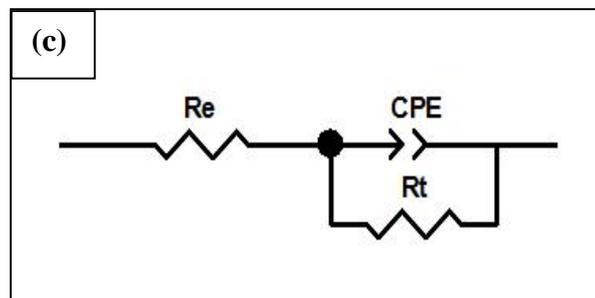
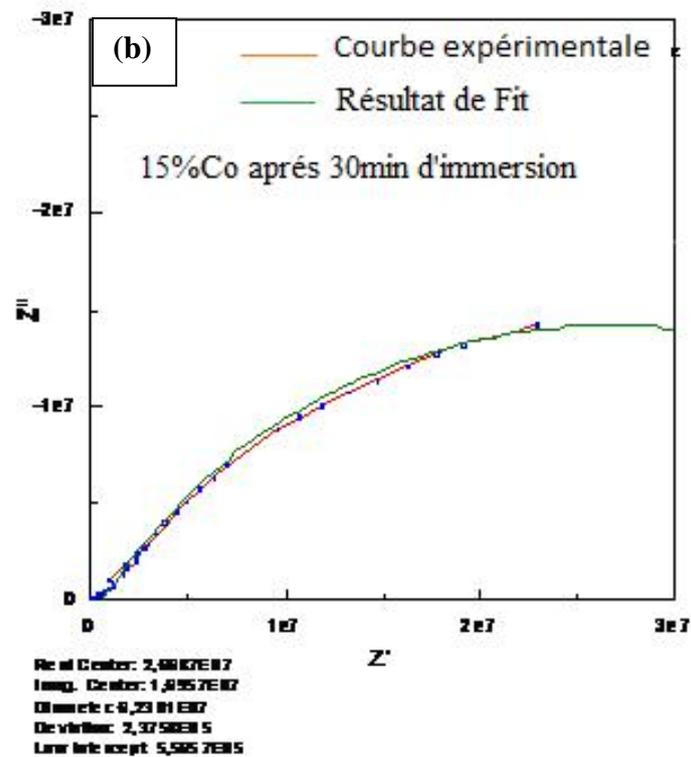


Figure .IV.20. Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour l'alliage Al-15%Co-2%Ti après 30 minute d'immersion : (a) courbe expérimentale, (b) courbe avec ajustement en représentation de Nyquist, (c) Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'ensemble des résultats issus des différentes caractérisations des six alliages du système (Al, Co, Ti), nous amènent aux conclusions suivantes :

- L'addition des éléments de transition comme le cobalt et le titane fait améliorer les caractéristiques microstructurales dues à l'apparition de nouvelles phases suite aux réactions entre Al et Co, et Al et Ti, la microanalyse par EDS a permis d'identifier différentes phases présentes dans l'alliage à l'instar de $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ et Al_3Ti .
- En outre, l'analyse structurale par diffraction des rayons -X (DRX), montre l'apparition d'une bosse semblable à celle des alliages amorphes entre 20 et 30° qui commence à apparaître à partir de 15% en masse de Cobalt et devient de plus en plus importante entre 20% et 30% Co. Cette bosse, selon la littérature, se forme souvent entre $8 \text{ at}\%$ et $17 \text{ at}\%$ pour les éléments de transition qui présentent un comportement électrochimique et mécanique intéressant. Une phase quasi cristalline décagonale, semblable à celle rencontrée dans les alliages binaires Al-Co et ternaires Al-Cu-Co, a également été mise en évidence dans les alliages Al- 20% Co- 2% Ti et Al- 25% Co- 2% Ti et qui commence à se former à partir de $20\% \text{ mCo}$. Nous avons également pu proposer une formule chimique pour cette phase quasi cristalline proche de la stœchiométrie Al_7CoTi .
- La variation de la micro dureté en fonction de la teneur en cobalt dans l'alliage brut indique un maximum situé entre 15% de Co et 25% de Co. Pour l'alliage traité thermiquement, on assiste presque à la même évolution de la micro dureté avec la teneur en cobalt, ce qui implique la favorisation du caractère fragile des alliages entre $15\% \text{ Co}$ et $25\% \text{ Co}$.
- Les résultats d'analyses du comportement électrochimique montrent une amélioration significative pour l'alliage contenant 15% Co, qui présente une excellente résistance à la corrosion en milieu salin à $3,5\% \text{ NaCl}$ à cause de la présence de la phase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Cette phase est considérée comme catalyseur d'hydrogénisation.

Conclusion générale

- Le diagramme d'impédance de l'alliage à 30%Co après 30min d'immersion, montre deux phénomènes : le premier est un phénomène capacitif et le second est un phénomène de diffusion des espèces actives de la solution. C'est-à-dire la réponse électrochimique de l'alliage à 30%Co après 30min d'immersion présente deux phénomènes différents : la formation d'un film protecteur d'une part et les phénomènes de corrosion d'autre part.

Références bibliographiques

- [1] **M. Palcut, P. Priputen, M. Kusy, J. Janovec**, «*Corrosion Behaviour of Al-29at.%Co Alloy in Aqueous NaCl*», Journal of Corrosion Science, Vol: 75, P: 461–466 , 2013.
- [2] **R. Develay**, «*Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques* », vol : M440, P : 2-26, 1992.
- [3] **Grégory BOISIER**, «*Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées* », Thèse de doctorat de l'université de Toulouse-France, 19 Septembre 2008.
- [4] **Louiza BENDJEDDOU**, «*caractérisation microstructurale et cristallographique des alliages Al-Fe-Ti élaborés par fusion HF* », Thèse de doctorat de l'université de Badji Mokhtar-Annaba Algérie, année 2011/2012.
- [5] **Dalel FAR**, «*Etude du durcissement structural de l'alliage Al-4,6 %Cu-1 %Mg-0,7 %Si (% mass)* », mémoire d'université Mentouri-Constantine Algérie, le 03/05/ 2012.
- [6] **Suhr. j.**, «*Un alliage d'aluminium-magnésium-silicium*», l'Almelec , Revue de l'Aluminium, N° : 16, avril 1927.
- [7] **H. Mazille, G. Beranger**, «*Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes* ». Paris : Lavoisier, P : 405. ISBN 2-7462-0466-5, 2002.
- [8] **J. E. Hatch**, Aluminum: «*Properties and Physical Metallurgy*», Ohio: Metals Park, P: 319, 1984.
- [9] **L. Guillet**, «*La constitution des alliages [The constitution of alloys]*», Journal of Le Génie Civil, P :41-169,vol:72, 1902.
- [10] **L. Guillet**, «*Contributions à l'étude des alliages d'aluminium [Contribution to the study of Al alloys]* ». Bull Soc D'Encour Ind Natl, Vol: 104, P: 221-73,1902.
- [11] **P. Priputen, M. Kusý, M. Drienovský, D. Janičkovi, R. Čička, I. Černičková, J. Janovec**, «*Experimental reinvestigation of Al-Co phase diagram in vicinity of Al₁₃Co₄ family of phases*», Journal of Alloys and Compounds, Vol: 647, P:486-497, 2015.
- [12] **F. Stein, C. He, N. Dupin**, «*Melting behaviour and homogeneity range of B2 CoAl and updated thermodynamic description of the Al-Co system* », Journal of Intermetallics, Vol: 39, P: 58-68,2013.
- [13] **W. Köster**, «*System Eisen-Kobalt-Aluminium [The system Fe-Co-Al]* », Arch Eisenhüttenwes, Vol: 7, P: 263, 1933.
- [14] **B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freiburg**, «*The constitution of aluminum-cobalt alloys between Al₅Co₂ and Al₉Co₂*», Journal of Alloy. Compd., Vol: 233, 279-287, 1996.

Références bibliographiques

- [15] **T. G. decke, M. Ellner**, «Phase equilibria in the aluminium-rich portion of the binary system Co-Al and in the cobalt/aluminium-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al», Journal of Z. Met., Vol:87, P:854-864, 1996.
- [16] **F. Fleischer, T. Weber, D.Y. Jung, W. Steurer**, « -Al₁₃Co₄, a new quasicrystal approximant », Journal of Alloy. Compd., Vol: 500, P: 153-160, 2010.
- [17] **L.A. Panteleimonov, E.B. Badtiev, L.V. Aleshina**, «A study of alloys in the aluminium-cobalt system», Moscow Univ Chem Bull, Vol: 2, P: 29-91, 1974.
- [18] **T. G. decke, M. Scheffer, R. Lück, S. Ritsch, C. Beeli**, «Isothermal sections of phase equilibria in the Al-AlCo-AlNi system», Journal of Z. Met., Vol: 89, P:687-698, 2015.
- [19] **K.W. Richter, D.T. Guti_errez**, «Phase equilibria in the system Al-Co-Si », Journal of Intermetallics, Vol: 13, P: 848-856, 2005.
- [20] **B. Huber, A. Kodentsov, K.W. Richter**, «The Al-Co-Si phase diagram», Journal of Intermetallics, Vol: 19, P: 307-320, 2011.
- [21] **B. Grushko, W. Kowalski, M. Surowiec**, «On the constitution of the Al-Co-Fe alloy system», Journal of Alloy. Compd., Vol: 491, P: 15-77, 2010.
- [22] **M. Yurechko, B. Grushko, T.Y. Velikanova, K. Urban**, «A comparative study of the Al-Co-Pd and Al-Co-Ni alloy systems», Journal of Alloy. Compd. Vol: 367, P: 20-24, 2004.
- [23] **V. Raghavan**, «Al-Co-Ti (Aluminum-Cobalt-Titanium) », Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol: 26, No. 2, P:175-177, 2005.
- [24] **Sebastián Alarcón Villaseca**, « Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt : structures atomique et électronique, stabilité et adsorption », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine -France, 31 octobre 2011.
- [25] **Marian Krajci, Jurgen Hafner**, «Complex intermetallic compounds as selective hydrogenation catalysts –A case study for the (100) surface of Al₁₃Co₄», Journal of Catalysis, Vol: 278, P: 200–207, 2011.
- [26] **A.J. McAlister**, «The Al-Co (Aluminum-Cobalt) System», retired National Institute of Standards and Technology, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol: 10, No: 6, 1989.
- [27] **V. Raghavan**, «Al-Co-Ni (Aluminum-Cobalt-Nickel) », Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol: 27, P:372-380, 2006.
- [28] **R. Novakovic, D. Giuranno, E. Ricci, A. Tutsi, R. Wunderlich, H.-J. Fecht, I. Egry**, «Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys », Journal of Applied Surface Science, Vol: 258, P: 3269– 3275, 2012.
- [29] **V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova**, «The Al-B-Nb-Ti system. III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti», Journal of Alloys Compd, Vol: 465, P: 64-77, 2008.

Références bibliographiques

- [30] **Julius C. Schuster, Martin Palm**, «*Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram* », Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol: 27 No: 3, P: 255-277, 2006.
- [31] **Salim Boulkhessaim**, « *Caractérisation microstructurale des alliages Al-Ti* », mémoire de magister de l'université de Badji Mokhtar-Annaba Algérie, 2008.
- [32] **Mélanie Lamirand**, « *Influence de l'oxygène, de l'azote et du carbone sur la microstructure et la ductilité des alliages TiAl* », Thèse de doctorat de l'université Paris XII-Val de marne-France, soutenue le 13 janvier 2004.
- [33] **J. C. Gachon and J. Hertz**, «*Enthalpies of formation of binary phases In the systems FeTi, FeZr, CoTi, CoZr, NiTi, and NiZr, by direct reaction Calorimetry*», Journal of CALPHAD, Vol: 7, No: 1, P: 1-12, 1983.
- [34] **G.J. Zhou, J.G. Tang, Y. Zhou, W.K. An, An.H. Cai**, «*Phase equilibria in the Co-Ti-V system at 873 K* », Journal of Alloys and Compounds, Vol: 602, P: 49-52, 2014.
- [35] **N. Mattern n, M.Zinkevich, J.H.Han, W.Löser**, «*Experimental and thermodynamic assessment of the Co-Gd-Ti system*», Journal of CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagramsand Thermochemistry, Vol: 54, P:144-157, 2016.
- [36] **S. Vitta, A. L. Greer, R. E. Somekh**, «*Rapid solidification of cobalt-titanium alloys induced by nanosecond laser pulses* », J. Materials Science and Engineering, P: 243-248, 1994.
- [37] **K. Ishikawa, Y. Himuro, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Aoki, and K. Ishida**, «*Phase Equilibria in the Co-Ti Portion of the Co-Al-Ti Ternary System*», Journal of Phase Equilibria, Vol: 22, No: 3, 2001.
- [38] **A. Belov Nikolay, G. Eskin Dmitry, A. Aksenov Andrey**, « *Chapter 9 - Alloys with Transition* », J. Metals Multicomponent Phase Diagrams, P: 287-340, 2005.
- [39] **Kazuhiro Ishikawa, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida**, «*Aluminium – Cobalt – Titanium* », Landolt-Börnstein New Series IV/11A1.
- [40] **Markiv, V.Ya.**, «*Phase Equilibrium in the Ti-Co-Al System*», Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., Vol: 1, P: 156-158, 1966.
- [41] **Markiv, V.Ya., Teslyuk, M.Y.**, «*Crystal Structure of Ternary Compounds TiCo₂Al, MgNi₂Zn, TiNi₂Zn and TiCu₂Zn* », J.Crys. Structure, Vol: 12, P: 1607-1609, 1962.
- [42] **Gladyshevskij, E.I. Markiv, V. Ya., Kuz'ma, B. Yu, E.E. Cherkashin**, «*Crystal Structure of Some Ternary Intermetallic Compounds of Titanium*», Titan. Splavy. Izv. Akad. Nauk SSSR, Moskva, Vol: 10, P: 71-73, 1963.
- [43] **G. Hofer, H.H. Stadelmaier**, «*Cobalt-, Nickel- and Copper-Phases of the Ternary MnCu₂Al Type*», Monatsh. Chem., Vol: 98, P: 408-411, 1967.

Références bibliographiques

- [44] **Markiv, V.Ya., Burnashova, V.V.**, «*New Ternary Compounds in the (Sc, Ti, Zr, Hf)-(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)-(Al, Ga) Systems*», Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, A, Vol: 5, P: 463-464, 1969.
- [45] **A. Seibold**, «*Determination of ternary and quaternary systems of titanium for the development of technical applicable casting alloys*», Thesis, Univ.Erlangen-Nürnberg, 1979.
- [46] **E. E.Schmid**, «*Aluminium-Cobalt-Titanium*», MSIT Ternary Evaluation Program, in MSIT Workplace, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart; Document ID: 10.10909.1.20, 199.
- [47] **T. Tsujimoto, M.Adachi**, “*The Titanium-Rich Region of the Ternary Ti-Al-Co System*”, Trans. Nat. Res. Inst. Met. (Jpn.), Vol: 14, P: 178-188, 1972.
- [48] **T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak**, «*Binary alloy phase diagrams*», 2nd ed, Editors. ASM International, Materials Park, décembre 1990.
- [49] **I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, and K. Ishida**, «*Phase equilibria in the Ti-Al binary system*», Journal of Acta Materialia, vol. 48, P: 3113-23, Issue:12, 2000.
- [50] **W. H. Rothery, R. E. Samalmon, C. W. Haworth**, «*the structure of metals and alloys*», Metals Soc 5th edition, 1969.
- [51] **Pascale Launois**, «*Etude de différentes formes d'ordre et de désordre* », habilitation a diriger les recherches, Université de Paris Sud-France, Soutenue le 15 novembre 1999.
- [52] **Zehira Belamri**, «*Etude des transformations ordre-désordre dans les alliages à base de fer par différentes techniques expérimentales* », Thèse de doctorat de l'université Constantine 1- Constantine Algérie, Soutenue le 20 /03 /2013.
- [53] **A. Raskin**, «*Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques* », Support de Cours, Date de création du document 2009-2010.
- [54] **Mounira Boufenghour**, «*Etude des transformations et des propriétés des alliages Fe-Al*», Thèse de doctorat de l'université de Mentouri- Constantine Algérie, Soutenue le 25 /06/2005.
- [55] **Y. Adda, J.M.Dupony et J Philibert, Y. Quere**, «*Alliage et défauts*», Elément de Métallurgie Physique tome 3, INSTN CEN, 1977.
- [56] **Limin Wang, Liqun Ma, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue**, «*Amorphous forming ability and mechanical properties of rapidly solidified Al-Zr-LTM (LTM= Fe, Co, Ni and Cu) alloys*», Journal of Materials Letters, Vol: 52, P: 47-52, 2002.
- [57] **Fabrizio Micari, Gianluca Buffa, S. Pellegrino, Livan Fratini**, «*Friction Stir Welding as an effective alternative technique for light structural alloys mixed joints*», 11th International Conference on Technology of Plasticity, Nagoya, Japan, ICTP 2014, 19-24 October 2014.

Références bibliographiques

- [58] **C.L. Yeh, C.C. Yeh**, «*Preparation of CoTi intermetallics by self-propagating combustion synthesis*», Journal of Alloys and Compounds, Vol: 396, P: 228–232, 2005.
- [59] **A. Inoue, H.M. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto**, «*Synthesis and high mechanical strength of Al-based alloys consisting mainly of nanogranular amorphous particles*», Journal of Materials Science and Engineering, P: 4 01-406, 1996.
- [60] **U. Schmidt, C. Eisenschmidt, T. Vieweger, C.Y. Zahra, A.-M. Zahra**, «*Crystallization of amorphous AlDy- and AlDyCo-alloys*», Journal of Non-Crystalline Solids, Vol: 271, P: 29-44, 2000.
- [61] **H.M. Kimura, K. Sasamori, T. Negishia nd A. Inoue**, «*Formation of nanogranular amorphous phase in rapidly solidified Al-Tl-M (M=V, Fe, Co or Ni) alloys and their mechanical strength*», Journal of Nano Structured Materials, Vol: 8, No: 7, P: 833-844, 1997.
- [62] **L. Bendjeddou, M.Y. Debili, A. Fekrache, S. Boulkheissaim**, «*Structure and phase transformation in HF melted Al-Fe-Ti alloys*», Physics procedia, Vol: 2, P: 1113-1118. 2009.
- [63] **N. Durlu and O. T. Inal**, «*Phase relations in TiAl₂-based ternary titanium aluminides of iron or nickel* », Journal of Materials Science and Engineering, P: 67-75, 1992.
- [64] **Elena Lumini a DIN – TIRBU**, «*Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage* », Thèse de doctorat de l'université de Pitesti-Roumanie, le 26 novembre 2005.
- [65] **D. Landolt**, «*Traité des Matériaux, Corrosion et chimie de surface des métaux* », Lausanne : Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Vol : 12, P : 564, 1993.
- [66] **Klodian Xhanari, Matjaz Finsgar**, «*Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions*», Arabian Journal of Chemistry, 2016.
- [67] **C. Vargel**, «*Corrosion de l'aluminium* », Paris : Dunod, P : 501, 1999.
- [68] **Daniel Mareci, Ionel Marcel Popa, Gina Ungureanu, Delia Aelenei, Julia Claudia Mirza Rosca**, «*Réponse électrochimique de l'aluminium en contact avec la bière* », Journal of Scientific study & Research, Vol: 4, 2006.
- [69] **M.C. Reboul, P. Meyer**, «*Intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys*», Journal de Physique, Colloque C3, Vol: 48, P: 881-888, N°:9, 1987.
- [70] **J.L. CROLET**, «*Métaux et alliages passivables - Règles de choix et emplois types* », Techniques de l'Ingénieur (traité Matériaux métalliques), Vol : M 153, P : 2–12, 1994.
- [71] **A. Picot**, conference ADNO, Paris, 2007.
- [72] **M. D. Benedetto**, «*Les métaux Lourds* », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossiers SAM, 1997.

Références bibliographiques

- [73] **Tambi Ramdé, Lucien Bonou, Boubié Guel, Jean Boukari Legma**, « *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium recyclés pour la confection de marmites* », Journal of Soc. Ouest-Afr. Chim, Vol: 026, P: 113-121, 2008.
- [74] **R. Aveyard, D.A. Haydon**, « *An introduction to the principles of surface chemistry* », Great Britain: University Printing House, Cambridge, P: 232, 1973.
- [75] **B. Tremillon**, « *Electrochimie analytique et réactions en solution* », tome 2. Paris : Masson, P: 611, 1993.
- [76] **Axel Richard**, « *Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium* », Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, Soutenue le 22 novembre 2012.
- [77] **Marie Amélie PETIT FÉREY**, « *élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A=La, Mg ; B=Ni ET x=3 À 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur NI-MH* » Thèse de doctorat de l'université de Paris XII-VAL de Marne-France, Soutenue le 30 Janvier 2008.
- [78] **Tien Khoa LE**, « *Effet de la fluoration sur la réactivité de TiO₂ : applications photocatalytiques* », Thèse co-tutelle entre l'université de Pau et des pays de l'Adour et l'université des sciences à Ho Chi Minh ville, 2012.
- [79] **R. Sriharitha, B.S. Murty, Ravi S. Kottada**, « *Phase formation in mechanically alloyed Al_xCoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5 mol) high entropy alloys* », Journal of Intermetallics, Vol: 32, P: 119-126, 2013.
- [80] **C. Rochaix**, « *Electrochimie, Thermodynamique, cinétique* », Nathan, paris, 1996.
- [81] **C. Vargel**, « *Corrosion de l'aluminium* », Parie : Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.
- [82] **C. Gabrielli**, « *Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances* », Techniques d'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, Vol : PE 2210, P : 1-21, 2002.
- [83] **M. Azghandi, A. Davoodi, G. Farzi, A. Kosari**, « *Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions* », Journal of Corros. Sci. Vol : 64, P : 44-54, 2012.
- [84] **Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti**, « *Use of the impedance measurments for determination of the instant rate of metal corrosion* », Journal of Applied Electrochemistry, Vol: 2, P: 71-79, 1972.
- [85] **Marie Gabard**, « *Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide* », Thèse de doctorat de l'université de Grenoble-France, Soutenue le 17 Décembre 2013.
- [86] **H. Takenouti**, « *Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques* », Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, P : 123-145, ISBN 2-88074-543-8, 2004.

Références bibliographiques

- [87] **Nicolas Vanderesse**, « *Morphologie et déformation à chaud de microstructures lamellaires dans les alliages de zirconium et de titane* », Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne-France, Soutenue le 13 juin 2008.
- [88] **Salim Boulkhessaim**, « *Propriétés de Microstructure et Toxicologie des Alliages Aluminium-Titane* », Thèse de doctorat de Badji Mokhtar-Annaba, Soutenue le 07 juillet 2013.
- [89] **Ana-Maria Adam**, « *Dendrite refinement of Al_9Co_2 compound by a continuous increase of the cooling rate during solidification* », U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol: 74, Iss: 2, 2012.
- [90] **P. Priputen , M. Kusý , M. Drienovský , D. Janickovic, R. Cicka , I. Cerni_ckov_a , J. Janovec**, « *Experimental reinvestigation of Al–Co phase diagram in vicinity of $Al_{13}Co_4$ family of phases*», Journal of Alloys and Compounds, Vol: 647, P: 486-497, 2015.
- [91] **A.G.C. Gwyer**, « *À propos des alleges d'aluminium cuivre fer, fer, nickel, cobalt, plomb et cadmium [Über die legierungen des aluminium kup fer, eisen, nickel, kobalt, blei und cadmium]* », Journal of Z. Anorg. Chem. Vol: 57, P: 113-153, 1908.
- [92] **H. Boularas, M.Y. Debili**, « *Phase transformation in Al-Cu-Fe alloys produced by induction fusion*» International Journal of Microstructure and Materials Properties (IJMMP), Vol: 8, P: 4-5, 2013.
- [93] **A. Jamshidi, R. Jamshidi. Rodbari, L.Nascimento, E. P. Hernández, C.B.M. Barbosa**, « *Formation of Phase Icosahedral and Decagonal Quasicrystalline Alloys $Al_{62}2Cu_{25}$, $3Fe_{12}$, $5/Al_{65}Ni_{15}Co_{20}$ Influence on The Oxidation*», 2016. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol: 26, No.1, P: 9-16, 2016.
- [94] **X. Z. Li and K. Hiraga**, « *High-resolution electron microscopy of the $-Al_3Co$, a monoclinic approximant of the Al–Co decagonal quasicrystal*», Journal of Alloys Compd., Vol : 269, P : L13-L16, 1998.
- [95] **X.C.Tong** , « *Fabrication of in situ TiC reinforced aluminum matrix composites Part I: Microstructural characterization*», Journal of materials science, Vol: 33, P: 5365-5374, Issue 22, 1998.
- [96] **B. C. Muddle, J. Nie** , « *Aluminum-titanium alloy*», US5547633A patent, priority 1992.
- [97] **Mohamed Yacine Debili, Nacira Sassane, Nouredine Boukhris**, « *Structure and corrosion behavior of Al-Co-Ti alloysystem*», Journal of Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol: 64 Issue: 4, P: 443-451, 2017.
- [98] **I. B rner, J. Echart**, « *Phase formation and properties of mechanically alloyed amorphous $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$* », Journal of scripta materialia, Vol: 45, P: 237-244, 2001.
- [99] **I. Yamauchia , M. Ohmoria, I. Ohnaka**, « *Rapid solidification and mechanical alloying of Al–Co–Cu ternary alloys for chemical leaching*», Journal of Alloys and Compounds, Vol: 299, P: 276–282, 2000.

Références bibliographiques

- [100] **D. V. Louzguine-Luzgin**, «*Aluminum-base amorphous and nanocrystalline materials*», Journal of Metal Science and Heat Treatment, Vol: 53, P: 9 – 10, January 2012.
- [101] **P. Henits a, Á. Révész, L.K. Varga, Zs. Kovács**, «*The evolution of the microstructure in amorphous $Al_{85}Ce_8Ni_5Co_2$ alloy during heat treatment and severe plastic deformation: A comparative study*», Journal of Intermetallics, Vol:19, P: 267-275, 2011.
- [102] **V. Sidorov et al.**, «*Magnetic properties and crystallization behavior of Al–Co–Ce (Dy) amorphous ribbons*», Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol: 395, P: 324–328, 2015.
- [103] **U. Schmidt, C. Eisenschmidt, T. Vieweger, C.Y. Zahra, A.-M. Zahra**, «*Crystallization of amorphous AlDy- and AlDyCo-alloys*», Journal of Non-Crystalline Solids, Vol: 271, P: 29-44, 2000.
- [104] **Sheng Guo a, Qiang Hu b, Chun Ng c, C.T. Liu**, «*More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase*», Journal of Intermetallics, Vol: 41, P: 96-103, 2013.
- [105] **Yuhang Hou, Yunping Li b, Chen Zhang, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba**, «*Effects of cold working on corrosion resistance of Co-modified Ni–16Cr–15Mo alloy in hydrofluoric acid solution*», Journal of Corrosion Science, Vol: 89, P: 258–267, 2014.
- [106] **Elena Lumini DIN - TIRBU**, «*Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de Chauffage* », thèse de doctorat de l'université se Pitesti-Romanie, soutenue le 26 Novembre 2005.
- [107] **L. Bazzi, S. Kertit, M. Hamdani**, «*Effet de l'addition d'ions chromates sur le comportement à la corrosion d'un alliage d'aluminium 6063 en milieu neutre, pollué par les ions cuivriques* », Journal of Chim Phys, Vol : 94, P : 93-104, 1997.
- [108] **N.R. Tailleart, R. Huang, T. Aburada, D.J. Horton, J.R. Scully**, «*Effect of thermally induced relaxation on passivity and corrosion of an amorphous Al–Co–Ce alloy*», Journal of Corrosion Science, Vol: 59, P: 238–248, 2012.
- [109] **Marian Palcut, Pavol Priputen, Kristian Salgo, Jozef Janovec**, «*Phase constitution and corrosion resistance of Al-Co alloys*», Journal of Materials Chemistry and Physics, Vol: 166, P: 95-104, 2015.
- [110] **Nicoleta RADUTOIU**, «*influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion a l'échelle locale de l'alliage d'aluminium en AW 2024* », thèse de doctorat de l'université de Toulouse- France, soutenue le 3 juillet 2013.
- [111] **A. Lekatou, A.K. Sfikas, A.E. Karantzalis, D. Sioulas**, «*Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys*», Journal of Corrosion Science, Vol: 63, P: 193–209, 2012.
- [112] **Yunping Li, Xiuru Fan, Ning Tang, Huakang Bian, Yuhang Hou, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chib**, «*Effects of partially substituting cobalt for nickel on the corrosion*

Références bibliographiques

resistance of a Ni–16Cr–15Mo alloy to aqueous hydrofluoric acid », Journal of Corrosion Science, Vol: 78, P: 101–110, 2014.

[113] **Lise Lavigne**, « *évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide* », mémoire de la maîtrise en ressources et systèmes de l'université du Québec à Chicoutimi, Juin 1991.

[114] **Qiong Jiang, Qiang Miao, Wen-ping Liang, Feng Ying, Fei Tong, Yi Xu, Bei-lei Ren, Zheng-jun Yao, Ping-ze Zhang**, «*Corrosion behavior of arc sprayed Al–Zn–Si–RE coatings on mild steel in 3.5 wt% NaCl solution*», Journal of Electrochimica Acta, Vol: 115, P: 644– 656, 2014.

[115] **Mounim Librini**, « *Synthèse et étude physicochimique de nouveaux Thiadiazoles inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide* » thèse de doctorat de l'université des sciences technologiques Lille-France, soutenue le Novembre 2005.

[116] **Sylvain Amand**, « *Etude par spectroscopies d'impédance électrochimique globale et locale d'une monocouche hybride organique-inorganique respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024* », thèse de doctorat de l'université Toulouse-France, soutenue le mardi 17 avril 2012.

[117] **I.B. Singh, D.P. Mandal, M. Singh, S. Das**, «*Influence of SiC particles addition on the corrosion behavior of 2014 Al–Cu alloy in 3.5% NaCl solution*», Journal of Corrosion Science, Vol:51, P: 234–241, 2009.

[118] **Wolfgang José Prieto Yespica**, « *Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium* », thèse de doctorat de l'université Toulouse-France, soutenue le jeudi 5 juillet 2012.

[119] **K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua1, R. Kherrat**, « *Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement* », Revue des Energies Renouvelables Vol. 11 N°3, 357 – 362, (2008).

[120] **Jean-Baptiste Jorcin**, « *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu* », thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse-France, soutenue le 14 mars 2007.