

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE DES SOLIDES LM2S

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

EN PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE DES MATERIAUX ET NANOSTRUCTURES

**Étude microstructurale des alliages Aluminium-Niobium
obtenus par Fusion à haute fréquence**

Présentée par : M^{elle} LAYACHI Fahima

Directeur de Thèse : DEBILI Mohamed Yacine Professeur UBM Annaba

Devant le Jury :

Président : SAKER Abdelhamid Professeur UBM Annaba

Examineurs : MEDDOUR Athmane Professeur U Guelma

BENSAHA Rabah Professeur U Constantine1

2022

Remerciements

Je remercie en premier, Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances.

Ce travail a été réalisé au laboratoire LM2S, dirigé par Madame le professeur Safia ALLEG, que je remercie pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

*Je tiens à remercier très sincèrement monsieur le professeur **Debili Mohamed Yacine** du département de physique de l'université Badji-Mokhtar à Annaba (UBMA), 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 Monsieur le professeur **SAKER Abdelhamid**, professeur au département de physique de l'université Badji-Mokhtar à Annaba (UBMA), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie Monsieur également Monsieur le professeur **MEDDOUR Athmane**, professeur au département de physique de l'université de Guelma, d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner ce travail.*

*Je remercie Monsieur le professeur **BENSAHA Rabah**, professeur au département de physique de l'université Constantine1, d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner ce travail.*

*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 **BOURBIA Amel**, **BEDBOUDI Hayette** et **SASSANE Nassira**, **FAKIH Oussama**, **BOUTABA Ali** et **KHAMACI Fouad** ingénieur au laboratoire LM2S 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.*

Je tiens à remercier également les membres de l'équipe de l'école Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie ENSMM-Annaba, de m'avoir reçue dans leur laboratoire pour la réalisation des essais MEB, Microdureté et Microscope Optique.

Je tiens à remercier également les membres de l'équipe de recherche, l'équipe administrative du département de physique ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Dédicace

A mes chers parents

A ma sœur

A mes frères

A tous mes amis(es)

Layachi Fatima

ملخص

هذه الاطروحة تهتم بدراسة تأثير النيوبيوم على البنية المجهرية وتآكل السبائك ذات التركيبات الثنائية المختلفة Nb-X wt. % Al (X: 10 ، 20 ، 25 ، 30 ، 40 و 50 wt. %) وسبائك ثلاثية: X wt. % Nb-2 wt. % Al-40 wt. % B (Si ، Ti ، معد بواسطة الانصهار الكهرومغناطيسي عالي التردد و التبريد في درجة حرارة المحيط بسرعة. تم إجراء توصيف البنية المجهرية بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)، المشاهدات البصرية، التحليل الحرارية (DSC)، اختبارات الصلابة (Vickers)، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM). تم إجراء الاختبارات الكهروكيميائية في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3.5% بالوزن، عن طريق منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال والتحليل الطيفي للمقاومة (EIS) على كل من السبائك الخام والمعالجة حرارياً. تسلط جميع النتائج الضوء على الدور الذي يلعبه التريومينيد Al_3Nb المنتشر في المصفوفة المكونة من السائل الصلب α -Al. يتحكم جزء الحجم في الطور المعدني Al_3Nb في الخواص الميكانيكية من خلال الصلابة الدقيقة التي تعمل كتعزيز لمصفوفة α -Al بطريقة مادة مركبة. كما أنه يعمل كإجراء وقائي ضد التآكل من خلال تأليب الألومنيوم. يختلف هذا التأثير بشكل طبيعي وفقاً لمحتوى النيوبيوم وتوزيع الطور المعدني. لا تكشف البنية المجهرية للتصلب في الخام عن أي تغيير كبير في الشكل مقارنةً بالسبائك المعالجة الأخرى، بما في ذلك السبائك الثلاثية $Al-40 wt. \% Nb-2 wt. \% Ti$ ، والسبائك الثنائية $Al-40 wt. \% Nb$ أيضاً على السبائك الثلاثية الخام، مما يدل على أن البنية المجهرية أمر بالغ الأهمية.

الكلمات المفتاحية: السبائك الثنائية Al-Nb، سبائك ثلاثية: X wt. % Nb-2 wt. % Al-40 wt. % B (Si ، Ti ، الانصهار الكهرومغناطيسي عالي التردد، مصفوفة α -Al، الطور المعدني Al_3Nb ، التآكل، الصلابة .

Abstract

This thesis focuses on the study of the effect of niobium content on the microstructure and corrosion of various binary Al–X wt.% Nb (X: 10, 20, 25, 30, 40 and 50 wt %) and ternary alloys. Al-40wt.%Nb-2wt.%X (X: B, Ti, Si) prepared by high-frequency electromagnetic fusion melting and solidification at room temperature. Microstructural characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy observations, differential scanning calorimetry (DSC), Vickers microhardness, and scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical tests in 3.5 wt.% NaCl solution, via potentiodynamic polarization curves and impedance spectroscopy (EIS) was accomplished on both as-cast and heat-treated alloys. All of the results highlight the role played by the trialuminide Al_3Nb dispersed within the matrix consisting of α -Al solid solution. The volume fraction of the Al_3Nb intermetallic phase controls the mechanical properties through the microhardness acting as reinforcement of the α -Al matrix in the manner of a composite material. It also acts as a precaution against corrosion by the pitting of Aluminum. This effect naturally varies according to the Niobium content and the distribution of the intermetallic phase. The solidification microstructure in the raw reveals no significant change in shape compared to other processed alloys, including binary alloys, heat-treated the Al-40 wt.%Nb-2wt.%Ti alloy is electrochemically distinguishable, and the raw binary alloy of Casting Al-40wt.%Nb also shines over raw ternary alloys, demonstrating that microstructure is critical.

Keywords: binary alloys Al–Nb, ternary alloys Al-40wt.%Nb-2wt.%X (X: B, Ti, Si), high-frequency electromagnetic fusion melting, α -Al solid, Al_3Nb intermetallic, corrosion, microhardness.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de l'effet de la teneur du niobium sur la microstructure et la corrosion de divers alliages binaires Al-Xwt.%Nb (X: 10, 20, 25, 30, 40 et 50wt.%) et ternaires Al-40wt.%Nb-2wt.%X (X: B, Ti, Si) élaborés par fusion électromagnétique à haute fréquence et solidification à température ambiante. La caractérisation microstructurale a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD), des observations optiques, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), microdureté Vickers et microscopie électronique à balayage (MEB). Les essais électrochimiques en solution de NaCl à 3,5% en poids, via les courbes de polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance (EIS) ont été réalisés sur les alliages bruts et traités. Le composé intermétallique Al_3Nb est dispersé dans la matrice constituée d'une solution solide α -Al, sa fraction volumique contrôle les propriétés mécaniques par la microdureté, jouant le rôle de renfort de la matrice α -Al à la manière d'un matériau composite. Il agit également comme une précaution contre la corrosion par piqûres de l'Aluminium. Cet effet varie naturellement en fonction de la teneur en Niobium et de la répartition de la phase intermétallique. La microstructure de solidification à l'état brute ne révèle aucun changement de forme significatif par rapport à d'autres alliages traités, y compris les alliages binaires, traités thermiquement, l'alliage Al-40 wt.%Nb-2wt.%Ti se distingue électro-chimiquement, et l'alliage binaire brut de coulé Al-40wt.%Nb brille également par rapport aux alliages ternaires bruts, démontrant ainsi, que la microstructure est essentielle.

Mots clés : alliage binaire Al-Nb, alliage ternaire Al-Cu-Fe, Al-40 wt %.Nb-2wt.%.X (X: B, Ti, Si), fusion électromagnétique à haute fréquence, solution solide α -Al, intermétallique Al_3Nb , corrosion, microdureté Vickers.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	3
I.1 Système binaire Al-Nb	4
I.1.1 Éléments purs	4
I.1.1.1 Aluminium	4
I.1.1.2 Propriétés	4
I.1.1.2.1 Légèreté.....	4
I.1.1.2.2 Résistance mécanique	5
I.1.1.2.3 La résistance à la corrosion.....	5
I.1.1.2.4 Conductivité thermique	5
I.1.1.2.5 Conductivité électrique.....	5
I.1.1.2.6 Recyclage	6
I.1.1.3 Niobium	6
I.1.2 Les intermétalliques	8
I.1.3 Diagramme d'équilibre du système Al-Nb.....	11
I.1.4 Les différentes structures cristallines de système Al-Nb	13
I.1.5 Les alliages Al-Nb	14
I.1.6 Système (Aluminium, Niobium, Bore)	18
I.1.6.1 Diagramme d'équilibre Al-B.....	18
I.1.6.2 Diagramme de phases Nb-B	19
I.1.6.3 Diagramme de phases Al- Nb-B.....	21
I.1.7 Système (Aluminium, Niobium, Titane).....	23
I.1.7.1 Diagramme de phases Al-Ti	23
I.1.7.2 Diagramme de phases Nb-Ti.....	25
I.1.7.3 Diagramme de phases Al- Nb-Ti	27
I.1.8 Système (Aluminium, Niobium, Silicium).....	32
I.1.8.1 Diagramme de phases Al-Si	32
I.1.8.2 Diagramme de phases Nb-Si.....	33
I.1.8.3 Diagramme de phases Al-Nb-Si	35
I.1.9 La corrosion des métaux.....	38
I.1.9.1 Réactions anodiques.....	38
I.1.9.2 Réactions cathodiques.....	39
I.1.10 Thermodynamique de la corrosion.....	39
I.1.11 Les différentes formes de corrosion de l'Aluminium.....	44

I.1.11.1	La corrosion généralisée (uniforme)	44
I.1.11.2	Corrosion localisée	44
I.1.11.2.1	Corrosion par piqûres	45
I.1.11.2.2	Corrosion galvanique	48
I.1.11.2.3	Corrosion par crevasse.....	49
I.1.11.2.4	Corrosion inter-granulaire	51
I.1.11.2.5	La corrosion filiforme.....	51
I.1.11.2.6	La Corrosion intergranulaire (CIG)	51
I.1.11.2.7	La corrosion sous contrainte (CSC)	52
I.1.12	Corrosion des alliages d'Aluminium	52
I.1.12.1	Passivité de l'Aluminium.....	52
I.1.12.2	Influence des éléments d'alliage et des additifs	56
	Références bibliographiques.....	57
	Chapitre II Procédure expérimentale et techniques de caractérisations.....	65
II.1	Élaboration des échantillons	66
II.1.1	Elaboration des alliages par fusion haute fréquence sous induction magnétique.....	66
II.1.1.1	Principe.....	67
II.1.1.2	Avantages du chauffage par induction	70
II.1.2	Traitement des échantillons	72
II.2	Préparation des échantillons	72
II.2.1	Polissage mécanique des échantillons.....	72
II.2.2	Attaque chimique	73
II.3	Caractérisation des alliages Al-Nb massif	73
II.3.1	Microscopie optique (MO).....	73
II.3.2	La microscopie électronique à balayage (MEB)	74
II.3.3	Diffraction des rayons X.....	74
II.3.4	Microdureté Vickers	75
II.3.5	Analyse calorimétrique différentielle	76
II.3.6	Techniques d'étude électrochimique	77
II.3.6.1	Description de la cellule électrochimique.....	77
II.3.6.1.1	Electrodes.....	77
II.3.6.1.2	L'environnement aqueux (L'électrolyte).....	78
II.3.6.1.3	Conditions de travail.....	78
II.3.6.2	Description du Logiciel EC-Lab	79
II.3.6.2.1	Méthodes électrochimiques	79

II.3.6.2.1.1	Méthodes stationnaires.....	79
II.3.6.2.1.1.1	Evolution du potentiel en circuit ouvert (OCP)	79
II.3.6.2.1.1.2	Courbes potentiodynamiques : droite de tafel	81
II.3.6.2.1.1.3	Résistance de polarisation R_p	81
II.3.6.2.1.2	Méthodes non stationnaire	83
II.3.6.2.1.2.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	83
II.3.6.2.1.2.2	Principe	83
II.3.6.2.1.2.3	Analyse graphique de l'impédance électrochimique	85
II.3.6.2.1.2.4	Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique	86
II.3.6.2.1.2.5	Diagramme de Nyquist	87
	Références bibliographiques.....	89
Chapitre III	Résultats et discussions du système binaire	90
III.1	Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du système Al-Nb.....	91
III.2	Caractérisation des phases par microscopie électronique à balayage.....	93
III.3	Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage.....	99
III.4	Micro-dureté des alliages du système Al-Nb	102
III.5	Mesures électrochimiques	104
III.5.1	Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps en circuit ouvert (OCP) pour les alliages Al-Nb à l'état brut et traité	104
III.5.2	Tracés des courbes de polarisation potentiodynamique des alliages du système (Al-Nb)	105
III.5.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	115
	Références bibliographiques.....	119
Chapitre IV	: Analyse microstructurale du système ternaire	122
IV.1	Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du système Al-40wt.%Nb-2wt.%X(X: Si,Ti,B)	123
IV.2	Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage.....	125
IV.3	Caractérisation des phases par microscopie électronique à balayage.....	126
IV.3.1	Microanalyse EDS	129
IV.4	Mesures électrochimiques	134
IV.4.1	Potentiel de circuit ouvert (OCP)	134
IV.4.2	Courbe de polarisation potentiodynamique.....	135
IV.4.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	140
	Références bibliographiques.....	147
Conclusion générale	150

Liste des figures

Figure I. 1.a Diagramme d'équilibres du système binaire Al-Nb (Massalski et al, 1996).....	12
Figure I.1.b Diagramme d'équilibres du système binaire Nb-Al calculé selon (Lobotka, 1998.).....	12
Figure I. 2 Diagramme d'équilibres du système binaire Al-B (Carlson, 1990).....	18
Figure I. 3 Diagramme d'équilibres du système binaire B-Nb (Massalski et al, 1996).....	20
Figure I. 4 Coupe isotherme du système Al-Nb-B à 1200°C (a) et 900°C (b) (Rieger et al., 1965).....	21
Figure I. 5 Diagramme d'équilibres du système binaire Ti-Al (Massalski et al, 1996).....	23
Figure I. 6 Diagramme d'équilibres du système binaire Ti-Nb (Murray, 1981).....	25
Figure I. 7.a projection de liquide provisoire du système (Al, Nb, Ti).....	27
Figure .I.7.b Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1400°C.....	28
Figure .I.7.c Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1200°C.....	28
Figure .I.7.d Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1100°C.....	29
Figure .I.7.e Formation en Al-Nb-Ti de l'écart de miscibilité dans la phase bcc (B2) entre 1200 et 1100 °C.....	29
Figure I.7.f Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1000°C.....	30
Figure I. 8 Diagramme d'équilibres du système binaire Al-Si (Massalski et al, 1996).....	32
Figure I. 9 Diagramme d'équilibres du système binaire Nb-Si (Massalski et al, 1996).....	33
Figure I. 10.a Section isotherme partielle du système (Nb, Si, Al) à 1400°C.....	35
Figure I.10.b Section isotherme partielle du système (Nb, Si, Al) à 1500°C.....	35
Figure I.10.c Section isotherme partielle du système (Nb, Si, Al) à 1200°C à 1600°C.....	36
Figure I. 11 Diagramme expérimental de Pourbaix E – pH de l'Aluminium dans l'eau à 25°C. Les concentrations de substances ioniques dissoutes, les espèces sont équivalentes à $C_{Al^{3+}}$ et $C_{Al(OH)_4}$ et 10^{-6} mol /L (Deltombe E, Pourbaix M, 1956)	42
Figure I. 12 Diagramme E – pH expérimental de 5086 en présence de chlorure. (Gimenez et al 1982).	43
Figure I. 13 Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré (R. Winston Revie,2008)	47
Figure I. 14 Mécanisme de corrosion galvanique de l'Aluminium.....	48
Figure I. 15 Corrosion par effet de crevasse (Fontana, Greene. 1998).	50
Figure I. 16 Mécanismes de propagation de la corrosion filiforme (Reboul et Baroux, 2011).	51
Figure II. 1 Principe du pressage uni-axial.	66
Figure II. 2 Schéma du dispositif du four à induction haute fréquence.	67

Figure II. 3 Chauffage par induction d'un cylindre.	68
Figure II. 4 Principe de la fusion sous induction magnétique.	69
Figure II. 5 Ensemble du procédé de fusion HF.	70
Figure II. 6 (a) Pastille Al-Nb, (b) Alliage Al-Nb en fusion, (c) Échantillon d'alliage à base d'Aluminium après fusion HF.....	71
Figure II. 7 Cycle thermique de la fusion-solidification HF	71
Figure II. 8 Cycles du traitement thermique des alliages.	72
Figure II. 9 Microscope optique (MO).	73
Figure II. 10 Microscope électronique à balayage (MEB).	74
Figure II. 11 Diffractomètre de rayons X (DRX).	75
Figure II. 12 Microduromètre INNOVATES 412D.....	75
Figure II. 13 Schéma d'un dispositif de mesure DSC.....	76
Figure II. 14 Pentiostat- galvanostat de type PARSTAT 4000.	77
Figure II. 15 Cellule électrochimique à 3 électrodes.	78
Figure II. 16 Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique. .	80
Figure II. 17 Représentation d'une courbe de Tafel.	81
Figure II. 18 Courbe $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr}	82
Figure II. 19 Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	84
Figure II. 20 Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale (Jean-Baptiste JORCIN, 2007).	85
Figure II. 21 Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b).....	86
Figure II. 22 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	87
Figure II. 23 Diagramme de Nyquist dans le cas où la diffusion de la matière électroactive avec le circuit électrique équivalent.....	88
Figure II. 24 Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture (Jean-Baptiste JORCIN, 2007).	88
Figure III. 1.a DRX de différentes compositions Al-Nb à l'état brut. b à l'état traité thermiquement..	92
Figure III. 2 Image de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de l'alliage Al-Xwt%Nb à l'état brut et après traitement thermique.	96
Figure III. 3 Image de microscopie électronique à balayage et l'analyse EDS de l'alliage 10wt.% à l'état brut. (a- b) Al_3Nb , (c- d) la matrice $\alpha-Al$ et (e-f) correspondant à l'analyse globale.....	98

Figure III. 4 Image de microscopie électronique à balayage et l'analyse EDS de l'alliage 50wt.% à l'état brut. (a- b) Al_3Nb , (c- d) la matrice $\alpha-Al$.	99
Figure III. 5.a Chauffage–refroidissement (toute la plage de température).	100
Figure III.5.b. Image agrandie de chauffage (plage de température partielle)	101
Figure III.5.c. Image agrandie de la plage de température partielle (refroidissement)	101
Figure III. 6 Différentes valeurs de la microdureté ont été obtenues pour l'alliage Al-Nb.	103
Figure III. 7 Suivi du potentiel libre dans un milieu salin de 3.5%NaCl.	104
Figure III. 8.a Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Al – Nb à l'état brut dans un milieu NaCl à 3,5% en poids à température ambiante.	105
Figure III.8.b. Courbes de polarisation potentiodynamique d'alliages traités thermiquement Al – Nb dans un milieu NaCl 3,5% en poids à température ambiante	106
Figure III. 9 Variation du potentiel en fonction de la teneur en Nb (à l'état brut et traité thermiquement).	109
Figure III. 10 Variation du taux de corrosion en fonction de la teneur en Nb (à l'état brut et traité thermiquement).	109
Figure III. 11 Image topographique de la microstructure 3D de l'alliage à l'état brut avant et après un test électrochimique. (Logiciel de topographie 3D : MountainMap premium software 7.2.)	114
Figure III. 12 Diagrammes EIS expérimentaux d'Al – Nb sous forme de coulée a) et d'alliages traités thermiquement b) en milieu à 3,5% en poids de NaCl à température ambiante.	116
Figure III. 13 Circuit électrochimique équivalent d'alliages Al – Nb en milieu 3,5% poids NaCl à température ambiante.	116
Figure III. 14 Diagrammes EIS expérimentaux d'alliages Al – Nb à l'état brut et traité thermiquement (a) -1, (a) -2 graphiques de Bode (b) -1, (b) -2 graphiques de phase de Bode.	118
Figure IV. 1 DRX de différentes alliages : Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%X (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut. (b) à l'état traité thermiquement.	124
Figure IV.1.c DRX des alliages : Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%B à l'état brut	125
Figure IV. 2 Courbes DSC d'Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%X (X : Ti, Si, B) avec une vitesse de chauffage de 12°C/min.	126
Figure IV. 3 Image de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (a) Al-40wt.%Nb à l'état brut, (e) Al-40wt.%Nb à l'état traité	128
Figure IV. 4 Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-40%Nb-2%B. montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, Spectre EDS.	129
Figure IV. 5 Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-40%Nb-2%Si montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, Spectre EDS.	131

Figure IV. 6 Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-40%Nb-2%Ti., montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, Spectre EDS.	133
Figure IV. 7 Suivi du potentiel libre dans un milieu salin de 3.5%NaCl obtenue à partir d'Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%X (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut (b) à l'état traité thermiquement.	134
Figure IV. 8 Courbe de polarisation potentiodynamique des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb - 2wt.%X)(X : Ti, Si, B) dans 3,5% en poids de milieu NaCl à température ambiante. (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement	135
Figure IV. 9 Variation du potentiel en fonction de la nature de l'élément d'addition (B, Ti, Si) (à l'état brut et traité thermiquement).	138
Figure IV. 10 Variation du taux de corrosion en fonction de la nature de l'élément d'addition (B, Ti, Si) (à l'état brut et traité thermiquement).	138
Figure IV. 11 Graphe de Nyquist des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb -2wt.%X) (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement.....	141
Figure IV. 12.a modèle de circuit équivalent d'échantillons avec différents éléments d'addition (B, Ti, Si)	142
Figure IV.12.b modèle de circuit équivalent d'échantillons avec différents éléments d'addition (Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut, Al-40wt.%Nb-2wt.%Si traité).....	142
Figure IV. 13 Diagrammes de Bode des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb -2wt.%X) (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement.....	145
Figure IV. 14 Diagrammes de phase des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb -2wt.%X) (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement.....	146

Liste des tableaux

Tableau I. 1 Propriétés physiques essentielles des éléments purs Aluminium et Niobium.....	7
Tableau I. 2 Les différentes phases formées dans le système Al-Nb (Okamoto, 2014).....	13
Tableau I. 3 Structures et données cristallines du système Al-B (Duschanek, H.1994).....	19
Tableau I. 4 Structures et données cristallines du système Nb-B.....	20
Tableau I. 5 Structures et données cristallines du système Al- Nb-B (Witusiewicz et al., 2014) .	22
Tableau I. 6 Structures et données cristallines du système Al-Ti (boulekhesaime, 2013).....	24
Tableau I. 7 Structures et données cristallines du système Nb-Ti (Murray, 1981).....	26
Tableau I. 8 Structures et données cristallines du système Al- Nb-Ti (Sadi et al., 2001), (Witusiewicz et al., 2009), (Xu et al., 2017).	31
Tableau I. 9 Structures et données cristallines du système Al-Si.	33
Tableau I. 10 Structures et données cristallines du système Nb-Si (Schlesinger, M.E, et al, 1993).....	34
Tableau I. 11 Structures et données cristallines du système Al- Nb-Si (Materials Science International Team, MSIT® et al., 2009), (Gonuguntla, 2006.).....	37
Tableau III. 1 Résultats de l'analyse quantitative (EDS) de la phase Al ₃ Nb réalisée sur l'alliage 10wt% à l'état brut.	96
Tableau III. 2 Résultats de l'analyse quantitative (EDS) de la matrice α-Al réalisée sur l'alliage 10wt.% à l'état brut.	97
Tableau III. 3 Résultats de l'analyse quantitative (EDS) d'Al ₂ O ₃ réalisée sur l'alliage 10wt.% à l'état brut.	97
Tableau III. 4 Résultats de l'analyse quantitative (EDS) globale réalisée sur l'alliage 10wt.% à l'état brut.	98
Tableau III. 5 Résultats de l'analyse quantitative (EDS) de la phase Al ₃ Nb réalisée sur l'alliage 50wt.% à l'état brut.	98
Tableau III. 6 Résultats de l'analyse quantitative (EDS) de la matrice αAl réalisée sur l'alliage 50wt.% à l'état brut.	99
Tableau III. 7.a Paramètres électrochimiques de Al-Nb à l'état brut avec différente teneur en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.	108
Tableau III. 7.b Paramètres électrochimiques de Al-Nb traité thermiquement avec différente teneur en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.	108
Tableau III. 8 .a Paramètres d'impédance électrochimique d'Al-Nb tel que coulé avec une teneur différente en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.	116
Tableau III.8.b. Paramètres d'impédance électrochimique de l'Al-Nb traité thermiquement avec une solution de NaCl à 3,5% de teneur différente en Nb à température ambiante.....	117

Tableau IV. 1 Résultats de l'analyse qualitatifs de l'analyse EDX réalisée sur l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B	130
Tableau IV. 2 Résultats de l'analyse qualitatifs de l'analyse EDX réalisée sur l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si.....	132
Tableau IV. 3 Résultats de l'analyse qualitatifs de l'analyse EDX réalisée sur l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti.....	133
Tableau IV. 4.a Paramètres électrochimiques de Al-Nb et de Al-Nb-X à l'état brut avec différents Nb teneur en solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.	137
Tableau IV.4.b Paramètres électrochimiques de Al-Nb et de Al-Nb-X traités thermiquement avec teneurs différentes en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.....	137
Tableau IV. 5 Paramètres électrochimiques de certains alliages à base d'Aluminium.....	139
Tableau IV. 6.a Paramètres d'impédance électrochimique des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb-2wt.%X) (X : Ti, Si, B) à l'état brut obtenus après 24h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl à température ambiante.....	142
Tableau .IV.6.b Paramètres d'impédance électrochimique des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb -2wt.%X) (X : Ti, Si, B) après traitement thermique obtenus après 24h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl à température ambiante.....	143

Introduction générale

Introduction générale

L'ajout d'un métal approprié améliore les propriétés et entraîne une modification de la microstructure. Les alliages à base d'Aluminium sont largement utilisés dans les domaines de l'industrie pour réduire la consommation d'énergie et la pollution et sont respectueux de l'environnement parce qu'ils entraînent une réduction des émissions de CO₂, en raison de leurs propriétés remarquables telles que la faible densité (2,71 g/cm³), la haute résistance, la maniabilité facile, la bonne résistance à la corrosion dans une variété d'environnements agressifs ainsi que d'excellentes conductivités électriques et thermiques. Le point de fusion du Niobium et sa bonne résistance à la corrosion en milieu NaCl, sont les principales raisons qui nous ont amenés à le choisir comme élément additif à l'Aluminium, pour application dans les systèmes de batterie, en tant que matériaux d'anode dans les systèmes de protection cathodique et anodes sacrificielles dans la protection cathodique de l'acier dans l'eau de mer. Les alliages Al-Nb qui sont très attractifs pour de nombreuses applications, sont largement étudiés par plusieurs techniques, en raison d'avoir attiré de nombreuses considérations comme matériaux structuraux à haute température comme composants de turbine dans les centrales électriques, les engins spatiaux et les turbines à gaz stationnaires, en raison de leur faible ductilité à température ambiante, leur excellente supraconductivité ainsi que leur rigidité et résistance élastique élevées. Le but de cette thèse est l'étude de la microstructure des alliages binaires et ternaires Al-Nb et Al-Nb-X (X : Ti, Si, B) avant et après traitement thermique ainsi que le comportement à la corrosion en atmosphère saline.

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres :

👉 Le premier chapitre dressera un état des connaissances bibliographiques, celle-ci comprendra notamment quelques généralités sur l'Aluminium et ses alliages mais mettra également en évidence les connaissances actuelles sur la microstructure de ces matériaux et généralités sur la corrosion des métaux.

👉 Le deuxième chapitre concerne les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ces travaux. Les techniques de caractérisation ainsi que les méthodes électrochimiques.

👉 Le troisième chapitre est consacré aux résultats du système binaire.

👉 Le chapitre quatre est consacré à l'analyse microstructurale du système ternaire.

👉 Le manuscrit sera complété par une conclusion générale.

Chapitre I
Étude bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les alliages d'Aluminium, les propriétés physiques des éléments purs, le système binaire Al-Nb, ternaire Al-Nb-X (X : Si, Ti et B).

1 Système binaire Al-Nb

1.1 Éléments purs

1.1.1 Aluminium

L'Aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendeleïev, Il possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisantes pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales. Il est l'un des métaux d'ingénierie les plus légers (densité = $2,71 \text{ g/cm}^3$), ductile, recyclable, de bonne formabilité et de haute résistance, il résiste à la corrosion à l'atmosphère et à de nombreux milieux aqueux (Mutombo et al., 2011). Possédant une très bonne conductivité thermique et électrique (Toros et al., 2008), il n'est pas toxique (Reboul et Baroux, 2011), Il est largement utilisé pour les câbles conducteurs, mais l'Aluminium avec d'autres éléments d'addition est nécessaire pour fournir les résistances plus élevées pour d'autres applications, en raison du rapport résistance / poids supérieur à l'acier et des avantages énergétiques associés (c'est-à-dire une consommation de carburant et des émissions de CO_2 réduites)(Gupta et al., 2015) (Hirsch, 2011). Ces propriétés ont assuré que les alliages d'Aluminium se placent en deuxième position après les aciers en valeur économique (Talbot et Talbot, 2018.).

Cette remarquable combinaison de qualités en fait un choix privilégié pour de nombreuses applications critiques dans les secteurs de l'automobile, aérospatiale (Pramod et al., 2015), manutention des aliments, construction, échange de chaleur et transmission électrique (Toros et al., 2008) (Naka et al., 2001).

1.1.2 Propriétés

1.1.2.1 Légèreté

L'Aluminium est un métal très léger dont la densité spécifique est de $2,7 \text{ g/cm}^3$, soit environ un tiers de celle de l'acier ($7-8 \text{ g/cm}^3$) ou du cuivre ($8,96 \text{ g/cm}^3$). Le rapport résistance / poids élevé qui en résulte en fait un matériau structurel important permettant d'augmenter les charges utiles ou les économies de carburant pour les industries du transport en particulier. Il constitue de ce fait 80% du poids des avions actuels.

1.1.2.2 Résistance mécanique

L'Aluminium pur n'a pas une résistance mécanique élevée, par conséquent est utilisé sous forme d'alliages dans lesquels le constituant principal est l'Aluminium. Cependant, l'érouissage, les traitements thermiques ou l'ajout d'éléments d'alliage comme le Manganèse, le Silicium, le Cuivre et le Magnésium peut augmenter les propriétés de résistance de l'Aluminium et produire un alliage aux propriétés adaptées à des applications particulières. L'Aluminium est bien adapté aux environnements froids. Il présente l'avantage sur l'acier en ce que sa résistance à la traction augmente avec la baisse de la température tout en conservant sa ténacité. Par contre, l'acier devient cassant à basse température.

1.1.2.3 La résistance à la corrosion

Lorsque l'Aluminium est exposé à l'air une couche d'oxyde fine, naturelle se forme instantanément et spontanément à sa surface à la température ambiante (Reboul et al., 1996). Cette couche a une excellente résistance à la corrosion atmosphérique qui permet d'assurer une bonne résistance de l'Aluminium au contact de l'eau. Ce qui permet d'avoir un large éventail d'applications.

1.1.2.4 Conductivité thermique

L'Aluminium non allié est un excellent conducteur de chaleur, avec environ 60% de la conductivité thermique du cuivre, cette propriété a conduit à remplacer le cuivre étamé par des alliages d'Aluminium dans la fabrication d'ustensiles de cuisine, à usage domestique et professionnel (Vargel, 2004). Cela fait de l'Aluminium un matériau important pour les applications des échangeurs de chaleur en Aluminium : automobile, réfrigérateurs, climatisation, etc. La conductivité thermique des alliages d'Aluminium dépend de leur composition et de leur caractère métallurgique.

1.1.2.5 Conductivité électrique

L'Aluminium offre une conductivité électrique deux fois supérieure à celle du cuivre, qu'il remplace dans de nombreuses applications électriques. Lignes aériennes de transmission en Aluminium ou alliage d'Aluminium de type Almelec, les stations de connexion pour les réseaux extérieurs haute et moyenne tension. L'Aluminium est utilisé pour protéger les câbles

téléphoniques souterrains et sous-marins et pour la construction de convertisseurs scellés isolés à l'hexafluorure de soufre (SF_6), où il assure une protection contre les champs électriques ou magnétiques (durcissement)(Vargel, 2004). Ce qui explique son emploi privilégié dans les applications de transport d'électricité à haute tension sur grande distance.

1.1.2.6 Recyclage

Le recyclage de l'Aluminium est très attractif d'une part, tant dans le cadre des économies d'énergie que pour des raisons économiques. La refonte de l'Aluminium ne nécessite que 5% de l'énergie nécessaire pour extraire le métal de son minerai. D'une autre part nécessite 95% moins d'énergie que ce qui est requis pour la production d'Aluminium primaire ainsi que le recyclage des produits en Aluminium usagés ne génère que 0,5 kg de CO_2 par kilogramme d'Aluminium produit. (Scamans et al, 2010.).

1.1.3 Niobium

Le Niobium est un élément de transition ductile de numéro atomique 41, il cristallise dans une structure cubique centré. Les propriétés chimiques du Niobium sont presque identiques à celles du tantale car les deux se produisent presque toujours ensemble dans la nature ("Niobium et Tantale") (Papp, 2008.).

Le Niobium est parmi les matériaux réfractaires (Steinmetz et al., 1993), a un point de fusion très élevé (2469°C), une densité de ($8,57 \text{ g/cm}^3$) et présente une résistance élevée à des températures élevées, ce qui rend le Niobium un métal de base pour le développement de matériaux de construction haute température de nouvelle génération. Sa métallurgie a fait l'objet d'une étude approfondie du fait de son utilisation comme élément d'alliage dans les aciers inoxydables, L'addition de Niobium à l'acier inoxydable forme généralement des précipités de carbure, qui provoquent un effet de durcissement bénéfique dans la matrice. Le Niobium est un supraconducteur donc c'est le candidat adéquat pour les accélérateurs supraconducteurs, dû au fait qu'il a la température T_c la plus élevée ($T_c \approx 9.36 \text{ K}$) (Baumann et al., 1992), parmi les métaux purs et le champ critique H_{c1} le plus élevé (180 mT à 2 K) parmi les matériaux supraconducteurs.

Le Niobium et ses alliages sont utilisés dans diverses applications industrielles, notamment la production d'énergie nucléaire, fabrication de buses et propulseurs de fusée. Bien qu'il résiste à la corrosion dans plusieurs milieux liquides, il a un taux d'oxydation

élevé dans des environnements tels que l'air à des températures au-dessus de 400 ° C (Dokumaci et al., 2013).

L'influence de l'ajout de 0,5 et 1,0% en poids de Niobium ont été ajoutés au Zircaloy-4 a également été étudiée par (Sabol et McDonald, 1977) en vue d'apporter une amélioration de sa résistance à la corrosion à haute température.

L'étude de (Nam et Kim, 2010) a examiné l'effet de l'addition de Nb sur les propriétés électrochimiques de l'acier faiblement allié, l'étude a suggéré qu'une teneur plus élevée en Nb diminue la densité de courant passif dans l'environnement corrosif. Le taux de corrosion dans une solution à 10% en poids de H₂SO₄ a également diminué avec l'augmentation de la teneur en Nb, L'EIS montré que la résistance au transfert de charge augmentait avec l'augmentation de la teneur en Nb, indiquant une résistance à la corrosion plus élevée.

Tableau I. 1 Propriétés physiques essentielles des éléments purs Aluminium et Niobium.

Propriété	Al	Nb
Numéro atomique	13	41
Configuration électronique	3d ² 3s ¹	4d ⁴ 5s ¹
Masse atomique (g/mol)	26 .981	92,906
Structure cristalline	CFC	CC
Paramètre cristallin (Å)	a=4.049	a=3.303
Groupe d'espace	Fm3m	Im3m
Température de fusion (c°)	660	2469
Température d'ébullition (c°)	2056	4744
Densité (g/cm³)	2,7	8,58
Électronégativité	1,61	1,6
Structure magnétique	Paramagnétique	Paramagnétique
T_c (K)	1.2	9.36

L'Aluminium à de faibles propriétés mécaniques, ce qui limite ses applications dans certains domaines industriels. Ces propriétés mécaniques peuvent être améliorées par la formation des alliages par l'addition des éléments par exemple les métaux de transition. La différence entre les alliages dépend de l'élément d'addition et la teneur pour certaines utilisations Tableau I.1, qui influe également sur les propriétés physico-chimiques (Pernot-Gehin, 2007.).

1.2 Les intermétalliques

L'une des caractéristiques des alliages d'Aluminium est la grande variété de phases intermétalliques, qui sont formées en raison des ajouts d'éléments d'addition et des impuretés car la plupart des éléments possèdent une solubilité solide limitée dans l'Aluminium forment des intermétalliques (Gupta et al., 2017). La stabilité de ces phases et l'étroitesse de leur gamme de composition sont déterminées par des facteurs de taille et de valence. Dans les systèmes binaires, certaines phases peuvent être exactement stœchiométriques. Les métaux de transition présentent souvent une succession avec une stœchiométrie bien définie et parfois complexe. Les métaux de transition présentent également une métastabilité fréquente, dans laquelle une phase introduite pendant la solidification rapide se transforme à l'état solide en une autre, ou une variante métastable précipite à partir d'une solution solide sursaturée. Dans les alliages ternaires, quelques phases intermétalliques d'autres systèmes binaires peut former un eutectique pseudo-binaire avec une solution solide d'Aluminium primaire (John E, 1984).

Ces dernières années, plusieurs études ont mis en évidence les composés intermétalliques qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques, notamment la ductilité à basse température et la résistance à haute température. Par conséquent de nombreux produits intermétalliques sont cassants ou semi-cassants à température ambiante, ce qui les rend difficiles à fabriquer ou à utiliser dans des applications structurelles. Stolo et al donne quelque exemple de certains intermétalliques qui sont défavorablement affectés par les environnements humides tel que FeAl, Fe₃Al, Ni₃Al et Ni₃Si. Les aluminures de Titane, et plusieurs phases Laves et MoSi₂ ont un intérêt pour les applications à température élevée et présentent une résistance au fluage insuffisant. Autres problèmes pour de nombreux intermétalliques sont la résistance à la corrosion ou d'une oxydation adéquate de la résistance. D'autres composés ont été étudiés pour leurs propriétés physiques intéressantes, telles que la supraconductivité, la capacité de stockage d'hydrogène ou les propriétés magnétiques (Stolo et al., 2000).

(Fekrache et al., 2014), ont étudié les propriétés des structures stables et métastables de l'alliages binaires Al_{1-x}Fe_x (0 = x = 0,92) synthétisé par deux procédés différents, une fusion par induction à haute fréquence et une pulvérisation cathodique radiofréquence (couche mince). Les résultats de cette étude comparative entre le massif et couche mince montrent que la solution solide étendue dans les films pulvérisés par rapport aux alliages trempés liquides a un renforcement mécanique important de l'Aluminium au fer, essentiellement en raison d'une combinaison d'effets de solution solide et de grain raffinement de la taille. La micro-dureté de

l'alliage massif est liée à l'effet du fer sur la ductilité. L'augmentation gaussienne de la dureté des alliages à mesure que la teneur en Fe augmente s'explique par la formation de phases intermétalliques Al_3Fe et Al_2Fe , se retrouvent dans une structure de type eutectique sur une large plage de composition (Fekrache et al., 2013), tandis que pour les dépôts d'Al-Fe, la micro-dureté intrinsèque des couches minces augmente de façon parabolique en fonction de la teneur en fer.

(Souilah et al., 2013) ont étudié l'effet de structures cristallines sur les caractéristiques de la dureté et de corrosion des alliages massif Aluminium-magnésium rapidement refroidie à température ambiante par un processus de fusion magnétique par induction à haute fréquence sous vide, une série de compositions nominales d'Al – 4, 16, 40 et 50% en poids de Mg. Ils ont constaté que les microstructures cristallines ont constituées des composés intermétalliques fcc $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ et sc $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ en équilibre avec la solution solide fcc $\alpha\text{-Al}$. Observé combiné élevé Le renforcement de la microdureté et la résistance à la corrosion de la matrice d'Aluminium par les teneurs en magnésium sont essentiellement dues à la combinaison de la phase solide fcc $\alpha\text{-Al}$ et de la précipitation du composé intermétallique cfc $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ dans les alliages binaires Al-Mg.

(Lamrous et al, 2014) ont étudié l'influence des impuretés de fer et de Silicium sur la microstructure des alliages Al-Zn avec deux compositions Al-10wt.%Zn et Al-30 wt.%Zn produits dans le four à induction haute fréquence et ont trouvé comme résultat que le fer provoque la formation de l'eutectique $(\text{Al}, \text{Zn})_3\text{Fe}$. La micro-dureté de l'alliage Al-30wt.%Zn est supérieure à celle de l'alliage Al-10wt.%Zn en raison de la présence d'une concentration plus élevée de phase intermétallique $(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Si})_{3,6}$. De plus, ils ont déduit que la micro-dureté augmente avec les valeurs décroissantes de la taille des grains, ce qui est conforme à l'effet Hall-Petch. Par contre la micro-dureté de l'alliage Al-30wt.%Zn traité thermiquement diminue car la phase intermétallique a disparu.

Les composés intermétalliques présentent une combinaison attrayante de propriétés physiques et mécaniques, ils sont considérés comme des matériaux potentiels pour diverses applications structurales à haute température. Les aluminures de Niobium présentent une rigidité, une résistance élastique élevée, un point de fusion très élevé, une faible densité, une stabilité dans des environnements oxydants à haute température, et une résistance élevée à la corrosion, ce qui en fait des candidats utilisés comme des matériaux de construction à haute température (Jiao et al., 2017) (Gauthier et al., 2002) (Milanese et al., 2006). Ayant une bonne résistance à l'oxydation à haute température, une faible densité et une grande ductilité (Wang et

al., 2013) (Du et al., 2013). Ils sont applicables aux composants de turbines dans les centrales électriques et les moteurs d'avion, les turbines à gaz stationnaires et les engins spatiaux. En particulier, les aluminures de Niobium ont des points de fusion très élevés comparés aux autres aluminures (Hanada, 1997). Par exemple, les aluminures de Titane et de nickel sont limités aux applications inférieures à 1000 C°. Cependant, Al_3Nb fond à 1680 C°, AlNb_3 et AlNb_2 sont stables sur un plus grand intervalle de composition et se décomposent par des réactions péritectiques à 2060 C° et 1940 C° respectivement (Sina et Iyengar, 2015), comme le montre le diagramme de phase du Al–Nb système (Fig.I.1) . C'est donc un défi pour la nouvelle synthèse d'aluminures de Niobium à haut point de fusion (Du et al., 2013). Malgré leurs bonnes propriétés à haute température, leurs faibles ductilité et ténacité à température ambiante rendant un matériau difficile à usiner (Wang et al., 2013).

Les aluminures de Niobium peuvent résister à températures supérieures à 1000°C. Fragiles à la température ambiante, ils sont atténués par l'incorporation d'une phase ductile, et la mauvaise résistance à l'oxydation est améliorée par macro- ou micro-alliage, le contrôle de la composition d'alliage et microstructure permet l'amélioration des propriétés mécaniques de ces aluminures. La résistance à l'oxydation peut être également améliorée par l'ajout des éléments avec des teneurs bien définies (Hanada, 1997).

La phase stoechiométrique Al_3Nb qui fond de manière congruente à partir du liquide est formée de façon péritectique avec une gamme étroite de stabilité autour de la composition, elle a une faible densité (4,54 g/cm³) et un taux d'oxydation le plus faible parmi les trois aluminures de Niobium en raison de sa forte teneur en Aluminium. La résistance à l'oxydation à haute température des alliages Al_3Nb peut être considérablement améliorée en alliant du Titane, chrome, yttrium ou Silicium avec Al_3Nb ou bien titane, aluminium ou chrome pour les alliages Niobium, ce qui conduit à l'oxydation sélective de l'Aluminium, augmentant ainsi le taux d'alumine sur les alliages continue d'alumine sur les alliages Al_3Nb . Les phases riches en Niobium (la phase AlNb_3 et AlNb_2) sont extrêmement fragiles aux températures ambiantes en raison de leur structure cristalline complexe, par conséquent, sont prometteurs comme matériaux de construction à haute température (Hanada, 1997). En particulier la phase AlNb_3 est un matériau supraconducteur (température de transition élevée: $T_c=18.8\text{K}^\circ$) (Jorda et al., 1980) et réfractaire qui peut être utilisé pour les champs élevés et à grande échelle d'applications magnétiques comme dans les réacteurs à fusion nucléaire ou les accélérateurs de particules à haute énergie (Liu et al., 2014) (Koizumi et al., 2005). Des améliorations de la ductilité et de la

résistance à la rupture de l'Aluminures de Niobium sont possibles par la formation des alliages, le raffinage des grains, la solidification rapide et la fabrication de composites (Peng, 2008) .

1.3 Diagramme d'équilibre du système Al-Nb

L'Aluminium est allié avec un grand nombre d'éléments, les alliages contiennent fréquemment plus d'une seconde phase. Le diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique d'alliages binaires Al-Nb, a été étudié par différents auteurs : (Jorda et al., 1980),(Baron et Savitskii,1961), (Svechnikov et al. 1968), (Zhu et al., 2008) et (He et al., 2015).

Il existe trois phases d'aluminures (Al_3Nb , $AlNb_2$ et $AlNb_3$) et une solution solide à base de Niobium (Nb). Ce diagramme montre que les composés intermétalliques Al-Nb peuvent être obtenus lorsque la teneur en atomes du Niobium se situe dans l'intervalle 25-85at% Nb. A partir de 25 at.% Nb à 25,7at.% Nb (coté riche en Al) la phase intermétallique Al_3Nb sera formé.

D'après les diagrammes à l'équilibre thermodynamique Al-Nb illustrés dans la Figure (I.1.a), trois phases stables peuvent exister. La limite de solubilité de l'Aluminium dans le Niobium à température ambiante est d'environ 4 at.%Al, et la solubilité maximale de l'Aluminium dans le Niobium (Nb) atteint jusqu'à (21,5 at.% Al) à la première température péritectique à 2060 C°, ceci est le résultat de diverses méthodes d'analyse, y compris le paramètre de réseau et la température (T) (Jorda et al., 1980). La solution solide (Al) est formée par la réaction péritectique suivante : $L + AlNb_3 \leftrightarrow (Al)$ à une température 661°C.

Les phases intermétalliques $AlNb_3$ et $AlNb_2$ se forment par les réactions péritectiques suivantes : $L + (Nb) \leftrightarrow AlNb_3$ et $L + AlNb_3 \leftrightarrow Al Nb_2$ respectivement. (Svechnikov et al,1968). Leurs résultats expérimentaux par analyse thermique et DRX suggèrent que la réaction dans laquelle se forme Nb_3Al est péritectoïde : $Nb_2Al + (Nb) = AlNb_3$.

Pour les concentrations d'Aluminium élevées, la phase Al_3Nb est formée d'une façon congruente $L = NbAl_3$ à une température de formation de 1680°C et 1721°C en utilisant la technique d'analyse thermique (Jorda et al., 1980), et 1714 ° C par des mesures pyrométriques (Witusiewicz et al., 2009), à 1688°C en utilisant l'analyse thermique différentielle (DTA), l'analyse thermique de lévitation (LTA), l'analyse par microsonde à sonde électronique (EPMA) et XRD. (Zhu et al., 2008)

Il existe une réaction eutectique : $L = \text{AlNb}_2 + \text{Al}_3\text{Nb}$ à une température égale à 1571°C .

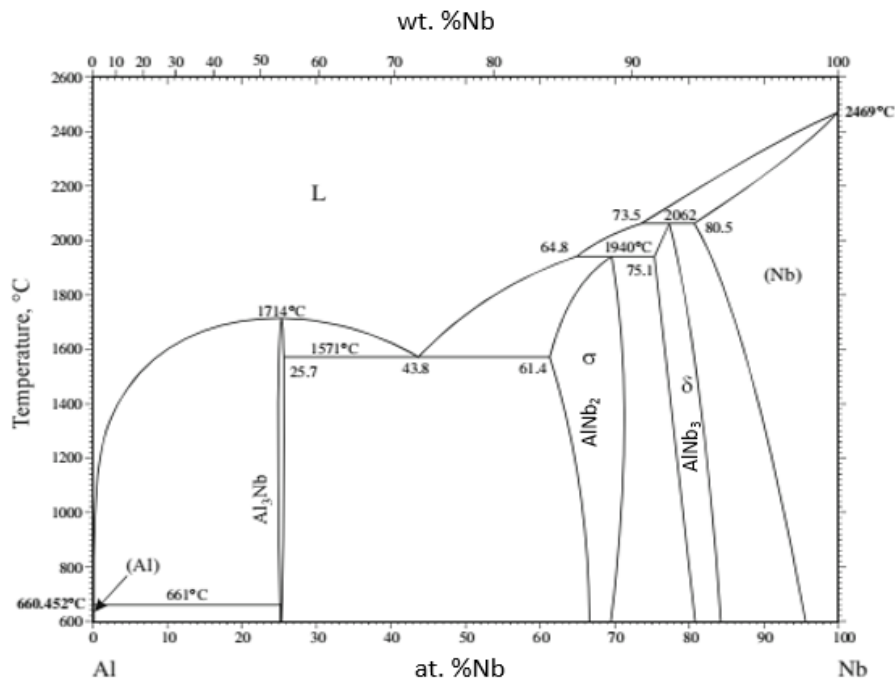


Figure I. 1.a Diagramme d'équilibres du système binaire Al-Nb (Massalski et al, 1996).

(Lobotka, 1998) montre qu'il existe une autre phase stable à basses température, selon les paramètres thermodynamiques rapportés, B2 (BCC), sachant que Il n'existe aucune preuve expérimentale de l'occurrence de la phase ordonnée à des basses températures Figure (I.1.b)

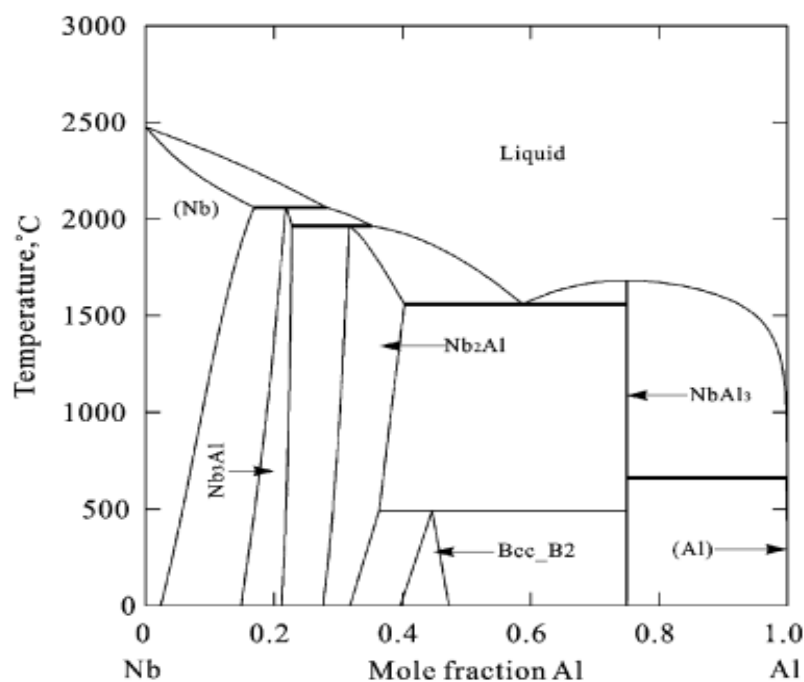
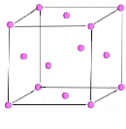
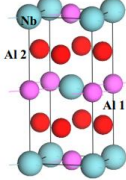
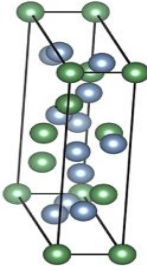
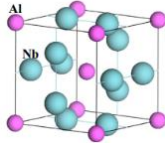
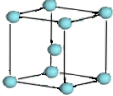


Figure I.1. a Diagramme d'équilibres du système binaire Nb-Al calculé selon (Lobotka, 1998.)

1.4 Les différentes structures cristallines de système Al-Nb

Selon la teneur d'addition de Niobium et les traitements thermiques effectués, le système binaire Al-Nb peut présenter des microstructures très différentes qui ont une grande influence sur leurs propriétés mécaniques et de mise en forme (voir diagramme d'équilibre). L'alliage Al-Nb est formé de trois phases d'aluminures (NbAl_3 , AlNb_2 et AlNb_3) et une solution solide (Nbss) Selon le diagramme de phase Al– Nb (Figure I.1), Tableau I.2

Tableau I. 2 Les différentes phases formées dans le système Al-Nb (Okamoto, 2014).

Pourcentage at.% Nb	0	25 à 25.7	61.4 à 71	75.2 à 84	80.5 à 100	
Phase	(Al)	Al_3Nb	AlNb_2	AlNb_3	(Nb)	
Structure cristalline	CFC 	Tetragonal  (Jiao et al., 2017)	Tetragonal  (Jiang et al., 2019)	Cubique  (Jiao et al., 2017)	Bcc 	
Symbole de Pearson	$cF4$	$tI8$	$tP30$	$cP8$	$cI2$	
Group d'espace	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$P4_2/mnm$	$Pm\bar{3}n$	$Im\bar{3}m$	
Prototype	Cu	Al_3Ti	ΣCrFe	Cr_3Si	W	
Désignation de Strukturbericht	$A1$	$D0_{22}$	$D8_b$	$A15$	$A2$	
Paramètres cristallin (Å°)	a	4.049	3.845	9.880	5.183	3.303
	c	-	8.601	5.180	-	-
Densité (g/cm ³)	2,71	4.502	6.789	7.157	8,57	

1.5 Les alliages Al–Nb

Les propriétés mécaniques, chimiques et physiques des alliages d'Aluminium dépendent de la composition et des microstructures (Scamans et al., 2010). L'ajout d'un élément sélectionné à l'Aluminium pur améliore considérablement ses propriétés et son utilité, de ce fait, la plupart des applications pour l'Aluminium utilisent des alliages ayant un ou plusieurs ajouts d'élément, les principaux ajouts d'alliage utilisés avec l'Aluminium sont le Cuivre, Manganèse, Silicium, Magnésium,...ect. D'autres éléments sont également ajoutés en plus petites quantités pour l'affinage des grains et pour développer des propriétés spéciales (Davis, 1999).

L'avantage de l'élaboration des composites métalliques est d'améliorer les propriétés mécaniques, comme une résistance mécanique élevée, résistance à la température élevée et résistance à l'usure, faible densité, haute rigidité à comparer avec les alliages monolithiques (Verma et al., 2015) (Milan et Bowen, 2004). L'addition du Niobium devrait avoir un effet d'affinage des grains sur la coulée. Il a été utilisé à cet effet (John E, 1984).

Les alliages Al-Nb qui sont très attractifs pour de nombreuses applications sont largement étudiés par plusieurs techniques tel que le broyage mécanique dans le but de former des poudres (Liu et al., 2014) (Buracovas et al., 2005), (Peng et al., 1996) (Dollár et Dymek, 2003), source d'ions à arc sous vide de vapeur métallique (MEVVA) par (Miao et al., 2000), élaboration des films minces par sputtering magnétron (de Sá et al., 2002) (Sá et al., 2006). Des multicouches Al /Nb ont été fabriquées par évaporation dans un système à ultra-vide poussé (Baumann et al., 1992).par sputtering magnétron (Fu et al., 2008).

(Car et al., 2009, Car et al., 2011) ont élaboré des couches minces d'alliages d'Aluminium avec différentes compositions de Niobium, Molybdène, Tantale et Tungstène respectivement : Al_xNb_{1-x} ($95 \geq x \geq 20$), Al_xMo_x ($90 \geq x \geq 20$), Al_xTa_{1-x} ($95 \geq x \geq 20$) et Al_xW_{1-x} ($50 \geq x \geq 80$). Par codéposition magnétron à température ambiante, pour les combinaisons binaires ils ont trouvé que l'influence de l'élément le plus dur sur la microdureté était dominante, et la dureté diminue d'une façon monotone avec l'augmentation de la teneur en Aluminium. La fraction d'énergie élastique de la déformation était corrélée à la contrainte dans les films, et montrait une tendance à augmenter avec l'augmentation de la contrainte de compression dans les films, et diminuait avec l'augmentation de la contrainte de traction. Une relation linéaire simple a été établie qui combine les propriétés mécaniques connues de l'élément le plus dur avec les valeurs mesurées de la dureté Vickers pour tous les alliages binaires.

(Ujah et al., 2018) ont réalisé des investigations électrochimiques sur l'Aluminium pure et des alliages de Al-Xwt.% Nb avec des teneurs différentes de Niobium (X : 1, 4, 8, 12). Les électrolytes utilisés l'équivalent de l'eau de mer (3,56% de solution de NaCl) et (0,1 M d'acide H₂SO₄). Le comportement de passivation de ces alliages dépend des teneurs de Niobium. De bonnes caractéristiques de corrosion dans les deux milieux acides et salins ont été obtenues avec des composites Al-1 wt.%Nb et Al-4 wt.%Nb. tandis que la plus haute microdureté de 420 MPa et une résistance à la traction de 138 MPa ont été obtenus avec Al-4 wt.%Nb. Les résultats indiquent bien que le composite Al-Nb peut confortablement remplacer l'aluminium pur dans les conducteurs de transmission de puissance car il a une résistance supérieure, une meilleure conductivité électrique et de meilleures caractéristiques de corrosion.

Ujah et al ont trouvé que l'incorporation de nanopoudre de Niobium à l'alliage d'Aluminium 1000 en tant que renforcement et consolidé par frittage plasma étincelant (SPS) améliorer la microstructures, caractéristiques d'usure et la conductivité thermique adéquate pour l'utilisation dans les conducteurs de transmission de puissance élevée. Les résultats obtenus ont montré que le composite Al-4wt.% Nb avait la conductivité thermique la plus élevée (moins d'affaissement) de $115,95 \pm 6,9 \text{ W/mK}$, ce qui représentait une amélioration de 42%. Une meilleure microstructure et des caractéristiques d'usure (durabilité), son COF s'est amélioré de 45%, son volume d'usure et son taux d'usure se sont améliorés de 20%, donc les composites Al-Nb sont plus forts que les alliages monolithiques aluminium 100 actuellement utilisées dans les conducteurs de transmission. Par conséquent, ce matériau a une application potentielle dans les conducteurs de transmission de puissance (Chika Oliver Ujah et al., 2019), (Ujah et al., 2019).

Sina et al ont déterminé l'effet de paramètres tels que la taille des particules, le compactage et la vitesse de chauffage sur la température de début de réaction. Ils ont étudié les réactions qui se produisent lors du chauffage des mélanges de poudres Nb-Al avec des compositions initiales différentes (25, 33.3 et 75 at.% Al), en utilisant un calorimètre à balayage différentiel. Les études montrent que la combustion est initiée au-dessus du point de fusion de l'aluminium. Les résultats calorimétriques ont révélé que la température de début de combustion est abaissée par une diminution du taux de chauffage, ainsi que des particules d'aluminium fines. Cependant, l'influence de la taille des particules d'aluminium est plus prononcée pour les échantillons riches en Nb. Pour les mélanges riches en Al, le compactage augmente la température de début de réaction indépendamment de la taille des particules. Pour tous les échantillons, des particules d'aluminium fines et plus lentes vitesses de chauffage ont donné

lieu à une diminution de la température de début de réaction tandis que des teneurs en aluminium plus élevées dans le mélange conduit à une température de réaction plus élevée. Dans les échantillons riches en Nb, le compactage conduit à une diminution des températures de début. NbAl₃ est le premier composé à se former dans tous les mélanges, quelle que soit la composition de réaction initiale. Sina et al ont calculé l'énergie d'activation pour la formation de la phase NbAl₃. Une enthalpie de $153 \pm 15 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et une énergie d'activation de $255 \pm 26 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ont été calculées à partir l'utilisation de la méthode de " isoconversion de Starink " (Sina et Iyengar, 2015).

(Vilar et al. 1999) ont étudié la microstructure de l'alliage Al-25wt.%Nb, l'alliage similaire à la phase intermétallique (Al₃Nb) produit par traitement au laser. Leur microstructure est formée de grandes dendrites d'Al₃Nb et solution solide α Al inter-dendritique, la distribution de Nb n'est pas homogène et les couches alliées ont tendance à présenter des particules, de la porosité et des particules de Nb non dissoutes, après refusions l'alliage se compose de fines dendrites de composé intermétallique Al₃Nb et d'une petite fraction volumique de solution solide α Al. La microdureté Vickers des alliages de surface est élevée en raison de la grande quantité de ce composé intermétallique (varie de 480 à 650 HV), aucune fissure n'a été observée en raison de la présence du film mince de solution solide ductile en Al, qui permet une meilleure adaptation aux contraintes générées (Almeida et al., 2001).

Le travail de (H. Mostaan et al., 2012) avait pour objectif d'étude approfondie de la formation du phase intermétallique Al₃Nb par broyage mécanique du mélange de poudre de Nb₂₅Al₇₅(at.%). Ils ont trouvé que la phase Al₃Nb s'est formée après 6h de temps de broyage et aucune autre phase intermédiaire est formée pendant le broyage, avec l'augmentation du temps de broyage un élargissement des pics d'Al₃Nb et une diminution remarquable de leurs intensités s'est produite en raison de l'affinement de la taille des cristallites et de l'augmentation de la déformation du réseau.

Les nanoparticules intermétalliques Al-Nb ont été synthétisées via un procédé de réduction sodiothermique des sels fondus par (Wang et al., 2013) en utilisant NbCl₅ et AlCl₃ comme matières premières, la transformation de phase de AlNb₃, AlNb₂ et Al₃Nb, ont été synthétisées avec succès à basse température de 350-500 °C, en utilisant les systèmes homogènes de sels fondus, ont été obtenues via la variation contrôlable du rapport molaire de Nb à Al.

La préparation des aluminures de Niobium (AlNb_3 , AlNb_2 et Al_3Nb) par la technique (SHS) a également été étudiée par (Yeh et Wang, 2009) en utilisant les échantillons comprimés de la poudre mélange d'Al et de Nb_2O_5 . Une combustion auto-entretenue était réalisable avec une température de réaction suffisamment élevée conduisant à une fusion massive de l'échantillon brûlé. En raison d'une diminution de l'exothermicité de la réaction, la vitesse de propagation du front de flamme et la température de combustion ont diminué en augmentant la teneur en Al dans le mélange réactif.

Des poudres intermétalliques Nb-Al ont été synthétisées via un procédé de réduction sodiothermique par (Du et al., 2013) dans des sels fondus NaCl-CaCl_2 en utilisant Nb_2O_5 et Al_2O_3 comme matières premières. L'homogénéité des composites $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été étudiée par un procédé de broyage mécanique. Il a été constaté que les composites homogènes $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été obtenus après broyage pendant 10 h de temps. En utilisant ces composites homogènes $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ avec un rapport molaire de 4:1, 1:3 et 1:1 comme précurseurs, les poudres intermétalliques Nb-Al de Nb_3Al , NbAl_3 et le mélange de Nb_2Al et NbAl_3 ont été produits dans des sels fondus NaCl-CaCl_2 à 700 °C.

Des mélanges de poudres élémentaires pures de composition Nb – 75 at% Al et Nb – 25 at% Al élaborées par broyage mécanique ont également été étudiés par (H Mostaan et al., 2012), les analyses par diffraction des rayons X sur le mélange de poudre Nb – 75 at% Al révèlent la présence d'une solution solide de Nb(Al) et la formation subséquente de composé intermétallique Al_3Nb . Les résultats ont montré que l'alliage Nb-25at%Al broyé mécaniquement pendant 8 h a conduit à la formation d'une phase amorphe et que le composé intermétallique AlNb_3 n'est pas formé pendant le broyage.

L'analyse de microstructure étudiée par (Buta et al., 2003) confirme l'existence d'une réaction eutectoïde dans le système Nb–Al étudié et la possibilité d'une transformation directe à la fois d' AlNb_3 et AlNb_2 en phase bcc. Sur la base de ces résultats, un nouveau diagramme d'équilibre de phase Nb – Al est proposé, Les régions BCC-A15 et bcc- σ les deux phases sont proposées pour être très étroites, ce qui permet des transformations massives sous chauffage rapide. Il convient également de noter que l'eutectoïde est assez étroit, probablement autour de 5 at%, ce qui expliquerait pourquoi il n'a pas été détecté jusqu'à présent. Il a été manqué très probablement à cause des pertes d'Al par évaporation.

1.6 Système (Aluminium, Niobium, Bore)

1.6.1 Diagramme d'équilibre Al-B

Le diagramme de phase du système Al-B est illustré dans la Figure I.2. Les premières recherches sur la constitution du système binaire Al-B par (Haenni.P et al.1926), discutées plus tard par (Meilßner,K.L. 1926), en raison de l'ajouts de bore à l'aluminium pour favoriser l'affinage des grains (Carlson, 1990), quatre borures stables sont connus: AlB_2 (hexagonal), AlB_{10} (Orthorhombique) et αAlB_{12} (tétraogonal), βAlB_{12} et une phase métastable γAlB_{12} (Orthorhombique). D'après les résultat de W. Hoffman et W Janiche, V:T.Serebryanskii une négligeable solubilité de Bore dans (Al), selon résultats de(Carlson, 1990), qui n'ont trouvé aucune changement du paramètre cristallin de réseau de (Al) dans l'addition de Bore.

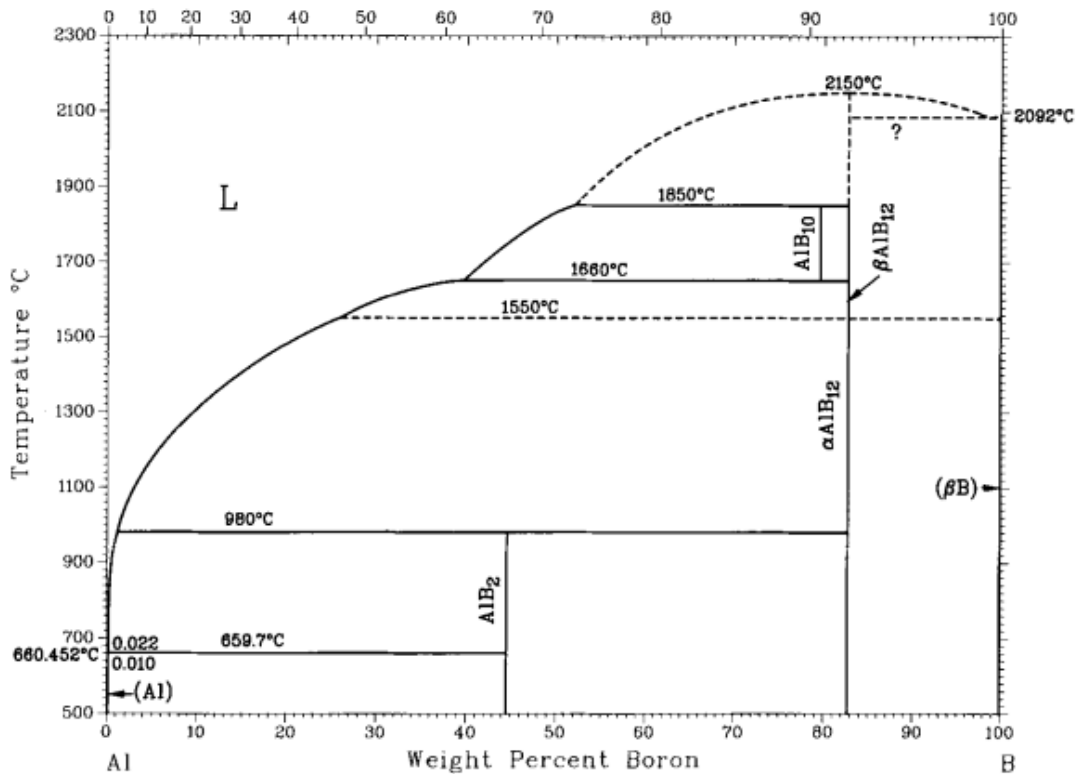


Figure I. 2 Diagramme d'équilibres du système binaire Al-B (Carlson, 1990)

Détails des structures cristallines et des paramètres de réseau de les différentes phases du système Al-B sont résumées dans le tableau I.3 :

Tableau I. 3 Structures et données cristallines du système Al-B (Duschanek, H.1994).

	Symbole de Pearson	group d'espace	Prototype	Paramètres cristallin (Å°)			
				a	b	c	α
Al	cF4	<i>Fm3m</i>	Cu	4.049	-	-	-
AlB₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	AlB ₂	3.006	-	3.252	-
AlB₁₀	<i>Oc88</i>	<i>Cmcm</i>	AlB ₁₀	5.69	8.88	9.10	-
αAlB₁₂	<i>Tp216</i>	<i>P4₂2₁2</i>	α AlB ₁₂	10.16	-	14.28	-
βAlB₁₂	(a)	<i>Imma</i>	β AlB ₁₂	12.34	12.63	10.16	-
βB	<i>hR105</i>	<i>R3m</i>	<i>Bb</i>	10.17	-	-	65.18°
	<i>hR 111</i>	<i>R3m</i>	<i>Bb</i>	10.92	-	23.81	<i>Présentation hexa</i>
Phase métastable							
αB	<i>hR12</i>	<i>R3m</i>	α B	5.06	-	-	58.06°
γB	<i>tP50</i>	<i>P4₂/nnm</i>	γ B	8.74	-	5.06	-
B	<i>tP196</i>	<i>P4₁</i>	B (tetra)	10.1	-	14.17	-
γAlB₁₂	<i>oP384</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	γ AlB ₁₂	16.62	17.54	10.18	-

1.6.2 Diagramme de phases Nb-B

Le diagramme de phase Nb-B illustré dans la Figure I.3 a été récemment réalisée par (Okamoto, 2008) et était basé principalement sur les travaux de (Júnior et al., 2003), montre l'existence de deux solutions solides (Nb_{ss} et B_{ss}), les phases suivantes: Nb₃B₂ (tetragonal), NbB (orthorhombique), Nb₅B₆ (orthorhombique), Nb₃B₄ (orthorhombique), Nb₂B₃ (orthorhombique), NbB₂ (hexagonal), et le liquide(L) comme phases stables dans ce système.

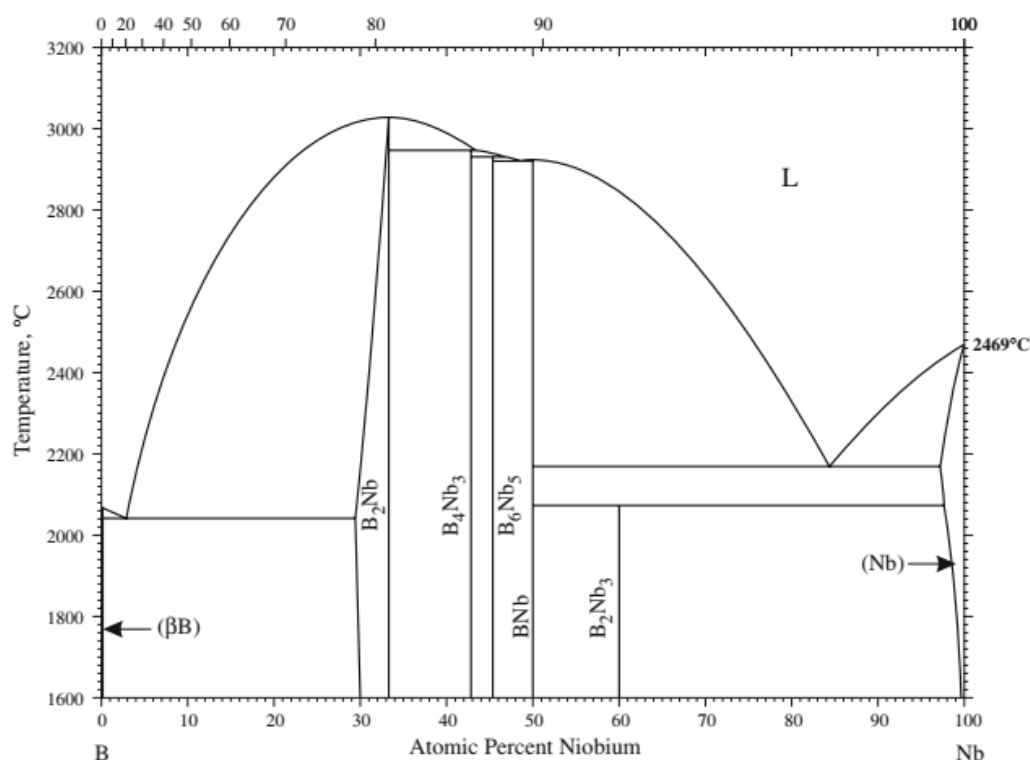


Figure I. 3 Diagramme d'équilibres du système binaire B-Nb (Massalski et al, 1996).

Les données cristallographiques de système binaire Nb-B sont présentées dans le tableau I.4 :

Tableau I. 4 Structures et données cristallines du système Nb-B.

	Symbole de Pearson	group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Paramètres cristallin (Å°)		
					a	b	c
Nb_3B_2	tP10	P4/mbm	$D5_a$	U_3Si_2	6.192	-	3.289
NbB	$oC8$	$Cmcm$	Bf	CrB	3.298	8.724	3.137
Nb_5B_6	oC^*	$Cmmm$		V_5B_6	22.768	3.153	3.299
Nb_3B_4	$oI14$	$Immm$	$D7_b$	Ta_3B_4	3.305	14.080	3.137
Nb_2B_3	$oC20$	$Cmcm$		Cr_2B_3	-	-	-
NbB_2	$hP3$	$P6/mmm$		AlB_2	3.085	-	3.311
					3.110	-	3.264

1.6.3 Diagramme de phases Al- Nb-B

Les premières études de système ternaire Al-Nb-B par (Rieger et al., 1965.) Présente des coupes isothermes partielles à 1200°C et 900°C Figure I.4, signalant deux phases ternaires $Nb_{53}Al_{41}B_6$ (τ_1 : structure inconnu) et $Nb_{57.5}Al_{32.5}B_{10}$ (τ_2 ; hexagonal de type Mn_5Si_3). Les phases d'équilibres du système ont été réexaminés récemment en détail par (Witusiewicz et al., 2014).

Le ternaire Al- Nb-B a une importance exclusive pour fonctionne avec des alliages à base d'aluminium renforcés par des borures de Niobium et $AlNb_3$, matériaux supraconducteurs dopés avec du Bore, qui sont considérés comme des matériaux attrayants pour les applications aéronautiques et automobiles (Witusiewicz et al., 2014), Le Bore a été pris comme soluté interstitiel. (Raghavan, 2014)

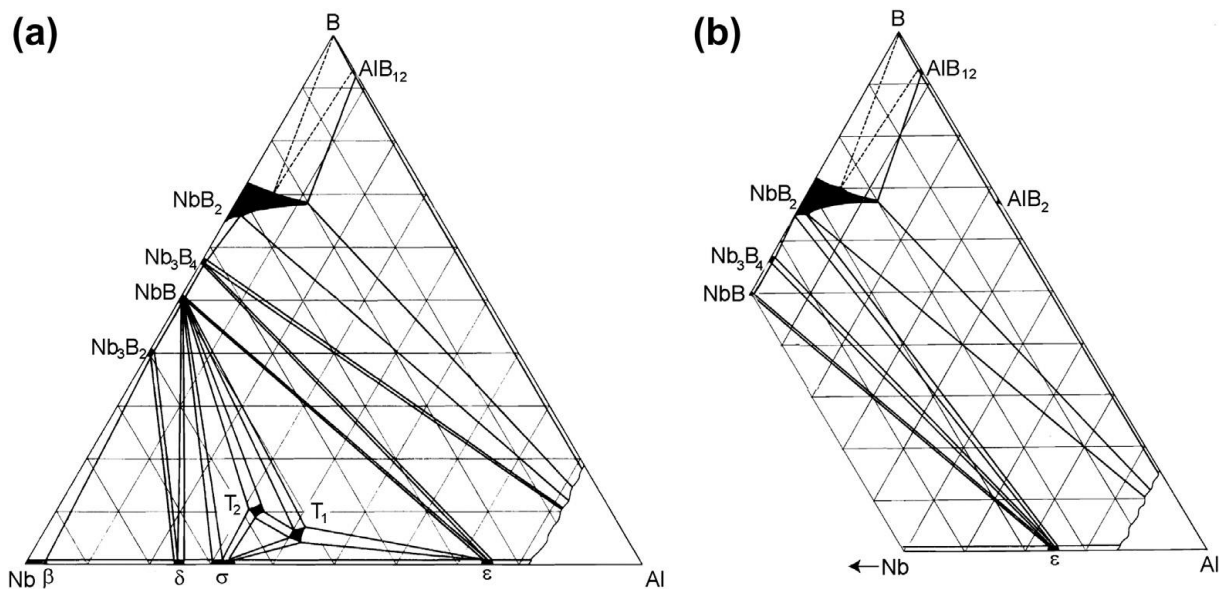


Figure I. 4 Coupe isotherme du système Al-Nb-B à 1200°C (a) et 900°C (b) (Rieger et al., 1965).

Les désignations des phases et les données de structure cristalline du système Al-Nb-B sont présentées dans le tableau I.5 :

Tableau I. 5 Structures et données cristallines du système Al- Nb-B (Witusiewicz et al., 2014) .

	Symbole de Pearson	group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Paramètres cristallin (Å°)			
					a	b	c	γ
(α Al)	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	A1	Cu	4.049			
(β B)	<i>hR108</i>	<i>R3m</i>	-	β -B				
β , (Nb)	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W	3.303			
(AlNb ₃)	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	A15	Cr ₃ Si	5.183			
ϵ , (Al ₃ Nb)	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	D0 ₂₂	TiAl ₃ (h)	3.845		8.601	
σ , (AlNb ₂)	<i>tP30</i>	<i>P42/mn</i> <i>m</i>	D8 _b	σ CrFe	9.880		5.180	
α -AlB ₁₂ (Higashi, 2000)	<i>tP216</i>	<i>P4₁2₁2</i>	-	AlB ₁₂	10.16		14.27	
(MB ₂), (AlB ₂), (NbB ₂)	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	C32	AlB ₂	3.100		3.297	120°
(Nb ₃ B ₂)	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	D5 _a	U ₃ Si ₂	6.18		3.30	
(NbB)	<i>oC8</i>	<i>Cmmm</i>	Bf	CrB	3.298	8.724	3.137	
(Nb ₃ B ₄)	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	D7 _b	Ta ₃ B ₄	3.3033	14.076	3.1428	
(Nb ₅ B ₆)	<i>oC22</i>	<i>Cmmm</i>	-	V ₅ B ₆	22.767	3.1567	3.3034	
(Nb ₂ B ₃)	<i>oC20</i>	<i>Cmcm</i>	-	V ₂ B ₃	3.3058	19.48	3.1293	
Nb ₅₃ Al ₄₁ B ₆	-	-	-	-				
Nb _{57.5} Al _{32.5} B ₁₀	<i>hP16</i>	<i>P63/mcm</i>	-	Mn ₅ Si ₃				

1.7 Système (Aluminium, Niobium, Titane)

1.7.1 Diagramme de phases Al-Ti

Le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Ti-Al est présenté dans la Figure I.5. Le système a été étudié par plusieurs chercheurs (Kattner et al., 1992), (Schuster et Palm, 2006), (Ohnuma et al., 2000) en raison de l'importance du Ti et de ses alliages et de composés intermétalliques comme matériaux de structure, en raison de l'ajout de titane à l'aluminium pour favoriser l'affinage des grains (Carlson, 1990).

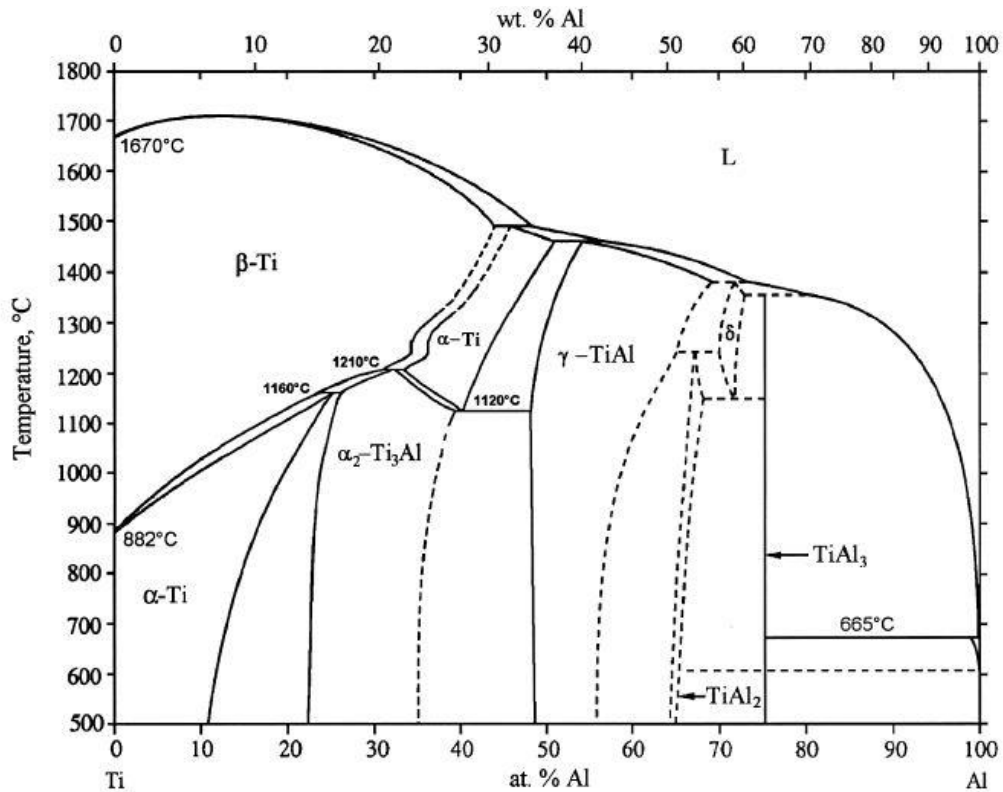


Figure I. 5 Diagramme d'équilibres du système binaire Ti-Al (Massalski et al, 1996).

Chapitre I : Étude bibliographique

Les données de structure cristalline de diagramme de phase du système binaire Al-Ti sont présentées dans le tableau I.6 :

Tableau I. 6 Structures et données cristallines du système Al-Ti (boulekhessaime,,2013).

	Symbole de Pearson	Group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Paramètres cristallin (Å°)		
					a	b	c
βTi	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	<i>W</i>	3.31	-	-
<i>aTi</i>	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>A3</i>	<i>Mg</i>	2.95	-	4.68
<i>AlTi₃</i>	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>DO₁₉</i>	<i>Ni₃Sn</i>	5.780	-	4.647
<i>AlTi</i> (γ)	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>LI₀</i>	<i>AuCu</i>	4.005	-	4.070
<i>Al₅Ti₃</i>		<i>I₄/mbm</i>	-	-	11.26	-	4.02
<i>Al₂Ti</i>	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	<i>Ga₂Hf</i>	-	3.976	-	24.36
<i>aAl₂Ti</i>	<i>oC12</i>	<i>Cmmm</i>	<i>Ga₂Zr</i>	-	a/3 =4.0315	3.959	4.031
<i>Al₃Ti</i>	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>DO₂₂</i>	<i>Al₃Ti</i>	3.84	-	8.578
(Al)	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	4.049	-	-

1.7.2 Diagramme de phases Nb-Ti

Le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Nb-Ti est présenté dans la Figure I.6. Il n'y a pas de phases intermédiaires dans le diagramme Nb-Ti (Kumar et al., 1994). Nb et β Ti forment une solution solide CC continue. La température de transformation β Ti \rightarrow α Ti est abaissée par l'ajout de Niobium (Raghavan, 2010).

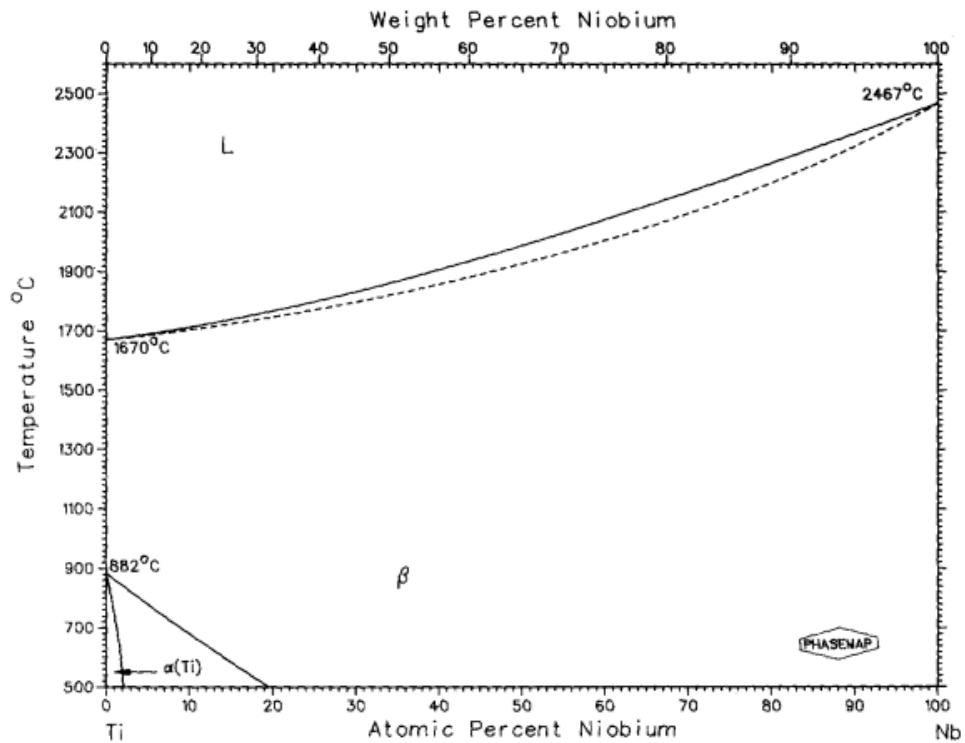


Figure I. 6 Diagramme d'équilibres du système binaire Ti-Nb (Murray, 1981).

Chapitre I : Étude bibliographique

Les désignations des phases et les données de structure cristalline du système Ti-Nb sont présentées dans le tableau I.7 :

Tableau I. 7 Structures et données cristallines du système Nb-Ti (Murray, 1981).

	Symbole de Pearson	Group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Composition at.%Nb	Paramètres cristallin (Å°)		
						a	$b/\sqrt{3}$	c
<i>(aTi)</i>	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>A3</i>	<i>Mg</i>		2.95	-	4.68
<i>(a'Ti)</i>	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>A3</i>	<i>Mg</i>	0.1	2.943		4.682
					1.5	2.940		4.682
<i>(βTi,Nb)</i>	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	<i>W</i>		3.31		
<i>(a''Ti)</i>	<i>oC4</i>	<i>Cmcm</i>	<i>A20</i>	<i>aU</i>	5	2.97	2.97	4.70
					10	0.303	2.92	0.471
					15	3.09	2.85	4.70
					20	3.18	2.81	4.65
<i>ω</i>	<i>hP3</i> <i>(hexa)</i>	<i>P6/mmm</i>	-	<i>ωMnTi</i>		4.627		2.836
<i>τ</i>	<i>Tetra centré</i>	<i>C4/mmm</i>	-	-	14.7	3.12		3.55
					18.1	3.17		3.53
					21.7	3.24		3.52
					25.6	3.24		3.49

1.7.3 Diagramme de phases Al- Nb-Ti

De nombreuses études concernant le système ternaire Al-Nb-Ti ont été réalisées au cours de ces dix dernières années en raison de son potentiel pour les applications à haute température (Rios et al., 2009), le système a été étudié par (Kattner et Boettinger, 1992) (Sadi et al., 2001), (Servant et Ansara, 1998). Les aluminures de Niobium-Titane sont des matériaux potentiels pour les applications aérospatiales en raison de leur faible densité et d'une résistance satisfaisante à l'oxydation (Servant et Ansara, 1998). le diagramme d'équilibre de système ternaire Al-Nb-Ti à différentes températures est illustré dans la Figure I.7.a-b-c-d-e-f (Raghavan, 2005) :

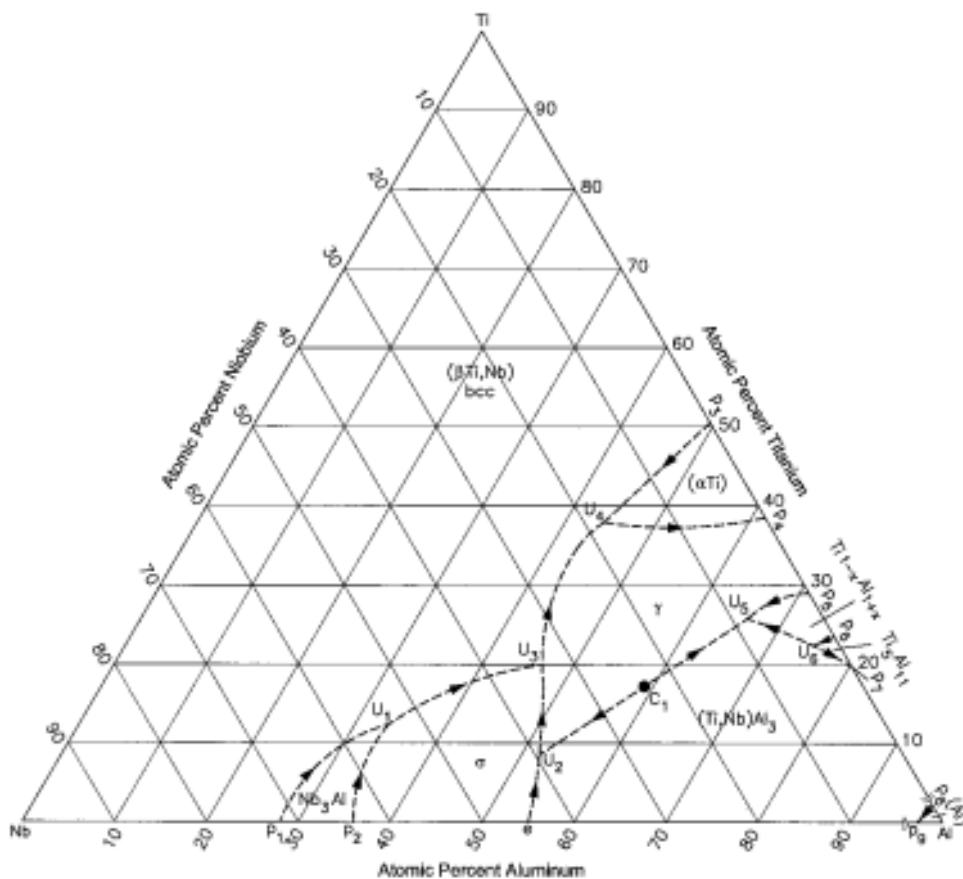


Figure I. 7.a projection de liquide provisoire du système (Al, Nb, Ti).

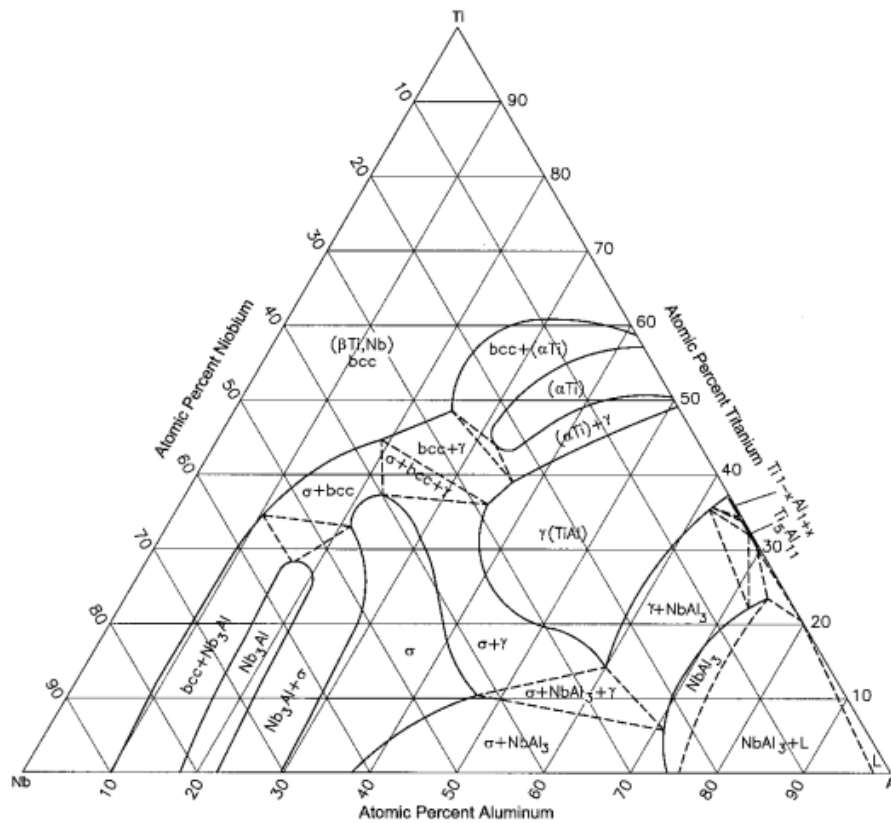


Figure .I.7.b Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1400°C

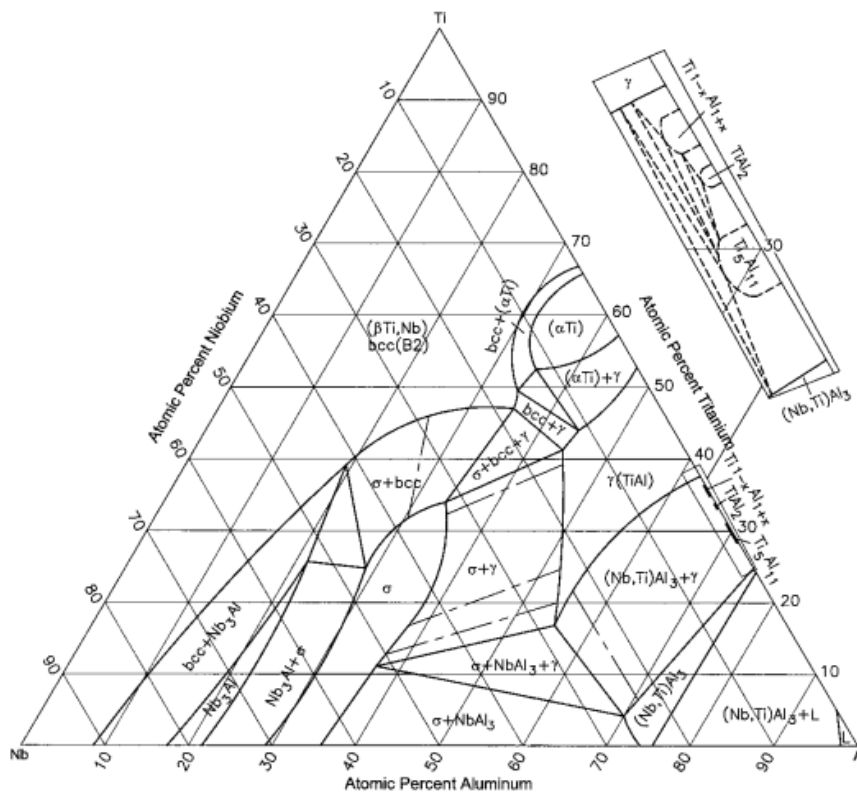


Figure .I.7.c Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1200°C

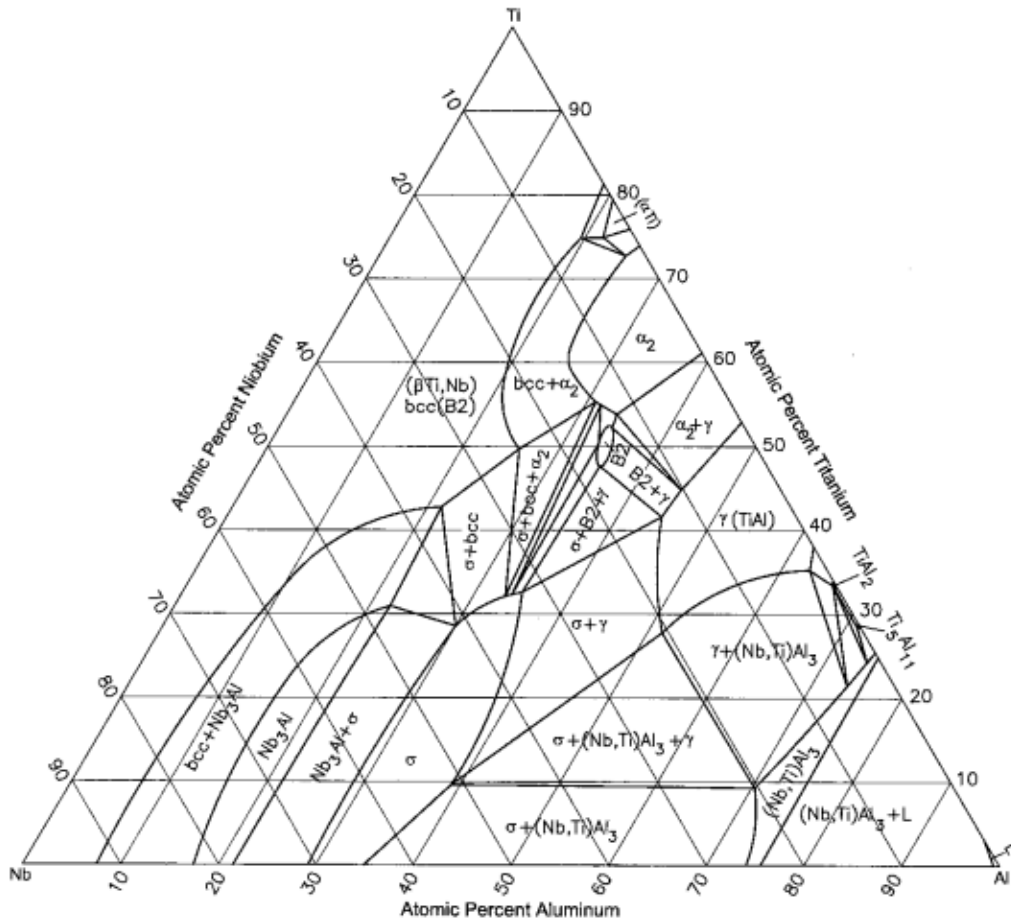


Figure I.7.d Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1100°C

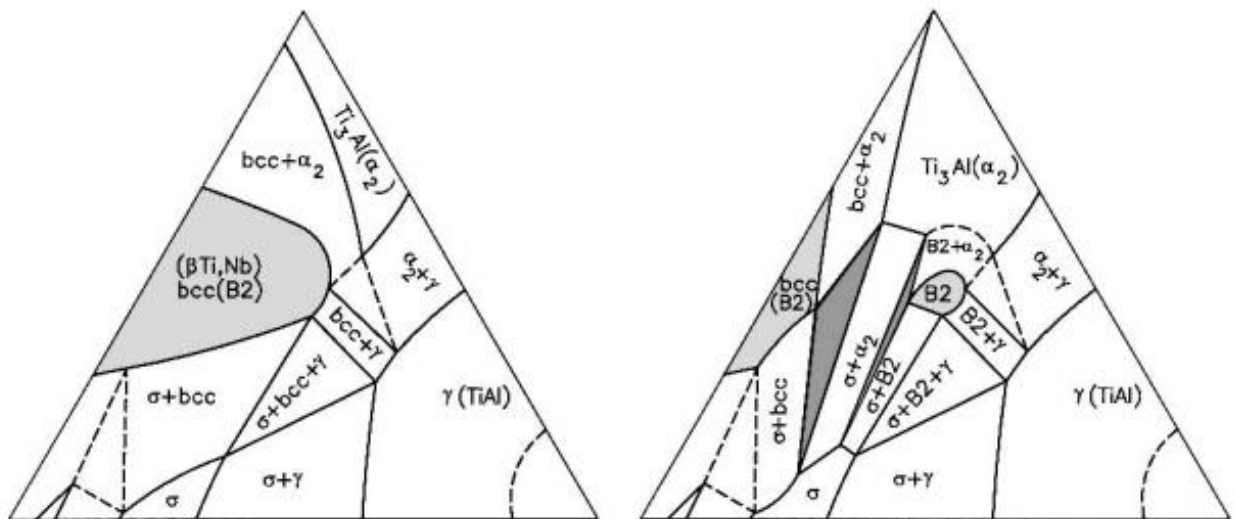


Figure I.7.e Formation en Al-Nb-Ti de l'écart de miscibilité dans la phase bcc (B2) entre 1100°C

et 1200 °C

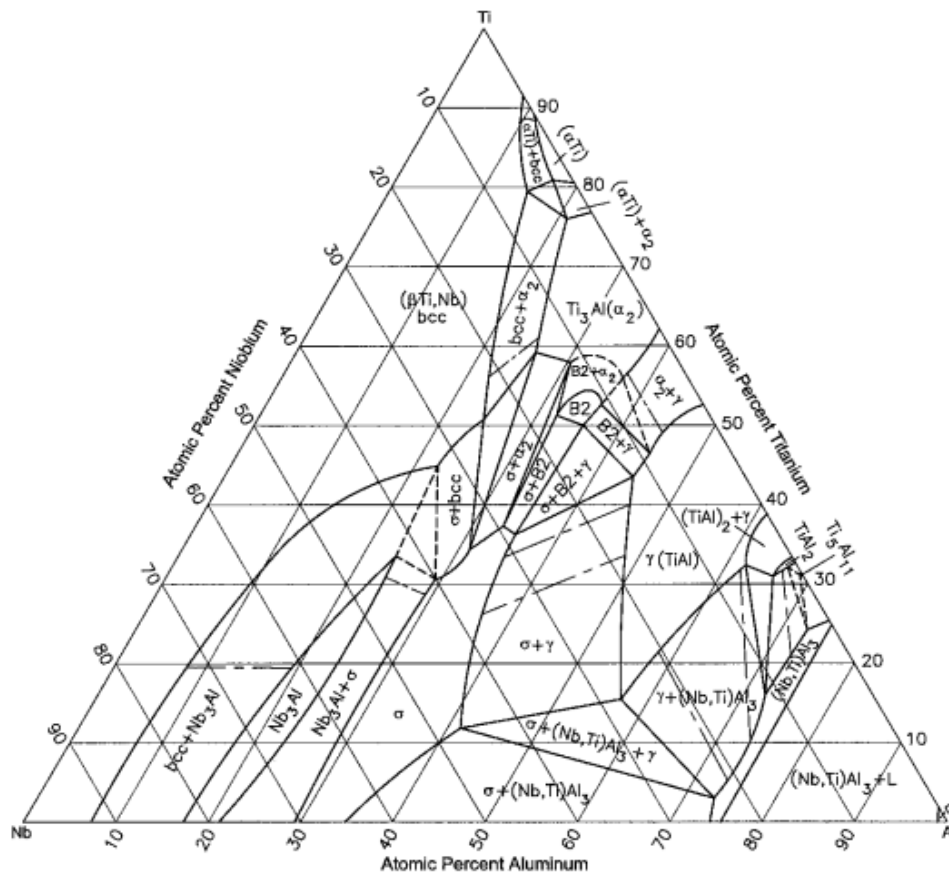


Figure 1.7.f Section isotherme partielle du système (Al, Nb, Ti) à 1000°C

(Debili et al., 2017), (Sassane et al., 2018) ont étudié l'influence de concentration de Titane qui était fixée à 2 at.% et la concentration atomique de Cobalt variant entre 5 et 30 at.% (Alliages Al – xCo – 2Ti). La conception des matériaux de ces alliages avait des caractéristiques typiques des alliages Al – Co. Une exception a cependant été trouvée pour l'alliage Al – 15Co – 2Ti car cet alliage avait un très faible courant de corrosion. Cette différence est cependant attribuable au fait que les particules intermétalliques présentes dans cet alliage (Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$ et Al_3Ti) étaient de morphologies et fractions volumiques différentes par rapport au reste des alliages, Ces observations indiquent que les concentrations spécifiques de Co peuvent considérablement améliorer les performances de corrosion des alliages Al – MT.

Les structures cristallines des différentes phases stables existant dans le système ternaires sont répertoriées dans le Tableau I.8

Chapitre I : Étude bibliographique

Tableau I. 8 Structures et données cristallines du système Al- Nb-Ti (Sadi et al., 2001), (Witusiewicz et al., 2009), (Xu et al., 2017).

	Symbole de Pearson	Group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Paramètres cristallins (Å°)		
					a	b	c
β Ti bcc	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	w	3.22		
β_0 bcc	<i>cP2</i>	<i>Pm3m</i>	<i>B2</i>	CsCl	3.22		
α Ti (hcp)	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>A3</i>	Mg	2.885		4.62
Al	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	<i>A1</i>	Cu	4.049		
AlNb ₂	<i>tP30</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>D8_b</i>	σ CrFe	5.95		5.17
δ AlNb ₃	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	<i>A15</i>	Cr ₃ Si	5.183		
AlTi ₃	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>D0₁₉</i>	Ni ₃ Sn	5.77		4.62
Al ₃ Ti	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>D0₂₂</i>	Al ₃ Ti	3.84		8.578
ϵ Al ₃ Nb	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>D0₂₂</i>	Al ₃ Ti	3.845		8.601
γ AlTi	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>Ll₀</i>	AuCu	4.005	-	4.070
Al ₂ Ti	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>		Ga ₂ Hf	3.976		24.36
Al ₅ Ti ₃	<i>Tp32</i>	<i>P4/mbm</i>		Al ₅ Ti ₃	11.26		4.02
Al ₁₁ Ti ₅	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>D0₂₃</i>	Al ₃ Zr			
AlNbTi ₂	<i>oC16</i>	<i>Cmcm</i>		NaHg	6.08	9.62	4.66
τ Al ₃ NbTi ₄	<i>hp6</i>	<i>P6₃/mmm</i>	<i>B8₂</i>	Ni ₂ In			
γ_1 , Al ₉ Nb ₃ Ti ₄	<i>tP16</i>	<i>P4/mmm</i>		γ_1 , Al ₉ Nb ₃ Ti ₄			
Ω	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>B8₂</i>	ω Ti	4.580		4.520

Phase métastable

ω''	P3ml	B2	4.555	5.542
ω'	P3ml	B2		

1.8 Système (Aluminium, Niobium, Silicium)

1.8.1 Diagramme de phases Al-Si

Al-Si est un système simple avec eutectique et deux phases de solution solide (Al) cubique et (Si) de type CFC (diamant). Le diagramme de phase évalué est présenté dans la Figure I.8.

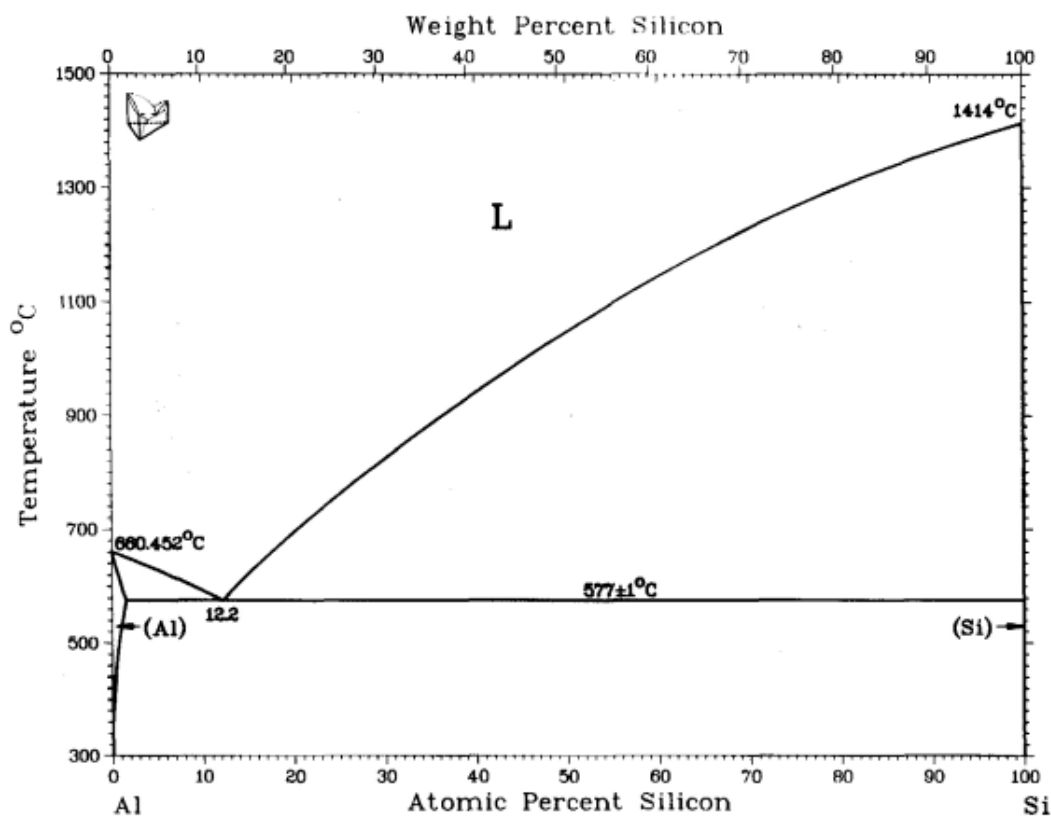


Figure I. 8

Figure I.8 Diagramme d'équilibres du système binaire Al-Si (Massalski et al, 1996).

Les alliages Al-Si sont parmi les alliages commerciaux les plus importants, à cause de leurs propriétés homogènes dans des pièces moulées aux géométries complexes (Bolzoni et al., 2016). (Tableau I.9)

Tableau I. 9 Structures et données cristallines du système Al-Si.

	Symbole de Pearson	Group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Paramètres cristallin (Å)
					a
(Al)	cF4	Fm3m	A1	Cu	4.049
(Si)	cF8	Fd3m	A4	C (diamant)	5.4307

1.8.2 Diagramme de phases Nb-Si

Diverses phases de siliciures stables et métastables et des séquences de formation de phases ont été mentionnées sur le diagramme d'équilibre Nb-Si suivant (Figure I.9) et (Tableau I.10):

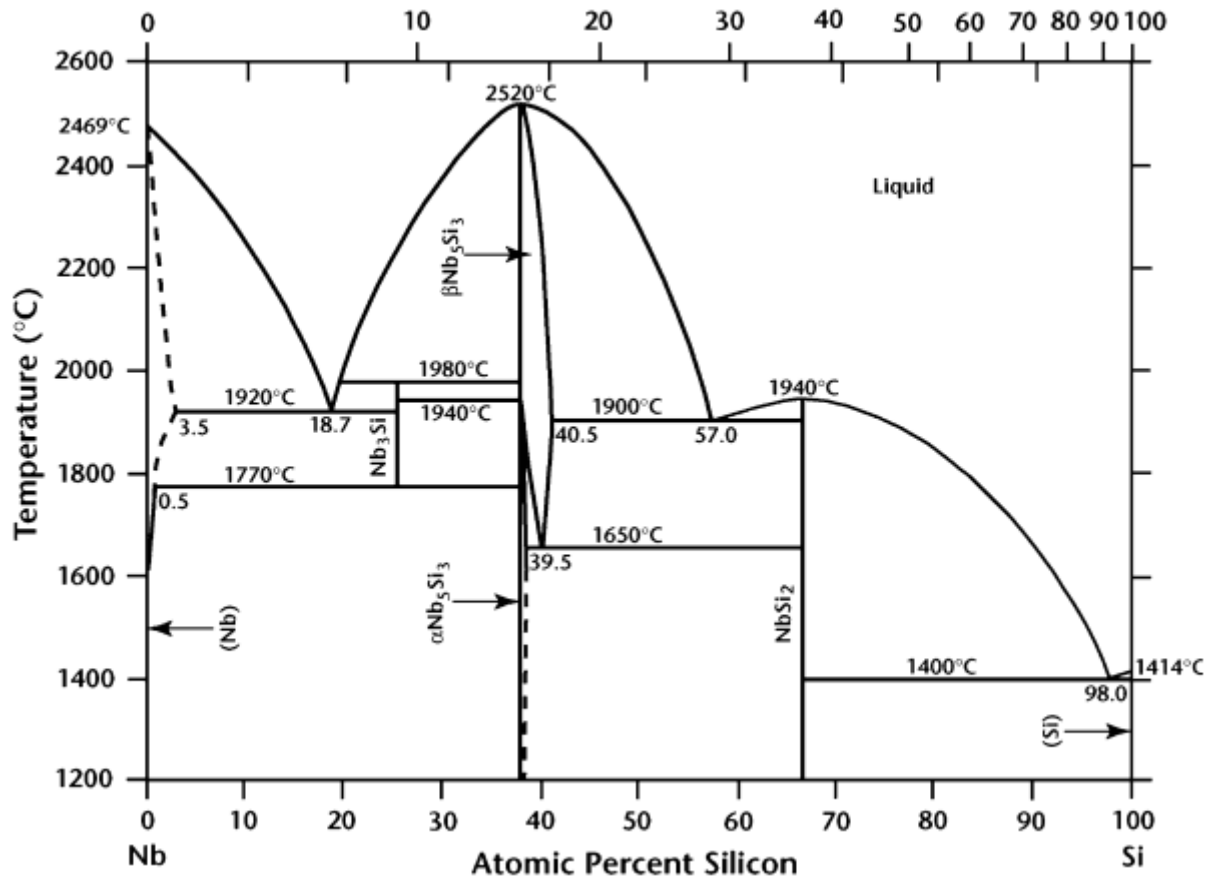


Figure I. 9 Diagramme d'équilibres du système binaire Nb-Si (Massalski et al, 1996).

Tableau I. 10 Structures et données cristallines du système Nb-Si (Schlesinger, M.E, et al, 1993).

	Symbole de Pearson	Group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototype	Paramètres cristallins (Å°)		
					<i>a</i>	<i>c</i>	γ
(Nb)	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	<i>W</i>	3.303	-	
<i>Nb₃Si</i>	<i>tP32</i>	<i>P4₂/n</i>	-	<i>Ti₃P</i>	10.23	5.19	
<i>aNb₅Si₃</i>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8₁</i>	<i>Cr₅B₃</i>	6.571	11.889	
<i>βNb₅Si₃</i>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8_m</i>	<i>W₅Si₃</i>	10.03	5.065	
<i>NbSi₂</i>	<i>hP9</i>	<i>P6₂22</i>	<i>C40</i>	<i>CrSi₂</i>	4.798	6.59	120°
(Si)	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	<i>A4</i>	<i>C (diamant)</i>	5.430	-	
Phase métastable							
<i>Nb₃Si.m</i>	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	<i>A15</i>	<i>Cr₃Si</i>	5.12	5.12	
<i>Nb₃Si.m'</i>	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	<i>A1</i>	<i>Cu</i>	-	-	
<i>Nb₃Si.m''</i>	<i>cP4</i>	<i>Pm3m</i>	<i>LI₂</i>	<i>AuCu₃</i>	4.22	4.22	
<i>γNb₅Si₃</i>	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	<i>D8₈</i>	<i>Mn₅Si₃</i>	7.536	5.249	120°

1.8.3 Diagramme de phases Al-Nb-Si

Le diagramme de phases d'équilibre du système binaire Al-Nb-Si est présenté dans la Figure I.10.a-b-c à différentes températures : 1400°C, 1500°C et entre 1200°C à 1600°C

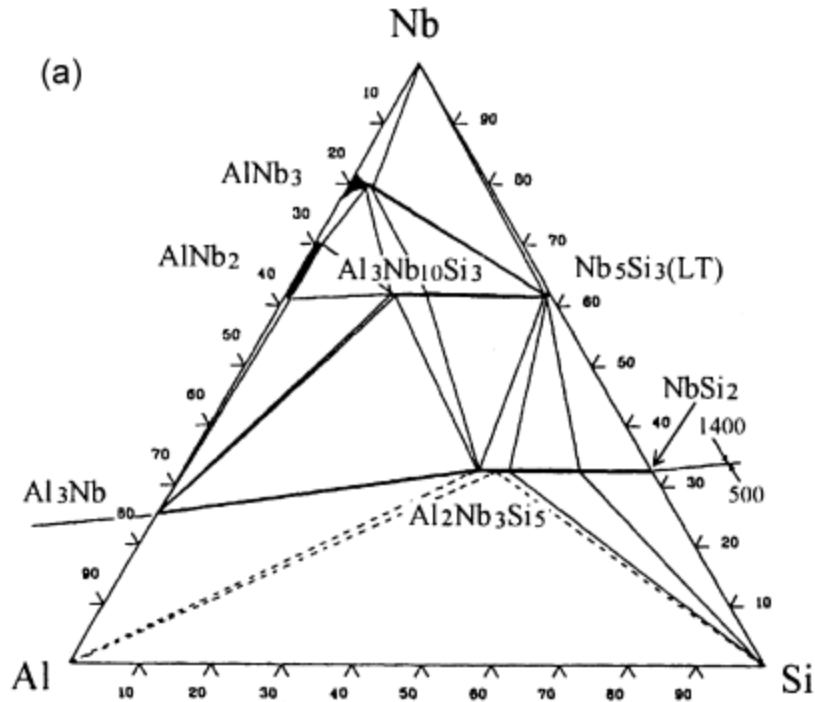


Figure I. 10.a Section isotherme partielle du système (Nb, Si, Al) à 1400°C.

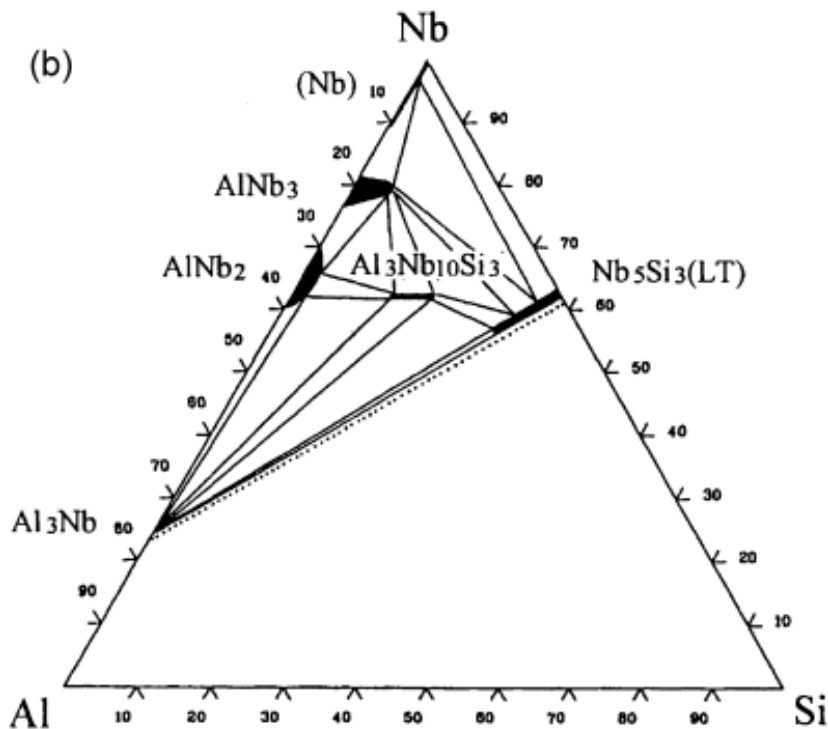


Figure I.10.b Section isotherme partielle du système (Nb, Si, Al) à 1500°C

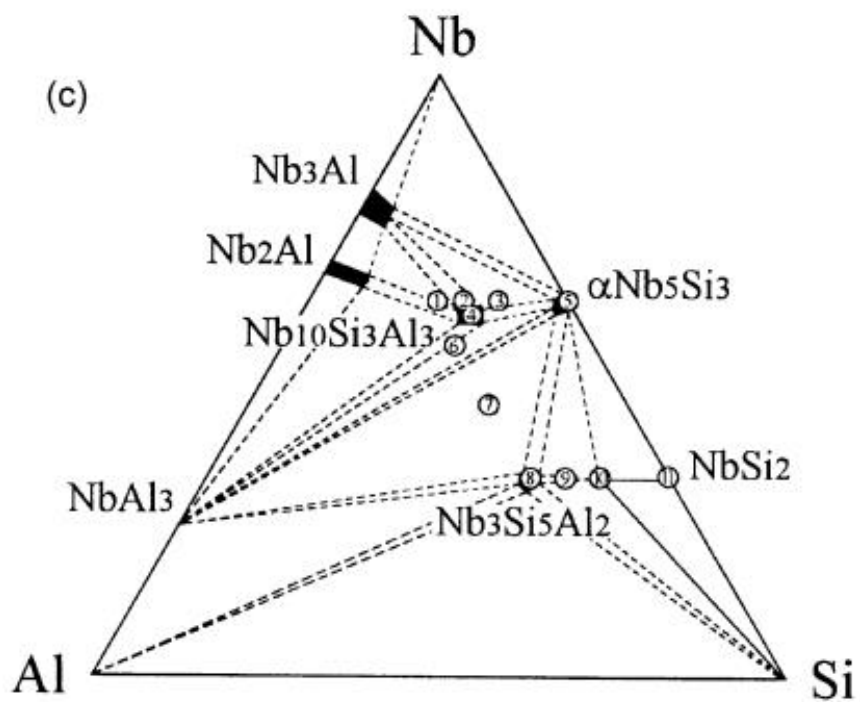


Figure I.10.c Section isotherme partielle du système (Nb, Si, Al) à 1200°C à 1600°C

Les structures cristallines des différentes phases stables existant dans le système ternaires sont répertoriées dans le Tableau I.11

Tableau I. 11 Structures et données cristallines du système Al- Nb-Si (Materials Science International Team, MSIT® et al., 2009), (Gonuguntla, 2006.).

	Symbole de Pearson	Group d'espace	Notation de Strukturbericht	Prototyp	Paramètres cristallins (Å°)			
					a	b	c	γ
Al	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	<i>A1</i>	<i>Cu</i>	4.049			
Nb	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	<i>W</i>	3.306			
Si	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	<i>A4</i>	<i>C (diamant)</i>	5.430			
Nb₃Si	<i>tP32</i>	<i>P4₂/n</i>		<i>Ti₃P</i>	10.224		5.189	
βNb₅Si₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>		<i>W₅Si₃</i>	10.040		5.081	
αNb₅Si₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>		<i>Cr₅B₃</i>	6.571		11.889	
NbSi₂	<i>hP9</i>	<i>P6₂22</i>	<i>C40</i>	<i>CrSi₂</i>	4.810		6.61	120°
AlNb₂	<i>tP30</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>D8_b</i>	<i>CrFe</i>	9.945			
AlNb₃	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	<i>A15</i>	<i>Cr₃Si</i>	5.186			
Al₃Nb	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>D0₂₂</i>	<i>Al₃Ti</i>	3.844			
Al₂Nb₃Si₅ (τ₁)	<i>oF24</i>	<i>Fddd</i>	<i>C54</i>	<i>TiSi₂</i>	8.403	4.90	8.794	
Al₃Nb₁₀Si₃ (τ₂)	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8m</i>	<i>W₅Si₃</i>	10.16		5.08	

1.9 La corrosion des métaux

La corrosion des métaux, c'est la détérioration de la surface d'un métal par une réaction chimique d'oxydoréduction irréversible, où un agent oxydant dans un environnement attaque le métal et entraîne une dégradation de ses propriétés. Une réaction électrochimique est une transformation chimique qui implique le transport de charges à l'interface d'un conducteur métallique (électrode) à un conducteur ionique (électrolyte) (Vargel, 2004). Cette détérioration soit lente, progressive ou bien rapide, dépend des propriétés thermodynamiques, physiques, métallurgiques et mécaniques de l'électrode (métal utilisé) et dans quel environnement se trouvent, ainsi les activités des différentes espèces en solution à l'interface. Les propriétés de l'interface dépendent de la variation de température, propriétés de la solution, convection, diffusion, etc. peuvent provoquer la corrosion seule ou aider une réaction électrochimique (Edward Ghali, 2011).

La corrosion électrochimique appelée aussi corrosion humide, c'est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. La corrosion électrochimique est gouvernée par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes, Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant.

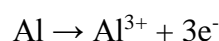
1.9.1 Réactions anodiques

La réaction anodique est assez simple où le métal anode M ou se produit la réaction d'oxydation, se corrode et se dissout dans l'électrolyte sous forme d'ions métalliques, où le courant passe du métal vers la solution.



Où n est le nombre d'électrons (e^-) libérés par le métal.

Si l'aluminium se corrode, la réaction est (Lowson, 1978):

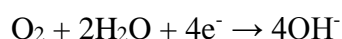


L'oxydation, signifie une perte d'électrons par les atomes métalliques. Les électrons produits ne s'écoulent pas dans la solution mais restent en arrière sur le métal corrodant, où ils migrent à travers le conducteur électronique vers la cathode.

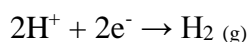
1.9.2 Réactions cathodiques

La réaction cathodique consomme les électrons produits à l'anode, où se produit la réaction de réduction, où le courant passe de la solution vers le métal. Les chimistes appellent cela une «réduction» car la valence du réactif est réduite. Puisque c'est l'environnement corrosif qui réagit sur la cathode, et de nombreux corrosifs différents peuvent attaquer les métaux, plusieurs réactions sont possibles au niveau de la cathode :

1. La réaction la plus courante est celle observée dans la nature, solutions neutres ou basiques contenant de l'oxygène dissous (Lowson, 1978):



2. La réaction la plus importante est celle des acides.



3. La réaction peut également se produire entre deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique).

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions : réaction de réduction (cathode : pole(+)) et réaction d'oxydation (anode : pole (-)). Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion.

1.10 Thermodynamique de la corrosion

Pour que la corrosion se produise, il doit y avoir un changement négatif suffisant dans l'énergie libre de Gibbs pour permettre la réaction des cellules de corrosion. Une expression qui relie le changement d'énergie libre de Gibbs à une réaction électrochimique d'accompagnement est montrée dans l'équation (Roberge, 2000) ,(E.E. Stansbury et al, 2000) :

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

Où ΔG : l'énergie libre de Gibbs (j)

n : nombre d'électron

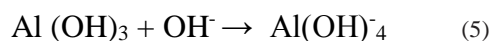
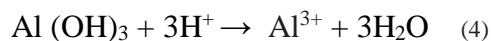
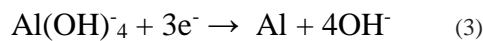
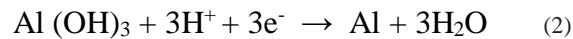
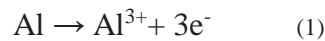
F : constant de Faraday

E_{cell} : potentielle d'équilibre de la cellule de réaction (V)

Si le potentiel de cellule est positif, le changement d'énergie libre de Gibbs est négatif, ce qui implique que la réaction est spontanée et peut se produire comme défini par les réactions combinées de demi-cellules. En attendant, si le potentiel cellulaire est négatif, le déplacement de l'énergie libre sera positif, suggérant que la réaction n'est pas spontanée et ne se produira pas.

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau pure est présenté dans la Figure I.11 ou diagramme thermodynamique potentiel-pH, sur ce diagramme Il apparaît que l'aluminium pur se dissout différemment selon le pH de l'électrolyte. Ce diagramme permet d'identifier les régions de stabilité de Al avec son oxyde et les ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$.

Les six équations suivantes pour l'aluminium et ses ions pourraient présenter certaines caractéristiques importantes du diagramme de l'aluminium en solution aqueuse lorsque l'on considère une concentration de l'ion 10^{-6} mol/l pour simplification (Edward Ghali 2011):



La stabilité relative de deux substances dissoutes Al^{3+} et AlO_2^- est :



La limite des domaines de prédominance relative de ces deux ions est : Al^{3+}/AlO_2^- dans un pH = 5,07.

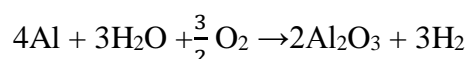
La ligne représentant la réaction (1) indique le potentiel de protection pour Al. Aux potentiels inférieurs, le taux de corrosion de l'aluminium est négligeable. En pratique, les potentiels de protection cathodique correspondant à une protection complète de l'aluminium doivent être suffisamment inférieurs à celui-ci. L'aluminium est de nature amphotère (ligne correspondant à la réaction (6)) et se corrode à la fois dans des conditions acides (pour produire des ions Al^{3+}) et alcalines pour produire de l' AlO_2^- (ions aluminates). le potentiel de dégagement

d'hydrogène (ligne (a)) est supérieur à celui des réactions (1) ou (3), décrivant l'équilibre entre l'aluminium et les espèces dissoutes Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4$ respectivement.

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium est constitué de quatre zones correspondant à trois états distincts dans le domaine de stabilité de l'eau (Pernot-Gehin, 2007) (Vargel, 2004):

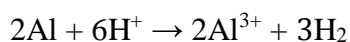
- Immunité, s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé, Pourbaix a défini une limite de la concentration des ions $< 10^{-6}$ M (ce qui équivaut à 0,027 mg/l pour l'aluminium)

- Passivation, si le métal peut se recouvrir d'un film oxyde ou hydroxyde insoluble ou le pH compris entre 3,9 et 8,6, dans laquelle l'oxyde d'aluminium est stable et se forme selon la réaction.



L'aluminium pur exposé à l'air libre se recouvre d'un film passif d'alumine Al_2O_3 . En milieu aqueux, c'est l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui apparaît. Ce film est très peu stable donc ne confère à l'aluminium aucune protection à la corrosion. Néanmoins, par vieillissement, ce composé se transforme successivement en boehmite AlOOH , $x\text{H}_2\text{O}$, puis en bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (noté $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) et enfin en hydragillite également trihydratée. Ainsi, grâce à ce phénomène de vieillissement, les films de passivité développés sont devenus plus stables et moins solubles dans les solutions acides ou basiques.

- Corrosion, domaine en milieu acide $\text{pH} < 3.9$, un produit de corrosion soluble sous forme d'ions trivalent de Al^{3+} à partir la dissolution de l'aluminium selon la réaction :



- Corrosion, domaine en milieu alcalin $\text{pH} > 8.6$, un produit de corrosion soluble sous forme d'ions de AlO_2^- avec dégagement d'hydrogène à partir de la dissolution de l'aluminium selon la réaction.



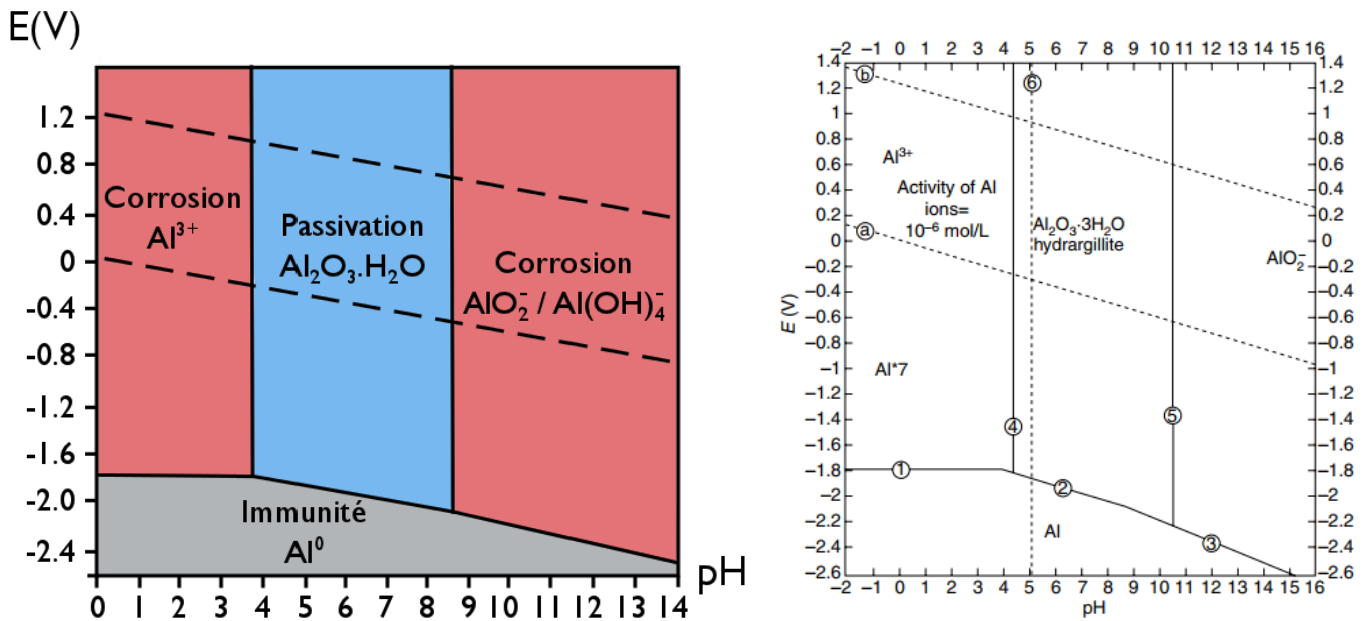


Figure I. 11 Diagramme expérimental de Pourbaix $E - pH$ de l'Aluminium dans l'eau à 25°C. Les concentrations de substances ioniques dissoutes, les espèces sont équivalentes à $C_{Al^{3+}}$ et $c_{Al(OH)_4}$ et 10^{-6} mol/L (Deltombe E, Pourbaix M, 1956).

La signification du diagramme de pourbaix est limitée car il se réfère à un liquide idéal (l'eau pure à 25°C) et à un métal aussi pur (pas un alliage). Ils ne prennent pas en compte la présence éventuelle de chlorures qui jouent un rôle important dans la corrosion par piqûres. De plus, ils ne prennent pas en compte la nature de l'acide et de la base qui modifient la valeur du pH. Ils n'indiquent pas le risque de corrosion cathodique dans le domaine de l'immunité lorsque le potentiel est fortement électro-négatif. Cela est dû à la méthode elle-même, qui est basée sur des données thermodynamiques sans tenir compte des données cinétiques (Vargel, 2004).

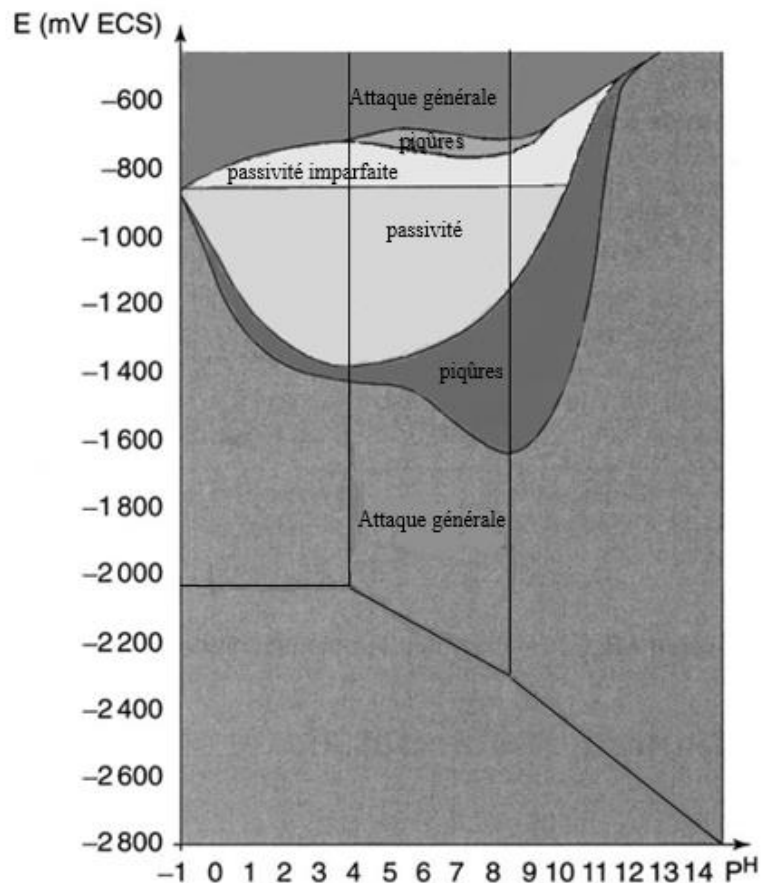


Figure I. 12 Diagramme E – pH expérimental de 5086 en présence de chlorure. (Gimenez et al 1982).

La mesure de ces potentiels conduit aux diagrammes représentés aux Figures I.12, Les commentaires suivants doivent être faits :

- le potentiel de corrosion et la corrosion par piqûres sont très proches.
- entre pH 4 et 9, le potentiel de piqûres ne dépend pas du PH.
- la corrosion par piqûres n'a lieu que dans la plage de pH dans laquelle la couche d'oxyde est totalement insoluble.
- l'attaque cathodique uniforme est une corrosion catastrophique qui peut se dissoudre jusqu'à 10 $\mu\text{m/h}$ sous polarisation cathodique,
- l'immunité est théoriquement inaccessible à des valeurs de pH inférieures à 9, car à des potentiels faibles suffisamment pour entrer dans le domaine de l'immunité de l'aluminium, l'eau n'est plus stable, et l'hydrogène sera libéré.

1.11 Les différentes formes de corrosion de l'Aluminium

La corrosion prend des apparences différentes selon le métal, l'environnement corrosif, la nature des produits de corrosion, et toutes les autres variables, telles que la température, les contraintes sur le métal, et la vitesse relative du métal et de l'environnement. Il est plus facile de différencier les types de corrosion par l'environnement qui fait l'attaque : liquides aqueux, liquides non aqueux ou gaz.

1.11.1 La corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion uniforme ou généralisée se développe sous forme de creux de très petit diamètre de l'ordre du micromètre, et se traduit par une diminution uniforme et continue de l'épaisseur sur toute la surface du métal. Dans le cas de l'aluminium, elle est observée essentiellement dans les milieux très acides ou très alcalins, dans lesquels la solubilité du film mince d'oxyde naturel est élevée dans le quelle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur, dans le quelle la vitesse de dissolution du film est supérieure à sa vitesse de formation, ou simplement un changement de coloration (ternissement). L'aluminium se dissout uniformément à un rythme constant, le taux de corrosion uniforme dépend des ions présents, de leur concentration et de leur température. L'attaque uniforme peut être déterminée en mesurant la perte de masse, la perte d'épaisseur ou la quantité d'hydrogène libéré.

1.11.2 Corrosion localisée

La microstructure des alliages d'aluminium détermine, si une corrosion localisée se produira en raison de causes métallurgiques. La microstructure est affectée par la composition de l'alliage, les pratiques utilisées dans l'usine pour produire l'alliage, ainsi que par les traitements mécaniques et thermiques ultérieurs utilisés pour fabriquer le produit final.

Dans les environnements dans lesquels le film de surface est insoluble, la corrosion est localisée aux points faibles du film d'oxyde, la corrosion localisée à un mécanisme électrochimique et est causée par une différence de potentiel de corrosion dans une cellule et prend l'une des formes décrites dans les sections suivantes :

1.11.2.1 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée par laquelle des cavités, ou «trous», sont produites dans le matériau. Les piqûres sont considérées comme étant plus dangereux que la corrosion uniforme car ils sont plus difficiles à détecter, à prévoir et à concevoir. Les produits de corrosion recouvrent souvent les puits, la majeure partie de la surface n'est pas attaquée, Les métaux qui forment des films passifs, tels que l'aluminium et les aciers, sont plus sensibles à cette forme de corrosion(Ahmad, 2006. P149).

L'aluminium et les alliages d'aluminium protégés par un film passif d'alumine peuvent subir une attaque par piqûration lorsqu'il se produit une rupture localisée du film par la formation de cavités de forme irrégulière à la surface du métal, où la corrosion par piqûre est principalement observée dans des milieux dont le pH est proche du neutre, qui couvre essentiellement tous les environnements naturels tels que l'eau de surface, l'eau de pluie, l'eau de mer et l'air humide.

La corrosion par piqûres se développe en présence des chlorures et dans des solutions aqueuses aérées (Verma et al., 2015) , les ions chlorures à pénétrer la surface entraînant une rupture locale du film passif protecteur aux points faibles(Ahmad, 2006. P160), où le film d'oxyde naturel comprend un grand nombre de défauts ($10^4/ \text{cm}^2$) sous forme de microflaws (~10 nm) (Reboul et Baroux, 2011). La pénétration des anions agressifs se traduit par la formation de microfissures de quelques nanomètres de large, à l'endroit des phases intermétalliques sous la couche d'oxyde qui les recouvre plus ou moins. Là où le film se fissure, l'aluminium s'oxyde rapidement et un chlorure intermédiaire complexe AlCl_4^- sera formé. Cette forme de corrosion se développe par l'apparition de pustules blanches, volumineuses et gélatineuses de gel d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$, ces pustules sont beaucoup plus grosses que la cavité sous-jacente. Les piqûres continueront de se propager selon les deux réactions électrochimiques (Vargel, 2004) :

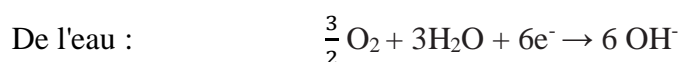
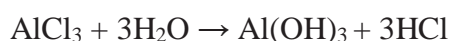
La corrosion par piqûres s'initie aux points faibles du film passivant oxyde ou hydroxyde de l'alliage :

deux réactions d'oxydation principales se produisent à l'anode: (R. Winston Revie,2008):



Si l'on considère une solution neutre, la consommation d'ions hydroxyde sur les sites anodiques peut créer, un environnement plus acide (pH = 3-4), accompagné d'une migration des ions chlorures. Ces ions facilitent la dissolution anodique de l'aluminium, et forment des chlorures d'aluminium qui donnent des hydroxydes et des acides par hydrolyse. Cela aide à déplacer le pH vers des valeurs acides (Xhanari et Finšgar, 2016).

Les réactions de réduction possibles sur les sites cathodiques à l'extérieur de la cavité (R. Winston Revie,2008) (Figure I.13) sont :



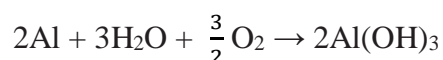
Les chlorures se déplacent dans la cavité pour maintenir l'électroneutralité de la solution et réduire ainsi le pH. Ce pH bas permet aux réactions chimiques d'oxydoréduction de se produire :



Une importante évolution de l'hydrogène est observée depuis l'embouchure de cavité. Les ions Al^{3+} sous l'influence du gradient potentiel migreront hors de la cavité et précipiteront sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en atteignant le pH neutre de la solution(Lowson, 1978).

Si l'anode est stable et localisée, la corrosion sera une cavité. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ entraînera localement un excès d'ions OH^- , donc un pH alcalin.

La réaction globale de la corrosion par piqûres sur l'aluminium est :

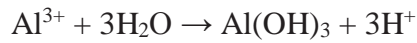


La dissolution de l'aluminium par formation d'ions Al^{3+} au fond de la cavité crée un champ électrique qui déplace les ions Cl^- vers le fond de la cavité, neutralisant chimiquement la solution et formant des chlorures d'Aluminium. Les ions Cl^- sont les plus mobiles de tous les

ions qui participent à ces réactions. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium (ou du complexe intermédiaire chlorhydrique $AlCl_4^-$) selon la réaction :



Les ions Al^{3+} formés s'hydrolyse selon la réaction :



Conduira à l'acidification du fond de la cavité jusqu'à un $pH < 3$ (Reboul et al., 1996). Le milieu devient très agressif, entraînant une autopropagation de la cavité. Les ions Al^{3+} étant fortement concentrés au fond de la cavité, ils diffuseront vers l'ouverture de la cavité, où ils rencontreront un milieu de plus en plus alcalin, notamment sur les surfaces latérales, où la réaction cathodique conduit à l'alcalinisation.

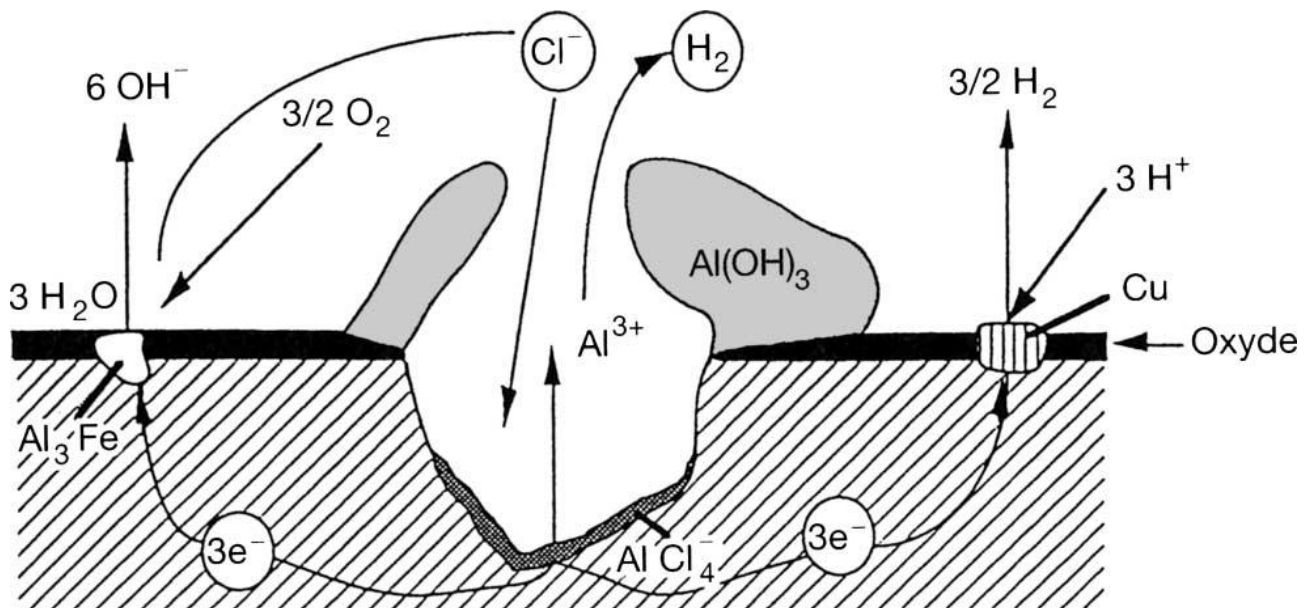


Figure I. 13 Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré
(R. Winston Revie, 2008)

$Al(OH)_3$ va précipiter. Des micro-bulles d'hydrogène provenant de la réduction des ions H^+ pousseront l'hydroxyde d'aluminium formé vers l'ouverture de la cavité où il forme un dépôt de pustules blanches. Les réactifs présentent donc un gradient de concentration du bas vers le haut de la cavité. L'accumulation de produits de corrosion au sommet de la cavité, formant le dôme d'un volcan, bloquera progressivement l'entrée de la cavité. Cela gênera l'échange d'ions, en particulier lorsque des ions chlorure Cl^- sont impliqués, ce qui explique pourquoi les piqûres

ralentissent, ou bien s'arrêtent. La corrosion par piqûres de l'aluminium est appelée phénomène auto-catalytique.

1.11.2.2 Corrosion galvanique

Les alliages à base d'aluminium sont anodiques. Ainsi, si des articles à base d'aluminium sont exposés à l'extérieur ou dans des endroits humides en contact avec des pièces d'autres métaux, une attaque galvanique des surfaces d'aluminium adjacentes au métal différent est susceptible de se produire. L'action galvanique est beaucoup plus prononcée dans les atmosphères marines ou côtières que dans les zones rurales ou industrielles (R. Winston Revie, 2008).

La corrosion galvanique se produit lorsque les sites d'anode et de cathode d'une cellule de corrosion sont formés par des métaux métalliques différents (ou un métal et un non-métal conducteur) placés dans le même environnement, qui sont connectés électriquement et ioniquement. Il y a formation d'une pile. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse de dissolution est élevée.

En cas de couplage galvanique, la dissolution anodique du métal moins noble (actif) augmente en raison de la surface du métal devenant anodique. Ce changement de comportement peut être représenté comme une augmentation du potentiel initial du métal actif (polarisation anodique). Ce potentiel initial - appelé potentiel de circuit ouvert (E_{corr}) ou potentiel de dissolution - est le potentiel d'un matériau ou bien un alliage métallique exposé à un électrolyte connu, qui est mesuré par rapport à une électrode de référence (Figure I.14).

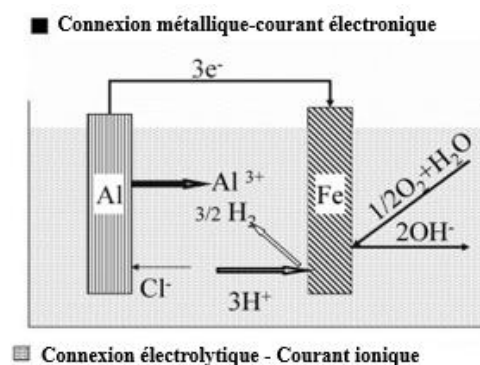


Figure I. 14 Mécanisme de corrosion galvanique de l'Aluminium.

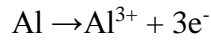
Il convient de noter que les potentiels de corrosion ne peuvent être déterminés expérimentalement que par des mesures électrochimiques. De plus, ces potentiels de corrosion sont affectés par un certain nombre de facteurs, notamment : les conditions de l'électrolyte (telles que la température, la vitesse du fluide, le pH, la concentration en ions et la présence ou le manque d'oxygène ou d'autres oxydants puissants) ; la composition chimique de l'alliage testé, le traitement et l'état de surface de l'alliage testé ; et la procédure suivie pour collecter les mesures.

1.11.2.3 Corrosion par crevasse

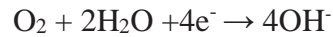
La corrosion par crevasse appelée aussi corrosion caverneuse, est due à la formation d'une cellule locale qui se produit dans ou immédiatement à côté d'une zone sur une surface métallique qui est protégée de l'exposition au contenu en massif d'un environnement (électrolyte), elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. Cependant, les métaux tels que l'aluminium et les aciers inoxydables qui dépendent de leur oxyde de surface film pour la résistance à la corrosion sont particulièrement sujettes à la corrosion par crevasses, en particulier dans des environnements tels que l'eau de mer qui contient des ions chlorure (Figure I.15).

La corrosion caverneuse se produit lorsqu'une occlusion ou une fissure limite l'accès de l'électrolyte en massif à une zone localisée sur la surface métallique. La composition de l'électrolyte local change en raison de réactions entre la surface métallique et l'électrolyte local - y compris la dissolution anodique du métal et la réduction de l'oxygène ou de H^+ - ainsi le transport des constituants à l'électrolyte local est très limité en raison du petit espace entre la surface métallique et le crevasse. Cette séparation et cette modification de la composition locale de l'électrolyte conduisent à ce que la surface métallique, dans la crevasse, devienne anodique (active) par rapport à la surface métallique à l'extérieur de la crevasse - qui devient elle-même cathodique (noble). Par conséquent, la dissolution anodique du métal à l'intérieur de la crevasse se produit.

Ce type de corrosion est également appelé attaque par dépôt. Dès qu'une réaction électrochimique se produit dans ce volume confiné, la composition du liquide contenu va changer. En conséquence, le potentiel de dissolution devient plus électronégatif, et la surface de la cavité devient anodique par rapport au reste de la structure. Dans la crevasse, l'aluminium est oxydé selon la réaction :



Alors qu'au bord de la crevasse, l'oxygène est réduit :



Pendant que le métal dans la cavité est corrodé, l'oxygène dissous dans le liquide sera consommé. La géométrie locale limitant la diffusion, l'évidement sera appauvrie en oxygène, avec un excès d'ions Al^{3+} . La séparation et le changement continu de l'électrolyte local conduisent à la formation d'un environnement acide qui, selon le contenu de l'électrolyte, cela conduit à un afflux de constituants agressifs tels que le d'ions chlorure Cl^{-} .

Le chlorure d'aluminium s'hydrolyse :

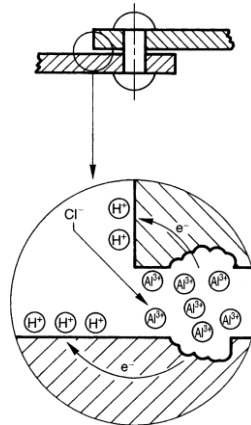


Figure I. 15 Corrosion par effet de crevasse (Fontana, Greene. 1998).

La cavitation se produit lorsque la pression hydrodynamique dépasse la pression de vapeur d'un liquide en mouvement. Des bulles de gaz se forment dans le liquide, qui devient ainsi un système diphasique. Ces bulles seront écrasées contre la surface métallique à grande vitesse, une attaque qui conduit à des cavités aux contours arrondis. Cette dégradation est causée par la combinaison d'un effet mécanique et de la corrosion du métal. Le film d'oxyde naturel est détruit et l'aluminium est attaqué ; il y a une compétition entre arracher le film et le reformer. Il n'est pas possible d'estimer les contributions individuelles de l'effet mécanique et de la corrosion.

1.11.2.4 Corrosion inter-granulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales, dans les alliages d'aluminium, Corrosion inter-granulaire est due à une différence de potentiel électrochimique entre les grains et les joints de grains ou les régions de joints de grains adjacents. La dissolution sélective sur les joints de grains ou le matériau adjacent aux joints dépend de la classe d'alliage d'aluminium. Ce type de corrosion se produit autour de grains entiers peut entraîner une «chute» des grains, entraînant une accélération des taux de corrosion.

1.11.2.5 La corrosion filiforme

La corrosion filiforme commence toujours par des défauts de revêtement, tels que des rayures et des points faibles : barbes, bords coupés ou trous. Il prend la forme de filaments filiformes distribués de façon aléatoire a été observée sur l'acier, puis sur les alliages d'aluminium à haute résistance pour les applications aérospatiales. Une corrosion filiforme s'est produite sur des surfaces en aluminium laqué dans des avions exposés à des environnements marins et à d'autres environnements très humides (Figure I.16). La corrosion filiforme est due à une cellule d'aération différentielle entre la tête anodique qui se développe sous le revêtement et la queue cathodique où l'oxygène est réduit (Vargel, 2004).

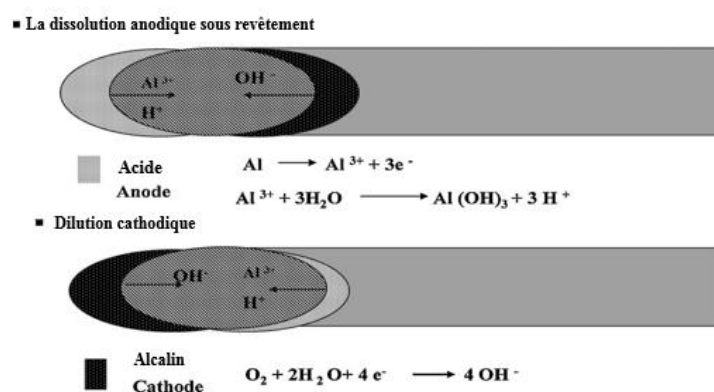


Figure I. 16 Mécanismes de propagation de la corrosion filiforme (Reboul et Baroux, 2011).

1.11.2.6 La Corrosion intergranulaire (CIG)

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective de la zone limite du grain, sans attaque appréciable du grain ou de la matrice du grain. Le mécanisme est électrochimique à une différence de potentiel électrochimique entre le grain lui-même et la zone des joints de grains où se trouvent des composés intermétalliques. Les cellules sont formées entre les micro-constituants de deuxième phase et la solution solide d'aluminium appauvri à partir de laquelle les constituants se sont formés.

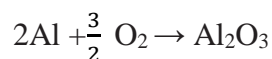
1.11.2.7 La corrosion sous contrainte (CSC)

Ce mode de dégradation se manifeste sous l'effet couplé d'une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique (environnement agressif). Il se traduit par une modification locale des propriétés mécaniques du matériau induisant une fissuration à caractère fragile.

1.12 Corrosion des alliages d'Aluminium

1.12.1 Passivité de l'Aluminium

Selon la thermodynamique, l'aluminium devrait être un métal réactif, avec une faible résistance à la corrosion, mais la présence d'un film mince et compact d'oxyde d'aluminium adhérent à la surface métallique présente une excellente résistance à la corrosion à de nombreux environnements. Quand la surface en aluminium est exposé à l'oxygène de l'air à des températures atmosphérique « milieu oxydant » ou à l'eau, un film mince d'oxyde d'aluminium avec une épaisseur d'environ 5nm (50Å) se forme spontanément, immédiatement et se développe rapidement (Schweitzer, 2010) Suivant la Réaction.



Sachant que l'épaisseur du film d'oxyde protecteur est accélérée par l'augmentation de la température, de l'humidité et l'immersion dans l'eau, La croissance du film est modifiée par les impuretés et alliages, le film d'oxyde est très compact, c'est-à-dire que le volume d'oxyde est élevé par rapport au métal impliqué par l'oxydation ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\rho_{\text{Al}}=1,4$) et adhère étroitement à la surface métallique, Qui empêche la corrosion de progresser dans des conditions normales d'exposition chimiques. Le film d'oxyde inhibe la corrosion car il est résistant à la dissolution et un bon isolant à la fois qui empêche les électrons produits par l'oxydation du métal d'atteindre l'interface oxyde / solution, où soit la réduction cathodique de l'oxygène ou de l'eau peut prendre place. La restriction de ces réactions cathodiques réduit la quantité d'oxydation de l'aluminium qui peut se produire (Scamans et al., 2010) (Reboul et Baroux, 2011).

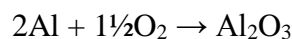
L'aluminium est de nature amphotère, mais se dissout ou endommagé dans certains milieux, notamment les acides forts et les alcalins. Lorsque le film est retiré, le métal se corrompt rapidement par dissolution uniforme. Le film d'oxyde est stable sur une plage de pH d'environ 4,0 à 9,0, donc l'aluminium présente une excellente résistance à la corrosion dans cet intervalle

(Reboul et al., 1996), mais il existe des exceptions, telles que la stabilité dans l'acide nitrique concentré (pH=1) et l'hydroxyde d'ammonium concentré (pH =13).

La plupart des alliages d'aluminium ont une bonne résistance à la corrosion dans les atmosphères naturelles, l'eau, l'eau de mer, de nombreux sols et produits chimiques, et la plupart des aliments, bien que les récipients en aluminium à parois minces soient enduits pour résister à la perforation. Une surface en aluminium peut devenir inesthétique rugosification par piqûres peu profondes et peut devenir terne ou même noir par rétention de saleté, mais cette attaque de surface douce n'a aucun effet sur la durabilité du produit. (John E, 1984). En conséquence, la résistance à la corrosion d'un alliage d'Aluminium dépend de l'environnement ainsi que de l'alliage.

La conception d'une structure en aluminium peut également avoir une influence importante sur son comportement à la corrosion. La conception des joints et la présence d'autres métaux sont des facteurs importants, l'adéquation de l'aluminium ne peut être considérée uniquement sur la base d'un produit ou d'un environnement spécifique. Une connaissance détaillée des traces d'impuretés, des conditions de fonctionnement, de la conception d'un équipement et de la microstructure en alliage est essentielle. Le comportement à la corrosion des alliages d'aluminium dépend en grande partie de l'hétérogénéité de leurs microstructures.

L'aluminium n'existe qu'à l'état d'oxydation Al (III) dans ses composés solides et sa solution aqueuse et dans cet état, il est l'une des entités chimiques les plus stables connues, comme l'illustre la valeur élevée de l'énergie libre de formation de Gibbs pour l'oxyde (Talbot et Talbot, 2018. p255):



$$\Delta G = -1117993 - 10.96T \log T + 244.5TJ$$

Et des potentiels d'électrode standard pour la formation d'ions dans une solution aqueuse acide



$$E = -1.64 \text{ V (SHE)}$$

Et en solution aqueuse alcaline :



$$E = -2.35 \text{ V (SHE)}$$

L'aluminium pur est doux et faible, il est donc allié pour obtenir une résistance élevée. Afin de profiter de la bonne résistance à la corrosion de l'aluminium pur, un alliage à haute résistance peut être pris en sandwich entre de l'aluminium pur ou l'un des alliages les plus résistants à la corrosion. L'ajout des éléments d'addition habituels à l'aluminium afin d'améliorer les propriétés physiques par exemple le manganèse peut en fait améliorer la résistance à la corrosion des alliages corroyés et coulés, une des raisons est que le composé intermétallique (MnAl_6) se forme et prend le fer en solution solide. Le composé $(\text{MnFe})\text{Al}_6$ se dépose au fond de la fonte, réduisant ainsi l'influence néfaste sur la corrosion de petites quantités de fer allié présentes sous forme d'impuretés (R. Winston Revie, 2008)

La composition des micro-constituants, leur taille, leur quantité, leur emplacement, leur continuité et leur potentiel de corrosion par rapport à celui de la matrice adjacente de solution solide d'aluminium, sont les aspects importants de la microstructure qui affectent le comportement de la corrosion (John E, 1984)

Les caractéristiques électrochimiques des composés intermétalliques sont significativement différentes de celles de l'aluminium, ce qui rend les alliages sujets à diverses formes de corrosion - la plupart par piqûres- (Birbilis et Buchheit, 2005) (Gupta et al., 2017) (Verma et al., 2015). Selon la composition de l'alliage, les intermétalliques formés peuvent être cathodiques, anodiques ou mélangés par rapport à la matrice d'alliage. Les intermétalliques cathodiques ont un potentiel d'électrode plus faible que la matrice et la capacité de maintenir une réaction cathodique, qui pourrait être une réaction de réduction de l'oxygène et / ou de l'eau (à pH neutre). La réaction cathodique crée un pH élevé au voisinage des intermétalliques, provoquant une rupture passive du film. En outre, les intermétalliques cathodiques défendent la croissance des puits en consommant les électrons générés lors de la réaction anodique se produisant lors du processus de piqûres La corrosion par piqûres est localisée et accélérée (Gupta et al., 2017). La dissolution du métal par la rupture du film passif protecteur sur la surface.

Birbilis et al Ils ont montré que la méthode des microcellules électrochimiques était capable de distinguer le comportement électrochimique des intermétalliques synthétisés en massif (Mg_2Si , MgZn_2 , $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_3Fe , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, Al_6Mn , Al_3Ti , Al_6Zr , Mg_2Al_3 , $\text{Al}_{32}\text{Zn}_{49}$, et $\text{Mg}(\text{AlCu})$, des éléments

purs et des solutions solides communes aux alliages d'aluminium. Par exemple Al_3Ti est l'un des particules intermétalliques les plus nobles testés dans ce travail, avec un potentiel de corrosion (E_{corr}) plus positif que $-0,6 \text{ V}_{\text{SCE}}$, les valeurs mesurées ici dans l'eau de mer artificielle. Al_3Ti est présent la haute résistance dans plusieurs alliages, car le Titane est intentionnellement ajouté comme inoculant. Par conséquent, Al_3Ti est très petit et classé comme dispersoïde. L'effet de l' Al_3Ti sur le comportement à la corrosion des alliages d'aluminium n'a pas reçu une attention significative auparavant, car la taille submicrométrique d' Al_3Ti et la capacité à résoudre une relation corrosion-particules intermétallique à l'échelle nanométrique est relativement difficiles (Birbilis et Buchheit, 2005).

La corrosion des alliages d'aluminium est non seulement dominée par la composition de l'alliage, mais également par plusieurs paramètres: la taille des grains est l'une des différences les plus notables qui influence également sur l'évolution microstructurale et la corrosion (Birbilis et al., 2008) (Dorin et al., 2015), la forme, nombre (Dorin et al., 2015) (Gupta et al.2012), la distribution et la composition chimique des intermétallique (Birbilis et Buchheit, 2005). qui pourraient être présents sous forme de précipités, constituant particules et dispersions (Gupta et al., 2017)(Dorin et al.,2015)(Birbilis et Buchheit, 2005), La répartition des composés intermétalliques dans la matrice régit l'étendue et le type de corrosion dans les alliages d'aluminium.

Ralston et al ont étudié l'impact de la variation de la taille des grains sur la résistance à la corrosion de l'aluminium, ce phénomène est en corrélation avec la longueur totale des joints de grains et révèle une importante relation qui peut être exploitée pour la durabilité et la conception des matériaux. L'évaluation de tous les échantillons étudiés dans des solutions neutres de NaCl a révélé une tendance à la diminution de la vitesse de corrosion à mesure que la taille des grains diminue. Cela suggère qu'une relation de type Hall-Petch peut exister pour la vitesse de corrosion et la taille des grains. Ce phénomène, discuté dans le cadre du raffinage et du traitement des grains, révèle plusieurs relations intéressantes et fondamentales.(Ralston et al., 2010) (Ralston et al, 2011)

1.12.2 Influence des éléments d'alliage et des additifs

Les éléments d'addition à l'aluminium peuvent diminuer, augmenter ou n'avoir pratiquement aucun impact sur les propriétés physique-chimiques de l'aluminium, alors que certains métaux s'allient plutôt à l'aluminium facilement, relativement peu ont une solubilité suffisante pour servir d'éléments d'alliage majeurs. La teneur des éléments d'alliage et des additifs est généralement modifiée dans les propriétés du métal et dans le film d'oxyde naturel. Les propriétés mécanique, physique et chimique des alliages d'aluminium dépendent essentiellement de la composition et de la microstructure de l'alliage, elles sont déterminées par les conditions de coulée et la série du traitement thermomécanique (Scamans et al., 2010). La vitesse de formation et les propriétés de surface de l'oxyde dépendent donc de sa propre composition et non de la composition du métal. L'exemple standard, la vitesse d'oxydation d'un métal peut être diminuée par un élément d'alliage qui réagit préférentiellement avec l'oxygène et forme une couche d'oxyde à travers laquelle la diffusion est ralentie. Certains éléments renforceront les propriétés protectrices du film d'oxyde en formant des oxydes mixtes, si leurs structures sont compatibles. C'est le cas du magnésium. Pour cette raison, les alliages de la série 5000 ont une excellente résistance à la corrosion. En revanche, certains éléments comme le cuivre affaibliront ces propriétés protectrices. Cela explique la faible résistance à la corrosion des alliages contenant du cuivre des séries 2000 et 7000 (Vargel, 2004).

Références bibliographiques

- Ahmad, Z., 2006. Principles of corrosion engineering and corrosion control, 1st ed. ed. Elsevier/BH, Amsterdam ; Boston, Mass.
- Almeida, A., Petrov, P., Nogueira, I., Vilar, R., 2001. Structure and properties of Al–Nb alloys produced by laser surface alloying. *Materials Science and Engineering: A* 303, 273–280. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01838-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01838-4)
- Baron, V.V., Savitskii, E.M., Neorg. Zh. Khim. 6 (1961) 182–185.
- Baumann, J.R., Lieberman, E.K., Simon, M., Bucher, E., 1992. Growth, structural study, and thermal stability of metallic Al/Nb superlattices. *Physical Review B* 45, 3778–3783. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.3778>
- Birbilis, N., Buchheit, R.G., 2005. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* 152, B140. <https://doi.org/10.1149/1.1869984>
- Birbilis, N., Cavanaugh, M.K., Kovarik, L., Buchheit, R.G., 2008. Nano-scale dissolution phenomena in Al–Cu–Mg alloys. *Electrochemistry Communications* 10, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.032>
- Bolzoni, L., Xia, M., Babu, N.H., 2016. Formation of equiaxed crystal structures in directionally solidified Al–Si alloys using Nb-based heterogeneous nuclei. *Scientific Reports* 6. <https://doi.org/10.1038/srep39554>
- Buracovas, F., Gonçalves, V.S., da Rocha, C.J., Neto, R.M.L., 2005. Combustion Synthesis of Mechanically-Activated Nb–Al Mixtures. *MSF* 498–499, 152–157. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.498-499.152>
- Buta, F., Sumption, M.D., Collings, E.W., 2003. Phase stability at high temperatures in the Nb–Al system. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 13, 3462–3465. <https://doi.org/10.1109/TASC.2003.812358>
- Car, T., Radić, N., Panjan, P., Čekada, M., Tonejc, A., 2009. Correlation between hardness and stress in Al–(Nb, Mo, Ta) thin films. *Thin Solid Films* 517, 4605–4609. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.172>
- Car, T., Radić, N., Panjan, P., Tonejc, A., 2011. Mehanička svojstva Al- (Nb, Mo, Ta, W) tankih filmova 6.
- Carlson, O.N., 1990. The Al–B (Aluminum–Boron) System 11, 7.
- Davis, J.R., 1999. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International.
- de Sá, A.I., Rangel, C.M., Smith, C.J.E., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2002. Growth of Anodic Oxides on Sputtered Al–Nb Alloys. *Key Engineering Materials* 230–232, 44–47. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.230-232.44>
- Debili, M.Y., Sassane, N., Boukhris, N., 2017. Structure and corrosion behavior of Al–Co–Ti alloy system. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 64, 443–451. <https://doi.org/10.1108/ACMM-05-2016-1674>

Deltombe E., Pourbaix M., Comportement électrochimique de l'aluminium, diagramme d'équilibre tension pH du système Al-H₂O à 25 °C, Cebelcor, rapport technique no. 42, décembre 1956

Dokumaci, E., Özkan, I., Özyigit, M.B., Önay, B., 2013. Effect of boronizing on the oxidation of niobium. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41, 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.014>

Dollár, A., Dymek, S., 2003. Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials. *Intermetallics* 11, 341–349. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00002-5)

Dorin, T., Stanford, N., Birbilis, N., Gupta, R.K., 2015. Influence of cooling rate on the microstructure and corrosion behavior of Al-Fe alloys. *Corrosion Science* 100, 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.017>

Du, C., Wang, N., Hou, J., Jiao, S., Zhu, H., 2013. Facile synthesis of Nb-Al alloy powders via sodiothermic reduction in molten salts. *Journal of Alloys and Compounds* 555, 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.180>

Duschanek, H., and Rogl, P. The Al-B (Aluminum-Boron) System, Phase Diagram Evaluations: Section II, *Journal of phase equilibria* Vol.15N.5 1994

Edward Ghali, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance and Testing, 2011. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 46, 1–2. <https://doi.org/10.1179/147842211X12948245627839>

E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Materials Park, OH, 2000

Fekrache, A., Debili, M.Y., Boukhris, N., Draissia, M., 2013. Study of Al-Al₃Fe in high frequency magnetic induction fusion Al-Fe. *Materials Science* 5.

Fekrache, A., Debili, M.Y., Lallouche, S., 2014. Structural characterization of a bulk and nanostructured Al-Fe system. *Materiali in tehnologije* 7.

Fontana M.G., Greene N.D., *Corrosion engineering*, McGraw-Hill, New York, 1998.

Fu, E.G., Li, N., Misra, A., Hoagland, R.G., Wang, H., Zhang, X., 2008. Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films. *Materials Science and Engineering: A* 493, 283–287. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.101>

Gauthier, V., Bernard, F., Gaffet, E., Vrel, D., Gailhanou, M., Larpin, J.P., 2002. Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction. *Intermetallics* 10, 377–389. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00010-9)

Gimenez Ph., Rameau J.J., Reboul M., Diagramme expérimental potentiel pH de l'aluminium pour l'eau de mer, *Revue de l'aluminium*, 1982, p. 261–272.

Gonuguntla, V. 2006 Al-Nb-Si (Aluminum-Niobium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. DOI: 10.1361/154770306X97272

- Gupta, R.K., Deschamps, A., Cavanaugh, M.K., Lynch, S.P., Birbilis, N., 2012. Relating the Early Evolution of Microstructure with the Electrochemical Response and Mechanical Performance of a Cu-Rich and Cu-Lean 7xxx Aluminum Alloy. *Journal of The Electrochemical Society* 159, C492–C502. <https://doi.org/10.1149/2.062211jes>
- Gupta, R.K., Fabijanic, D., Zhang, R., Birbilis, N., 2015. Corrosion behaviour and hardness of in situ consolidated nanostructured Al and Al–Cr alloys produced via high-energy ball milling. *Corrosion Science* 98, 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.011>
- Gupta, R.K., Murty, B.S., Birbilis, N., 2017. Corrosion Behaviour of High-Energy Ball Milled Nanocrystalline Al Alloys, in: *An Overview of High-Energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys*. Springer International Publishing, Cham, pp. 71–94. https://doi.org/10.1007/978-3-319-57031-0_6
- Hanada, S., 1997. Niobium aluminides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2, 279–283. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80115-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80115-5)
- Haenni, P., "Boron in Aluminium and Aluminium Compounds," *Rev. Met.*, 23, 342–352 (1926) in French. (Equi Diagram)
- He, C., Stein, F., Palm, M., 2015. Thermodynamic description of the systems Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb. *Journal of Alloys and Compounds* 637, 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.182>
- Higashi, I., 2000. Crystal Chemistry of α -AlB₁₂ and γ -AlB₁₂. *Journal of Solid State Chemistry* 154, 168–176. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8831>
- Hirsch, J., 2011. Aluminium in Innovative Light-Weight Car Design. *Materials transactions* 52, 818–824. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201132>
- Jiang, C.-L., Jiao, Z., Zeng, W., Liu, F.-S., Tang, B., Liu, Q.-J., 2019. Effects of different phases, compositional change, and doping on ductility improvement of NbAl₃ phases. *Journal of Alloys and Compounds* 788, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.177>
- Jiao, Z., Li, C., Bai, Y., Zhang, M.-J., Liu, Q.-J., Ling, X.-Y., Gong, Y., Liu, F.-S., Liu, Z.-T., 2017. A comparative study of NbAl₃ and Nb₃Al intermetallic compounds under pressure. *Computational Materials Science* 126, 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.002>
- John E. Hatch editor, p 1-24 *Aluminum Properties and Physical Metallurgy*, Chapter 1, 1984 ASM International, 397. DOI: 10.1361/appm1984p001
- Jorda, J.L., Flükiger, R., Muller, J., 1980. A New metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. *Journal of the Less Common Metals* 75, 227–239. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90120-4)
- Júnior, L.A.B., Coelho, G.C., Nunes, C.A., Suzuki, P.A., 2003. New data on phase equilibria in the Nb-rich region of the Nb-B system. *Journal of Phase Equilibria* 24, 140–146. <https://doi.org/10.1361/105497103770330758>

- Kattner, U.R., Boettinger, W.J., 1992. Thermodynamic calculation of the ternary Ti–Al–Nb system, in: High Temperature Aluminides and Intermetallics. Elsevier, pp. 9–17.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-85166-822-9.50006-6>
- Kattner, U.R., Lin, J.-C., Chang, Y.A., 1992. Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti–Al System. Metallurgical Transactions A 23, 2081–2090.
<https://doi.org/10.1007/BF02646001>
- Koizumi, N., Takeuchi, T., Okuno, K., 2005. Development of advanced Nb₃Al superconductors for a fusion demo plant. Nucl. Fusion 45, 431–438.
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/45/6/004>
- Kumar, K.C.H., Wollants, P., Delaey, L., 1994. Thermodynamic calculation of Nb–Ti–V phase diagram. Calphad 18, 71–79. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0364-5916(94)90008-6)
- Lamrous, D., Boehm-Courjault, E., Debili, M.Y., Sassane, N., 2014. effect of impurities on microstructure of the as-cast and heat treated Al–Zn alloys 20, 12.
- Liu, Z., Chen, Y., Du, L., Li, P., Cui, Y., Pan, X., Yan, G., 2014. Preparation of Nb₃Al superconductor by powder metallurgy and effect of mechanical alloying on the phase formation. Journal of Modern Transportation 22, 55–58. <https://doi.org/10.1007/s40534-014-0036-0>
- Lobotka, M.P., 1998. Edith CRESSON, Member of the Commission responsible for research, innovation, education, training and youth 420.
- Lowson, R., 1978. Aluminium corrosion studies. IV. Pitting corrosion. Australian Journal of Chemistry 31, 943. <https://doi.org/10.1071/CH9780943>
- Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Kacprzak, L. (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996.
- Materials Science International Team, MSIT®, Baetzner, C., Beuers, J., Hoch, M., Korniyenko, K., 2009. Aluminium – Niobium – Silicon: Refractory Metal Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, in: Effenberg, G., Ilyenko, S. (Eds.), Refractory Metal Systems. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 265–286.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-88053-0_12
- Meilßner, K.L., "Aluminium-Boron Compounds," Z. Metallkd., 10, 324-325 (1926) in German. (Equi Diagram)
- Miao, W., Tao, K., Liu, B.X., Li, B., 2000. Formation of NbAl₃ by Nb ion implantation using metal vapor vacuum arc ion source. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 160, 343–348.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00600-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00600-X)
- Milan, M.T., Bowen, P., 2004. Fatigue Crack Growth Resistance of SiC_p Reinforced Al Alloys: Effects of Particle Size, Particle Volume Fraction, and Matrix Strength. Journal of Materials Engineering and Performance 13, 612–618.
<https://doi.org/10.1361/10599490420638>

- Milanese, C., Maglia, F., Tacca, A., Anselmi-Tamburini, U., Zanotti, C., Giuliani, P., 2006. Ignition and reaction mechanism of Co–Al and Nb–Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds* 421, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.091>
- Mostaan, H., Karimzadeh, F., Abbasi, M.H., 2012. Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl₃ intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation. *Thermochimica Acta* 529, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.017>
- Mostaan, H., Karimzadeh, F., Abbasi, M.H., 2012. Thermodynamic analysis of nanocrystalline and amorphous phase formation in Nb–Al system during mechanical alloying. *Powder Metallurgy* 55, 142–147. <https://doi.org/10.1179/1743290111Y.0000000018>
- Murray, J.L., 1981. The Nb–Ti (Niobium-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 2, 55–61. <https://doi.org/10.1007/BF02873704>
- Mutombo, K., du, M., 2011. Corrosion Fatigue Behaviour of Aluminium 5083-H111 Welded Using Gas Metal Arc Welding Method, in: Sudnik, W. (Ed.), *Arc Welding*. InTech. <https://doi.org/10.5772/25991>
- Naka, T., Torikai, G., Hino, R., Yoshida, F., 2001. The effects of temperature and forming speed on the forming limit diagram for type 5083 aluminum–magnesium alloy sheet. *Journal of Materials Processing Technology* 113, 648–653. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00650-1](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00650-1)
- Nam, N.D., Kim, J.G., 2010. Effect of niobium on the corrosion behaviour of low alloy steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science* 52, 3377–3384. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.010>
- Niobium et Tantale, n.d. 2.
- Ohnuma, I., Fujita, Y., Mitsui, H., Ishikawa, K., Kainuma, R., Ishida, K., 2000. Phase equilibria in the Ti–Al binary system. *Acta Materialia* 48, 3113–3123. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00118-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00118-X)
- Okamoto, H., 2014. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Nd, Ag-Zr, Al-Nb, B-Re, B-Si, In-Pt, Ir-Y, Na-Si, Na-Zn, Nb-P, Nd-Pt, and Th-Zr. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35, 636–648. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0324-8>
- Okamoto, H., 2008. B-Nb (Boron-Niobium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 29, 539–539. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9400-2>
- Papp, J.F., 2008. Niobium (Columbium) and Tantalum 11.
- Peng, L.M., 2008. Synthesis and mechanical properties of niobium aluminide-based composites. *Materials Science and Engineering: A* 480, 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.046>
- Peng, Z., Suryanarayana, C., Froes, F.H. (Sam), 1996. Mechanical alloying of nb-al powders. *MMTA* 27, 41–48. <https://doi.org/10.1007/BF02647745>
- Pernot-Gehin, A., Thèse de doctorat, l'Université Henri Poincaré Nancy-I soutenue le 30 octobre 2007. Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé 185.

- Pramod, S.L., Bakshi, S.R., Murty, B.S., 2015. Aluminum-Based Cast In Situ Composites: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance* 24, 2185–2207. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1424-2>
- R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, 2008. *Corrosion and Corrosion Control : An Introduction to Corrosion Science and Engineering* 513.
- Raghavan, V., 2014. Phase Diagram Updates and Evaluations of the Al-B-Nb, Al-Cr-Pt, Al-Dy-Mo, Al-Gd-Ni, Al-Tb-V and Al-Fe-Ni-Si Systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35, 232–247. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0296-8>
- Raghavan, V., 2010. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31, 47–52. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9623-x>
- Raghavan, V., 2005. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium). *Journal of Phase Equilibria & Diffusion* 26, 360–368. <https://doi.org/10.1361/154770305X56827>
- Ralston, K.D., Birbilis, N., Weyland, M., Hutchinson, C.R., 2010. The effect of precipitate size on the yield strength-pitting corrosion correlation in Al–Cu–Mg alloys. *Acta Materialia* 58, 5941–5948. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.010>
- Ralston, K.D., Fabijanic, D., Birbilis, N., 2011. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium. *Electrochimica Acta* 56, 1729–1736. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.023>
- Reboul, M.C., Baroux, B., 2011. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. *Materials and Corrosion* 62, 215–233. <https://doi.org/10.1002/maco.201005650>
- Reboul, M.C., Warner, T., Mayet, H., Baroux, B., 1996. A Ten-Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium. *Materials Science Forum* 217–222, 1553–1558. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.1553>
- Rieger, W., Nowotny, H., Benesovsky, F., 1965. *Über einige Komplexboride von Übergangsmetallen* 8.
- Rios, O., Goyel, S., Kesler, M., Cupid, D., Seifert, H., Ebrahimi, F., 2009. An evaluation of high-temperature phase stability in the Ti–Al–Nb system. *Scripta Materialia* 60, 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.09.023>
- Roberge, P.R., 2000. *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York.
- Sá, A.I. de, Rangel, C.M., Lu, Q., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2006. Anodic oxidation and dielectric behaviour of aluminium–niobium alloys. *Corrosion Science* 48, 2203–2211. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.015>
- Sabol, G.P., McDonald, S.G., 1977. The Effect of Niobium Additions on the Corrosion Behavior of Zircaloy-4. *Nuclear Science and Engineering* 63, 83–90. <https://doi.org/10.13182/NSE77-A27007>
- Sadi, F.A., Servant, C., Cizeron, G., 2001. Phase transformations in Ti–29.7Al–21.8Nb and Ti–23.4Al–31.7Nb (at.%) alloys. *Materials Science and Engineering: A* 311, 185–199. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00912-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00912-1)

- Sassane, N., Debili, M.Y., Boukhris, N.E., 2018. Structural Characterization of a Ternary Al–Co–Ti Alloy System. *Journal of Advanced Microscopy Research* 13, 409–416.
<https://doi.org/10.1166/jamr.2018.1409>
- Scamans, G.M., Birbilis, N., Buchheit, R.G., 2010. *Corrosion of Aluminum and its Alloys* 37.
- Schlesinger, M.E., H. Okamoto ASM International and A.B. Gokhale and R. Abbaschian University of Florida, Section II: Phase Diagram Evaluations, *Journal of Phase Equilibria* Vol. 14 No.4 1993
- Schuster, J.C., Palm, M., 2006. Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27, 255–277.
<https://doi.org/10.1361/154770306X109809>
- Schweitzer, 2010; *Fundamentals of CORROSION Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. International Standard Book Number: 978-1-4200-6770-5
- Servant, C., Ansara, I., 1998. Thermodynamic assessment of the Al-Nb-Ti system. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 102, 1189–1205.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19981020923>
- Sina, H., Iyengar, S., 2015. Studies on the formation of aluminides in heated Nb–Al powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds* 628, 9–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.151>
- Souilah, Y., Boutouta, A., Boulkheissaim, S., Bedboudi, H., Bourbia, A., Draissia, M., 2013. Correlation of hardness and corrosion characteristics with crystalline structures of Al–Mg alloys. *Physica Scripta* 88, 065601. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/88/06/065601>
- Steinmetz, J., Vilasi, M., Roques, B., 1993. Oxydation et protection des alliages base niobium. *Le Journal de Physique IV* 03, C9-487-C9-498. <https://doi.org/10.1051/jp4:1993952>
- Stolo, N.S., Liu, C.T., Deevi, S.C., 2000. Emerging applications of intermetallics 8.
- Svechnikov; V.N., Pan, V.M., Latysheva, V.I., *Metallofiz* 22 (1968) 54– 61
- Talbot, D.E.J., Talbot, J.D.R., 2018. *Corrosion Science and Technology, Third Edition*. by Taylor & Francis Group, LLC Corrosion Science 597; International Standard Book Number-13: 978-1-4987-5241-1.
- Toros, S., Ozturk, F., Kacar, I., 2008. Review of warm forming of aluminum–magnesium alloys. *Journal of Materials Processing Technology* 207, 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.057>
- Ujah, C O, Popoola, A.P., Popoola, O.M., 2019. Thermal conductivity improvement of Al alloy with Nb nanopowder using SPS for transmission conductor. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 689, 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/689/1/012004>
- Ujah, C.O., Popoola, A.P.I., Popoola, O.M., Aigbodion, V.S., 2018. Electrical conductivity, mechanical strength and corrosion characteristics of spark plasma sintered Al-Nb

- nanocomposite. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*.
<https://doi.org/10.1007/s00170-018-3128-x>
- Ujah, Chika Oliver, Popoola, P., Popoola, O., Aigbodion, V., 2019. Modification of Al alloy nanopowder with Nb nanopowder on its thermal and tribological properties with SPS for power conductors. *Materials Research Express* 6, 116592. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4be7>
- Vargel, C., 2004. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier.
- Verma, A.S., Sumankant, Suri, N.M., Yashpal, 2015. Corrosion Behavior of Aluminum Base Particulate Metal Matrix Composites: A Review. *Materials Today: Proceedings* 2, 2840–2851. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.299>
- Vilar, R., Conde, O., Franco, S., 1999. Crystallographic structure of Al₃Nb in laser-processed Al–Nb alloys. *Intermetallics* 7, 1227–1233. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00025-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00025-4)
- Wang, N., Du, C., Hou, J., Zhang, Y., Huang, K., Jiao, S., Zhu, H., 2013. Direct synthesis of Nb–Al intermetallic nanoparticles by sodiothermic homogeneous reduction in molten salts. *Intermetallics* 43, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.005>
- Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Velikanova, T.Ya., 2009. The Al–B–Nb–Ti system. *Journal of Alloys and Compounds* 472, 133–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.008>
- Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Zollinger, J., Velikanova, T.Ya., 2014a. The Al–B–Nb–Ti system. VI. Experimental studies and thermodynamic modeling of the constituent Al–B–Nb system. *Journal of Alloys and Compounds* 587, 234–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.142>
- Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Zollinger, J., Velikanova, T.Ya., 2014b. The Al–B–Nb–Ti system. VI. Experimental studies and thermodynamic modeling of the constituent Al–B–Nb system. *Journal of Alloys and Compounds* 587, 234–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.142>
- Xhanari, K., Finšgar, M., 2016. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. *Arabian Journal of Chemistry*.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>
- Xu, S., Xu, Y., Liang, Y., Xu, X., Gao, S., Wang, Y., He, J., Lin, J., 2017. Phase equilibria of the Ti–Al–Nb system at 1300 °C. *Journal of Alloys and Compounds* 724, 339–347.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.195>
- Yeh, C.L., Wang, H.J., 2009. Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb–Al intermetallics. *Journal of Alloys and Compounds* 485, 280–284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.098>

Chapitre II
Procédures expérimentales et techniques
de caractérisations

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux étudiés, les techniques expérimentales d'élaboration, les techniques de caractérisation et les conditions expérimentales utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

II.1 Élaboration des échantillons

Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de l'Aluminium peuvent être améliorées et modifiées par l'ajout d'un ou de plusieurs éléments. Dans ce travail, on va étudier le système binaire Al-Nb avec différents pourcentages de Nb ainsi que les systèmes ternaires Al-40wt.%Nb-2wt.%X (X : Si, Ti, B) synthétisés par la fusion magnétique à haute fréquence (Hf).

II.1.1 Elaboration des alliages par fusion haute fréquence sous induction magnétique

Les alliages Al-Xwt.%Nb avec (X=10, 20, 25, 30, 40 et 50), Al-40wt.%Nb-2wt.%Si, Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti et Al-40 wt.%Nb-2wt.%B ont été synthétisés à l'aide d'un four sous induction à haute fréquence. Des poudres de haute pureté ont été compactées à froid par un pressage uniaxial (figure II.1), qui permet de préparer des pastilles sous forme d'un cylindre de quelques millimètres d'épaisseur à l'aide d'une presse. Environ 5g de poudre sont utilisées, elles sont compactées en utilisant un moule constitué de deux pistons et d'une matrice, où s'exerce une pression à action simple sur la moule dans une seule direction.

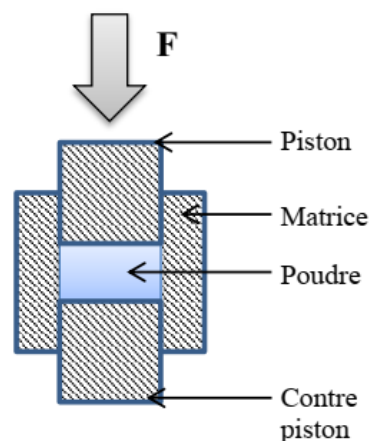


Figure II.1 : Principe du pressage uni-axial.

Dans un creuset en alumine on met les pastilles, les éléments sont placés dans un tube en quartz (Figure II.2), ce dernier est placé à l'intérieur d'un inducteur au niveau de la zone optimale de chauffage. L'échantillon doit être conducteur de l'électricité à une

température élevée (Ribaud, 1932). La densité de courant, dépend uniquement de la distance entre l'échantillon et l'inducteur sous forme d'une spire en cuivre. Cette dernière est refroidie continuellement à l'eau pour éviter une élévation de température de l'inducteur.

Le courant qui circule dans l'inducteur assure la création de courants induits à travers les morceaux métalliques, permettant leur fusion rapide sert également à chauffer le l'échantillon par *effet Joule*. Il permet un chauffage à distance et un chauffage inductif.

Le temps de maintien à l'état liquide dépend essentiellement de l'alliage élaboré. L'arrêt brutal du générateur assure un refroidissement rapide (trempe) des échantillons. Généralement, plusieurs fusions sont nécessaires pour éviter de former des zones non fondues appelées infondus (Tardelli, 2012), les matériaux avec une grande résistivité nécessitent une grande fréquence.

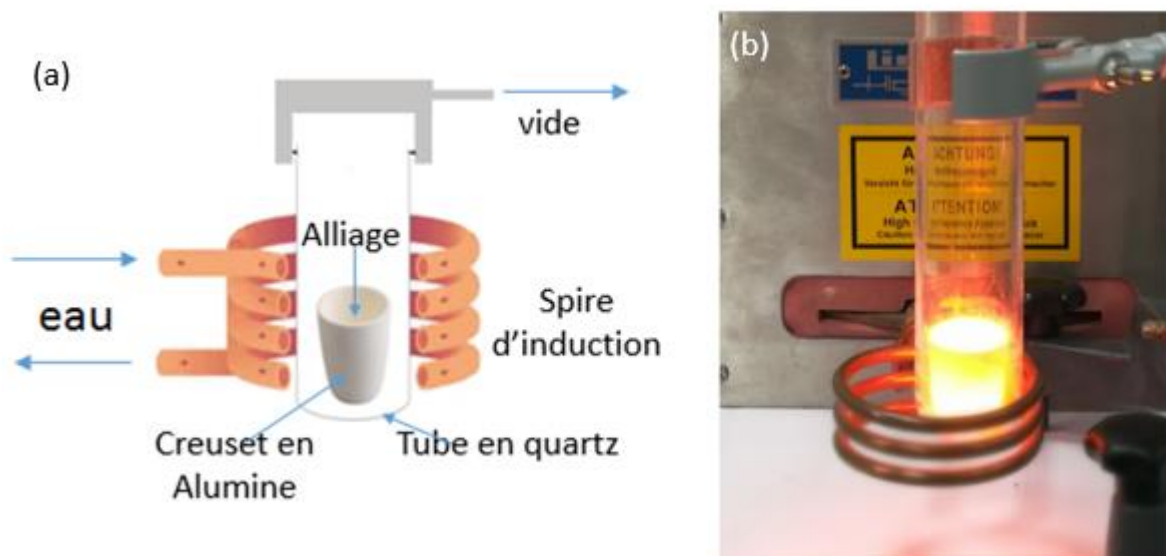


Figure II.2 a) Schéma du dispositif du four à induction haute fréquence.
b) Métal en fusion.

II.1.1.1 Principe

Le chauffage par induction électromagnétique est une technique électrothermique qui ne transfère pas de chaleur mais qui transfère de l'énergie sous forme électromagnétique, un courant alternatif circulant dans un enroulement bobiné (inducteur) crée un champ magnétique alternatif (variable), il consiste à exposer un matériau conducteur d'électricité parcouru par un courant à un champ magnétique dont l'intensité est proportionnelle à celle du courant. Conformément à la loi de Lenz, toute substance conductrice d'électricité, si elle se trouve dans

ce champ magnétique variable, est le siège de forces électromotrices d'induction, donc de courants induits appelés courants de Foucault, dissipant de la chaleur par effet Joule dans la substance même où ils ont pris naissance, sans contact matériel avec une source électrique.

Le chauffage par induction est une application très directe à la fois de la loi de l'induction - la loi de Lenz - et l'effet Joule, le transfert d'énergie vers l'objet à chauffer se fait par induction électromagnétique. On sait que dans une boucle de matériau conducteur, lorsque la boucle est court-circuitée, la tension induite E fera circuler un courant qui s'oppose à sa cause - le champ magnétique alternatif. Voici la loi de Faraday – Lenz :

$$E = -d\Phi/dt \quad \text{II.1}$$

E : Tension induite (V)

Φ : Flux magnétique (Wb)

t : temps (s)

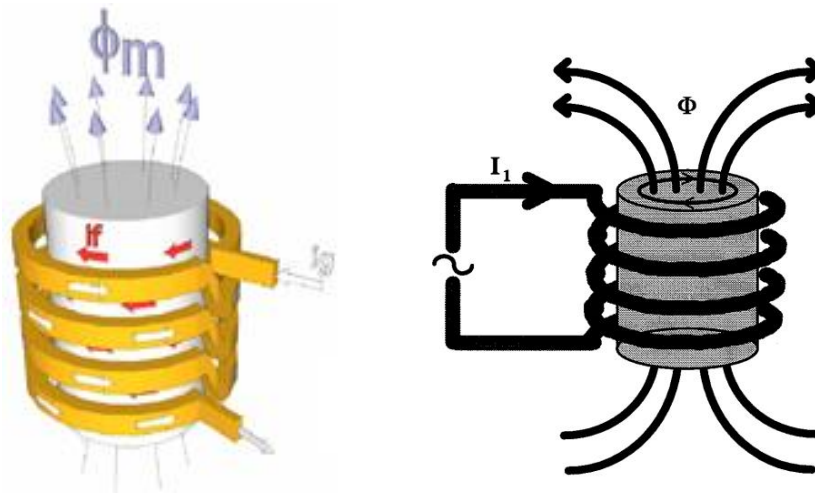


Figure II.3 : Chauffage par induction d'un cylindre.

Comme indiqué sur la figure ci-dessus, ces courants de Foucault fluent contre la résistivité électrique du métal, générant de la chaleur précise et localisée sans aucun contact direct entre la pièce et l'inducteur. Ce chauffage a lieu aussi bien avec des pièces magnétiques que non magnétiques et est dénommé souvent comme (**effet Joule**), de la première loi de Joule, une formule scientifique exprimant la relation entre la chaleur produite et le courant électrique passant à travers un conducteur.

La puissance dissipée par effet Joule dans un matériau de résistance R est calculée par la relation II.2 où I désigne le courant efficace qui circule dans le matériau :

$$P = R \times I^2$$

II.2

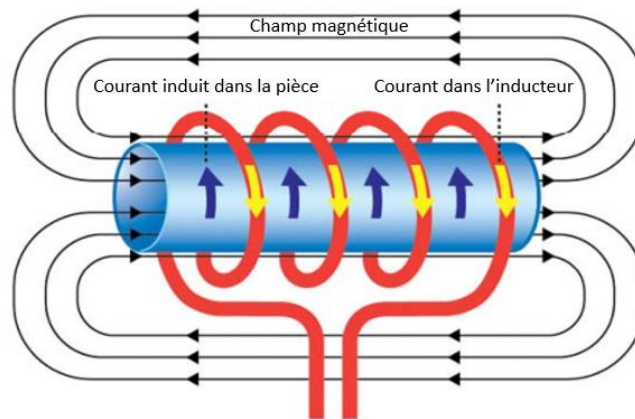


Figure II.4 : Principe de la fusion sous induction magnétique.

Le chauffage par induction entraîne successivement les trois phénomènes physiques suivants :

- Transfert de l'énergie par voie électromagnétique de l'inducteur vers le matériau à chauffer.
- Transformation de cette énergie électrique en chaleur par effet Joule.
- Diffusion par conduction thermique de la chaleur au sein du matériau.

Un système de chauffage par induction est principalement constitué des éléments suivants :

- Une source de haute fréquence associant un convertisseur de fréquence (générateur ou onduleur).
- Un inducteur hélicoïdal de chauffage en cuivre et a profil creux pour être refroidi à l'eau à l'intérieur et est conçu de sorte à obtenir une évolution de la chaleur adéquate pour un rendement maximum du générateur de chauffage par induction. C'est un élément important de l'installation de chauffage au même titre que l'alimentation. Il a pour rôle de créer le champ magnétique alternatif qui brasse la pièce et doit supporter des courants important en engendrant le minimum de pertes Joule.
- Une pièce (pastille Al-Nb, Al-Nb-X) conductrice de l'électricité.
- Un système de refroidissement par eau pour le refroidissement de l'inducteur.

Les différents éléments cités sont représentés sur la Figure II.5 qui donne une vue générale du système.



Source de puissance HF



système de refroidissement



Pompe à vide primaire



Inducteur magnétique

Figure II.5 : Ensemble du procédé de fusion HF.

II.1.1.2 Avantages du chauffage par induction

Il a divers avantages, notamment, réduction du phénomène d'oxydation, chauffage rapide et localisé, l'atteinte de densités de puissances très élevées qui conduit à des échauffements rapides, minimisation des déformations et des autres changements métallurgiques indésirables en dehors de la zone à traiter.

Grande efficacité du processus de chauffage : Ce système au rendement énergétique exceptionnel convertit jusqu'à 90% de l'énergie dépensée en chaleur utile, alors que les fours discontinus n'affichent qu'un rendement énergétique de 45%. Dans la mesure où l'induction ne demande aucun cycle de chauffe ni de refroidissement, les pertes de chaleur en situation de maintien sont réduites au strict minimum.

Technologie non polluante et sécurisée : l'induction est un processus propre, non polluant, respectueux envers l'environnement. Un système de chauffage par induction améliore les conditions de travail du personnel en éliminant la fumée, les pertes de chaleur, les émissions nocives et la pollution sonore. Le chauffage par induction est efficace et sans risque, sans flamme pouvant mettre en danger l'opérateur ou compliquer le processus. Les matériaux non conducteurs ne sont pas affectés et peuvent être situés à proximité de la zone de chauffage sans aucun risque.

Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

Dans l'élaboration des alliages Al-Nb et Al-Nb-X le processus de fusion-solidification doit suivre un cycle d'opérations successives, où les cycles thermiques successifs sont présentés dans la Figure II.7 :

- 1- Pompage continu à froid durant environ deux minutes (un vide primaire), permet de dégazer l'ensemble du tube de chauffage en quartz pour éviter le maximum possible, l'oxydation à chaud des constituants des matériaux.
- 2- La température de chauffage par induction électromagnétique est augmentée graduellement en augmentant le courant électrique dissipé en chaleur par effet joule à l'intérieur des spires jusqu'à fusion totale de la pastille, La puissance de chauffe peut être augmentée en augmentant l'intensité du flux magnétique.
- 3- Fusion totale de la pastille à vue d'œil, le courant généré est coupé brusquement ce qui permettra de refroidir rapidement le matériau fusionné Figure II.6.b.
- 4- Refroidissement rapide de l'échantillon, à la température ambiante où il a pris une forme sphérique Figure II.6.c.



Figure II.6 : (a) Pastille Al-Nb, (b) Alliage Al-Nb en fusion, (c) Échantillon d'alliage à base d'Aluminium après fusion HF

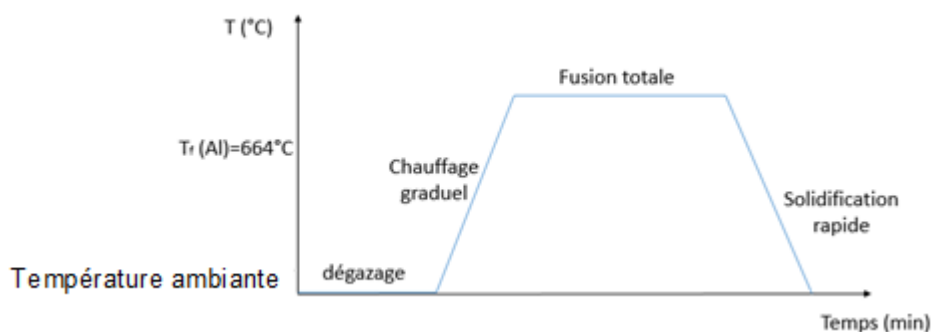


Figure II.7 : Cycle thermique de la fusion-solidification HF

Le chauffage par induction met en jeu trois phénomènes physiques successifs :

- transfert d'énergie de l'inducteur au corps à chauffer par voie électromagnétique.
- transformation en chaleur dans le corps de l'énergie par effet Joule.
- transmission de la chaleur par conduction, convection et rayonnement thermique.

Les caractéristiques essentielles du chauffage par induction sont :

- la création de la chaleur au sein même du matériau à chauffer.
- la faible inertie thermique (souplesse) par rapport au chauffage avec un four électrique.
- la densité de puissance élevée (rapidité de chauffe).

II.1.2 Traitement des échantillons

Les alliages Al-Nb et Al-Nb-X ont été étudiés à l'état brut et traité, les traitements thermiques ont été effectués à l'air à 500°C durant un temps de maintien de 1 heure suivi par un refroidissement total dans un four de type Nabertherm P 320, programmable. Ce traitement est appliqué aux alliages pour éliminer la ségrégation qui conduit à la formation d'une solution solide inhomogène et permettre la dissolution des éléments qui provoquent le durcissement, le traitement thermique dépend très fortement de la température et de la durée de recuit. La figure II.8 Schématise le processus du traitement thermique.

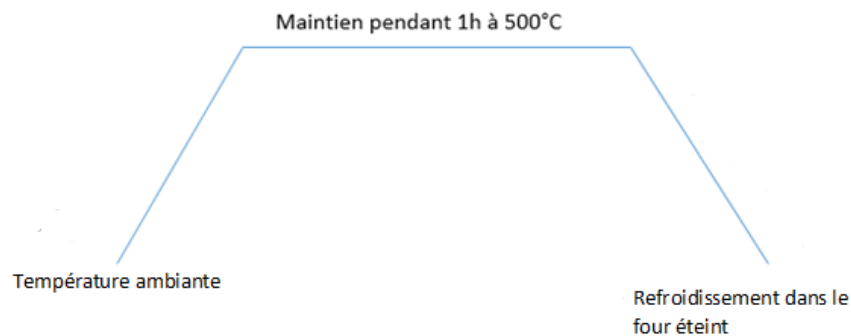


Figure II.8 : Cycles du traitement thermique des alliages.

II.2 Préparation des échantillons

II.2.1 Polissage mécanique des échantillons

Les échantillons présentés dans ce travail ont été découpés en carrés de $\sim 1 \text{ cm}^2$ de surface, les échantillons utilisés pour les expériences d'électrochimie sont polis avec des papiers abrasifs SiC de différentes granulométries 600, 800, 1200 et 4000, pour rendre la surface lisse

et brillante alors que les échantillons utilisés pour les analyses de surface sont polis "miroir". La première étape de polissage se fait sur papier abrasif SiC à l'eau avec une rotation mécanique, la deuxième étape est effectuée avec des suspensions pâte diamantée de 3 μm sur une polisseuse mécanique. Une fois le polissage terminé, les échantillons sont rincés à l'eau et nettoyés aux ultrasons durant cinq minutes dans des bains successifs d'eau distillée, d'éthanol et méthanol à la fin un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de méthanol puis séchés à l'air pulsé.

II.2.2 Attaque chimique

L'attaque chimique se fait à l'aide de réactifs qui permettent de différencier les constituants de l'alliage, et de révéler les joints des cristaux, cette méthode consiste à tremper la face à attaquer dans le réactif choisi pendant un temps convenable. Pour notre examen nous avons effectué l'attaque avec le réactif de killer dont la composition chimique est la suivante : Eau distillée 74 ml, acide fluorhydrique (HF) 5ml, acide nitrique (HNO_3) 22ml, acide chlorhydrique 9ml. Les échantillons sont immergés dans le réactif pendant 10 secondes puis rincés à l'eau distillée.

II.3 Caractérisation des alliages Al-Nb massifs

II.3.1 Microscopie optique (MO)

Un microscope optique de type Nikon couplé à une caméra Nikon DS-Fi2 et un logiciel d'image NIS-Element D4.10.00 (ENSMM, Annaba) (Figure II.9), utilisés pour déterminer la morphologie des surfaces des matériaux étudiés, et d'un autre côté, caractériser l'état de dégradation des échantillons après les tests de corrosion pendant 24h d'immersion à température ambiante. Pour observer les phases de l'alliage nous avons fait une attaque chimique sur la surface bien polie.

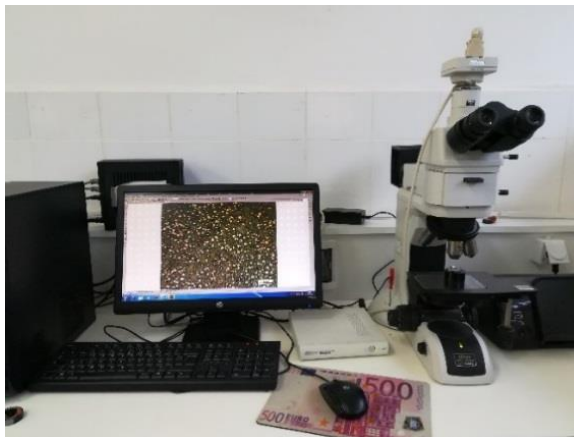


Figure II.9 : Microscopie optique (MO).

II.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage de type *Fei model quanta 250* (ENSMM, Annaba) Figure II.10, permettant d'observer des détails de surface, les images sont formées point par point.

Nous avons réalisé aussi une analyse chimique par le mode EDX (spectroscopie à dispersion d'énergie). Les résultats quantitatifs et les spectres de rayons X sont obtenus par traitement informatique basé sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est non-destructive, elle permet l'étude de la morphologie des matériaux, l'observation superficielle avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante.



Figure II.10 : Microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.3 Diffraction des rayons X

Les échantillons du système Al-Nb élaborés par fusion magnétique à haute fréquence ont été analysés par un diffractomètre PANalytical (Figure II.11) au Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Université du Badji Mokhtar Annaba. Les rayons X ont été produits à partir d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde ($\lambda_{Cu} = 0.154056$ nm), dans le domaine angulaire $20^\circ - 90^\circ$ en 2θ avec un incrément angulaire de 0.013° .

La diffraction des rayons X est une méthode non-destructive de caractérisation des matériaux, elle est basée sur le principe de l'interaction des rayons X monochromatiques avec l'échantillon à analyser, elle est surtout utilisée pour mesurer le paramètre de maille ainsi que l'orientation préférentielle.



Figure II.11 : Diffraction de rayons X (DRX)

II.3.4 Microdureté Vickers

Les mesures de la microdureté des échantillons Al-Nb élaborés par fusion magnétique à haute fréquences ont été effectuées à partir d'un microduromètre INNOVATEST 412D équipé d'un indenteur Vickers (ENSMM, Annaba) (figure II.12) à une température ambiante sur une surface préalablement polie et attaquée chimiquement à l'aide d'un réactif (killer). Les mesures sont effectuées grâce à une empreinte faite par un indenteur pyramidal en diamant à base carrée que laisse un pénétrateur sur les échantillons sous une charge appliquée de façon constante de 100g, durant un temps de maintien de la charge de 10 secondes. L'indenteur est formé d'une pyramide dont les faces opposées font un angle de 136°. Les mesures s'effectuent à l'aide d'un microscope optique.



Figure II.12 : Microduromètre INNOVATEST 412D.

La dureté Vickers (H_V) est exprimée par la formule suivante (Car et al., 2009) :

$$H_V = 1.854F/D^2 \quad \text{II.3}$$

Où F : est la charge appliquée en kg

D : la diagonale de l'empreinte en millimètres.

La profondeur de pénétration H est $H = D / 7$.

Les mesures ont été prises sur 7 points superficiels séparés par un pas de 0.5cm, La valeur de la microdureté est la moyenne des 7 mesures.

II.3.5 Analyse calorimétrique différentielle

L'échantillon à analyser, environ de 20 mg de masse, est pesé dans un creuset en alumine (Al_2O_3) situé en dessus de deux thermocouples puis déposé dans le four où se trouve un creuset vide (la référence), qui sont tous les deux soumis aux mêmes régimes de température dans un environnement chauffé ou refroidi à une vitesse contrôlée.

Les thermogrammes DSC ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type Labsys Evo, au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) (Université Badji Mokhtar Annaba). L'appareil utilise l'argon comme gaz de protection (Figure II.13), avec une vitesse de montée en température de $12^\circ C/min$ dans un intervalle de températures allant de 25° à $1500^\circ C$.

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer les températures de transformation de phase des échantillons grâce aux effets thermiques. La différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence est enregistrée en fonction de la température pour détecter toute transformation ou réaction dans l'échantillon qu'elle soit endothermique (fusion, transition vitreuse, déshydratation,...), exothermique (cristallisation, oxydation, décomposition, polymérisation,...). Cette technique a été particulièrement utilisée pour déterminer les températures de transition et de fusion des phases intermétalliques après élaboration.

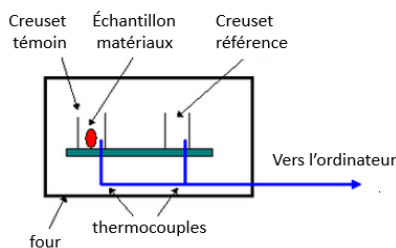


Figure II.13 : Schéma d'un dispositif de mesure DSC.

II.3.6 Techniques d'étude électrochimique

Pour caractériser le comportement électrochimique des échantillons élaborés, plusieurs étapes ont été suivies :

II.3.6.1 Description de la cellule électrochimique

Nos essais électrochimiques sont réalisés au niveau du laboratoire LM2S du département de physique de l'université d'Annaba, à l'aide d'un potentiostat- galvanostat de type PARSTAT 4000 (Figure II.14), reliés directement à une cellule électrochimique à trois électrodes, associée à un micro-ordinateur dotée d'un logiciel (Versa Studio) permettant la programmation d'un protocole de balayage et enregistre les données.



Figure II.14 : potentiostat- galvanostat de type PARSTAT 4000.

II.3.6.1.1 Electrodes

- **Electrode de référence (ECS) :** dans ce travail on utilise une électrode au calomel saturé de KCl ($E = 0,242 \text{ V}$), permettant de mesurer la tension de l'électrode étudiée.
- **contre électrode (CE) (électrode auxiliaire) :** La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule, permettant la détermination du courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamique sans endommager l'électrode de référence, dans notre cas nous avons utilisé une électrode en graphite.
- **Electrode de travail :** qui est l'échantillon massif du système binaire ou ternaire d'une surface de $\sim 0.7 \text{ cm}^2$, la surface métallique subit un procédé classique d'enrobage avec une résine non attaquable par les acides et les bases, elle est assurée par le soudage avec fil conducteur en cuivre. par la suite nous l'avons enrobé dans une résine à froid, les surfaces bien polies par un papier abrasif SiC4000 jusqu'à ce que la surface de l'échantillon devienne comme un miroir, et traitée par la suite pour enlever les impuretés

par deux bains successif (acétone (99.5%) et à l'éthanol (95%)), puis rincée par l'eau distillée et finalement séchée.

II.3.6.1.2 L'environnement aqueux (L'électrolyte)

Le milieu corrosif utilisé est une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3,5%, qui est l'équivalent de l'eau de la mer. La solution a été préparée comme suit : dans un litre d'eau distillée on fait la dissolution de 35g de NaCl cristallisé en poudre, suivi par une agitation pour l'obtention d'une solution homogène. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante et sans agitation dans des conditions aérées à pH neutre de l'ordre de 7.

Les composants d'une cellule électrochimique sont illustrés schématiquement dans la Figure II.15. Les surfaces de la cathode et l'anode sont généralement assez proches l'une de l'autre. Le rapport entre les deux doit être supérieur ou au moins égal à 1. Si un composant devait manquer dans la cellule, aucune corrosion électrochimique ne peut se produire. Ainsi, l'analyse des cellules de corrosion peut fournir l'indice pour arrêter la corrosion.



Figure II.15 : Cellule électrochimique à 3 électrodes.

II.3.6.1.3 Conditions de travail

Les tracés des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance ont été réalisés sur l'électrode de travail du système Al-Nb à différentes teneurs du Niobium avec l'ajout de quelques éléments d'addition dans les deux états brut et traité à 500C° pendant une heure de temps et dans un milieu salin (solution de l'électrolyte NaCl 3.5% en poids) c'est l'équivalent de l'eau de mer à la température ambiante avec un temps d'immersion de 24 h.

Le tracé des diagrammes d'impédance a été effectué à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PARSTAT 4000, piloté par un micro-ordinateur à l'aide du logiciel (Versa Studio) avec une amplitude de signal 10 mV, la gamme de fréquence exploré varie de 1000KHz à 0.1 Hz, avec 15 points par décade en utilisant une perturbation d'un signal sinusoïdale d'amplitude de à 10 mV. L'électrode de référence (ECS) est placée en face de l'électrode de travail.

Après 24h d'immersion de l'électrode de travail sous potentiel en circuit ouvert (OCP) on a mesuré le potentiel qui est notre potentiel d'équilibre. Ensuite on a appliqué un intervalle de -250 mV à +250mV, par rapport au potentiel d'équilibre, et une vitesse de balayage relativement faible de 0,5 mV/s afin d'être en régime quasi-stationnaire, pour tracé la courbe de polarisation.

Les diagrammes d'impédance expérimentaux obtenus ont été traités à l'aide du logiciel EC-Lab ® V10.37 qui permet d'éditer des circuits électriques équivalents afin de modéliser les données expérimentales.

II.3.6.2 Description du Logiciel EC-Lab

EC-Lab est un logiciel utilisé pour la représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de tafel, l'impédance électrochimique et autre donné tel que batterie et photovoltaïque. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits électriques équivalents et inversement, générer des données impédancemétrie à partir de simulation de circuits électriques équivalents.

II.3.6.2.1 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.3.6.2.1.1 Méthodes stationnaires

II.3.6.2.1.1.1 Evolution du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le suivi temporel du potentiel de corrosion (courbe $E=f(t)$) est effectué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence selon le milieu corrosif dans lequel le matériau est immergé dans des conditions de corrosion spontanée, pour prendre l'information sur le comportement de la surface en milieu corrosif et déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, c'est le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} qui dépend essentiellement des conditions expérimentales liées à l'électrolyte (nature, concentration, température, pH) et à l'état de surface du métal (substrat), Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal et ne donne aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation (Figure II.16).

Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad \text{II. 4}$$

Avec

E_0 : Constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique), caractéristique du système considéré.

F : Constante de Faraday (96485 C /mol).

n : Nombre d'électrons.

R : Constante des gaz parfaits (8,31 J / K mol).

T : Température absolue.

C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

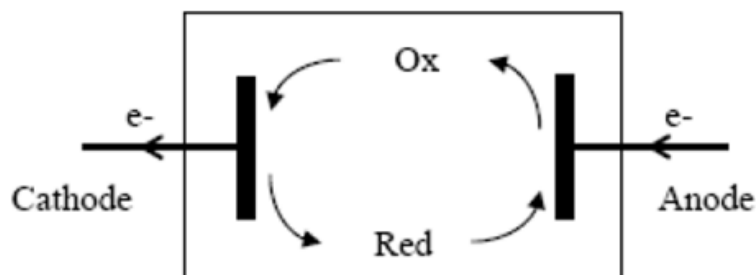


Figure II.16 : Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

II.3.6.2.1.1.2 Courbes potentiodynamiques : droite de Tafel

Les courbes de polarisation traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte, elles sont déterminées en appliquant un potentiel variable entre une électrode de travail (l'échantillon) par rapport à l'électrode de référence (ECS) en fonction du temps, un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail (l'échantillon) et une contre-électrode en mesurant l'intensité du courant correspondant. Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui se traduit par des réactions anodiques et cathodiques et est représenté par la courbe $i = f(E)$ Figure II.17. Il permet de déterminer graphiquement les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), la résistance de polarisation (R_p). L'intersection des droites Tafel donne le courant de corrosion (i_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}).

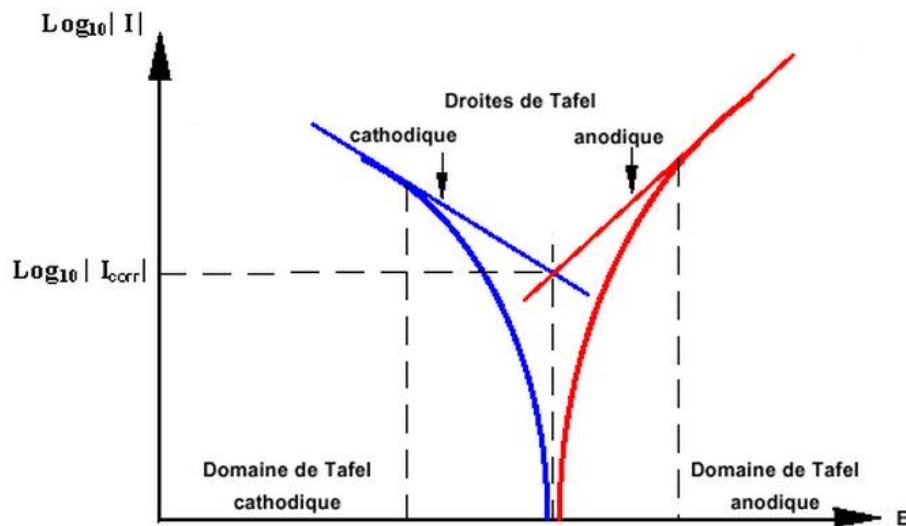


Figure II.17 : Représentation d'une courbe de Tafel.

II.3.6.2.1.1.3 Résistance de polarisation R_p

La mesure de la résistance de polarisation (R_p) permet le suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon. La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation $i = f(E)$ Figure II.18.

L'exploitation de cette courbe permet de calculer la résistance de polarisation R_p qui correspond à la pente de la droite $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr} .

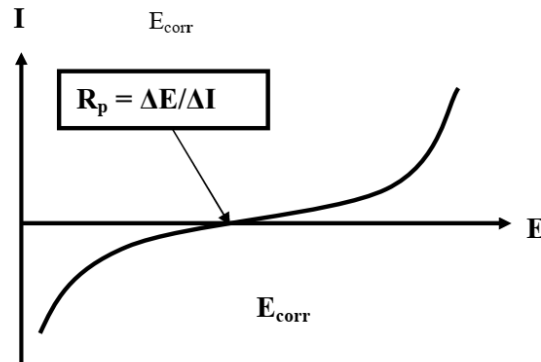


Figure II.18 : Courbe $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr} .

La résistance de polarisation (R_p), on peut la déterminer par l'application de la relation de Stern et Geary (Khun et Liu, 2009) (Enos, 1997) :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.31 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{II.5}$$

Où

β_a : La pente de Tafel anodique

β_c : La pente de Tafel cathodique

I_{corr} : La densité de courant ($\mu A \cdot cm^{-2}$)

La vitesse de corrosion (mm / an) a été calculée en utilisant l'équation de Faraday (ASTM G 59) (Wong et al., 2006)

$$V_{corr} = K \cdot \frac{I_{corr} \cdot EW}{d} \quad \text{II.6}$$

où K : un facteur de conversion ($3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{g} / \mu A \cdot \text{cm} \cdot \text{an}$).

I_{corr} : la densité de courant de corrosion ($\mu A / cm^2$).

EW : le poids équivalent de l'alliage.

d : la densité de l'alliage (g/cm^3).

Pour calculer le poids équivalent de l'alliage, considérons une masse unitaire d'alliage oxydé.

L'équivalent électronique pour 1 g d'un alliage :

$$Q = \sum \frac{n_i f_i}{w_i} \quad \text{II.7}$$

Où :

f_i : la fraction massique du $i^{\text{ème}}$ élément de l'alliage.

n_i : la valence du $i^{\text{ème}}$ élément de l'alliage.

w_i : le poids atomique du $i^{\text{ème}}$ élément dans l'alliage.

Par conséquent, le poids équivalent de l'alliage, EW, est l'inverse de Q :

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{w_i}} \quad \text{II.8}$$

II.3.6.2.1.2 Méthodes non stationnaire

II.3.6.2.1.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire non destructive, qui permet d'identifier les phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique et de proposer des modèles cinétiques en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits dépendent de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode.

II.3.6.2.1.2.2 Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (Figure II.19).

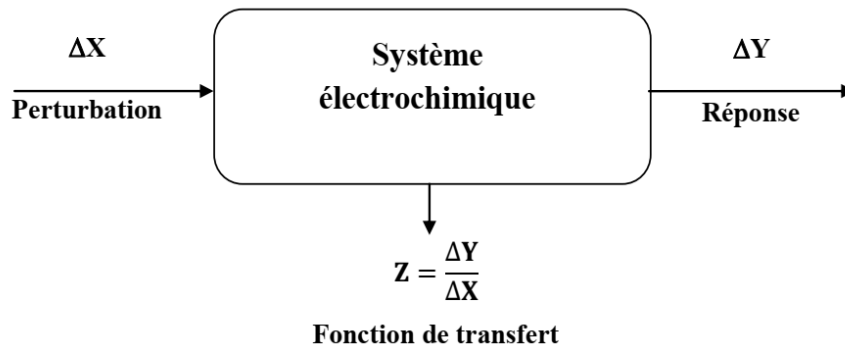


Figure II.19 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-\text{Im } Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re } Z(2\pi f)$, Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$, dans le plan de Bode.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode de travail suite à une modulation sinusoïdale de faible amplitude $|\Delta E| \sin(\omega t)$ du potentiel de polarisation (E_s) en fonction de la fréquence (f), puis d'analyser la réponse en courant du système pour différentes fréquences du signal perturbateur, Le courant sinusoïdale obtenu est superposée à un courant stationnaire et déphasé d'un angle par rapport au potentiel (Figure II.20)..

En régime potentiostatique, la perturbation $E(t)$ s'écrit généralement sous la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{II.9}$$

Avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{II.10}$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et définie par un nombre complexe comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad II.11$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$: correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$.

$|Z(\omega)|$: représente le module de l'impédance.

φ : l'angle de déphasage.

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

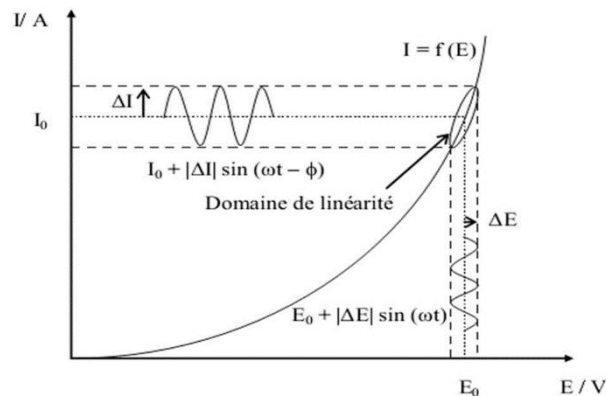


Figure II.20 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale (Jean-Baptiste JORCIN, 2007).

II.3.6.2.1.2.3 Analyse graphique de l'impédance électrochimique

Chaque point dans le diagramme de Nyquist correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, la représentation de Nyquist permet de visualiser dans le plan complexe, la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences La représentation de Bode consiste à tracer la variation logarithmique du module de l'impédance (Z) et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme d'impédance et la représentation de Bode complète ainsi que la vision du domaine de fréquence. Autrement dit, ces deux représentations d'un même résultat sont

complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance (Figure II.21).

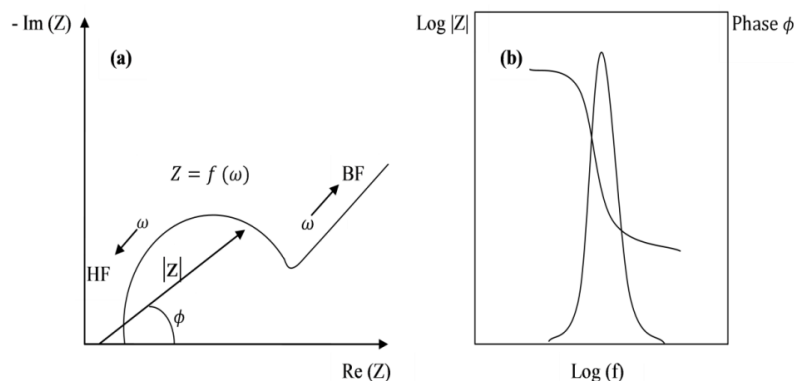


Figure II.21 : Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b)

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

II.3.6.2.1.2.4 Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Transfert de charge, diffusion, adsorption, ..., ces différents processus qui se déroulant à l'interface électrode/électrolyte sont traduits par les éléments électriques équivalents tels que la résistance (R), capacité (C), inductance (L), constant phase élément (CPE), l'impédance de Warburg qui sont branchés en parallèle ou en série dans un circuit équivalent ou on peut tirer la fonction de transfert. Ces modèles sont utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié

Les éléments électriques sont représentatifs d'un phénomène physicochimique particulier (Tardelli, 2012.)

-Les résistances R et les capacités C sont généralement utilisées pour modéliser les phénomènes de transfert de charges se déroulant à l'électrode de travail ou pour caractériser la formation de couches protectrices isolantes à la surface de l'électrode.

-Le CPE, est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal, la valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquences associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité, l'utilisation du CPE n'est pas utilisée pour modéliser les phénomènes physiques de

l'hétérogénéité et la rugosité de la surface active, la porosité, la variation de composition dans les revêtements ou encore les phénomènes d'adsorption (Tardelli, 2012.).

II.3.6.2.1.2.5 Diagramme de Nyquist

- **Transfert de charge :**

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure II.22).

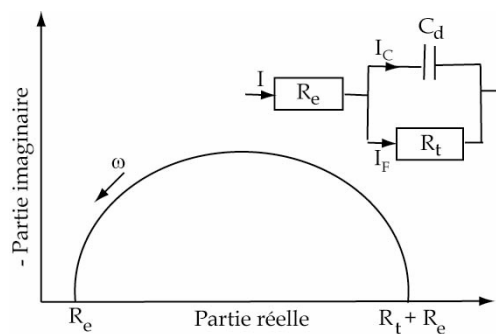


Figure II.22 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

Dans le circuit de Randles, R_s correspond à la résistance de solution (ou de l'électrolyte R_e) de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C). La résistance de transfert de charges R_{ct} est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

- **Diffusion de la matière électroactive :**

l'impédance de Warburg (W) dans le plan de Nyquist est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge pour les hautes fréquences, et, par une impédance diffusionnelle figurée par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences, Celle-ci traduit le fait que le transport de matière participe à la cinétique. L'origine du déphasage propre à cette impédance est lié au fait que l'application de la tension alternative entraîne une modulation alternative des espèces électroactives présentes à l'interface, par rapport à leurs valeurs stationnaires. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales (Figure II.23). (Figure II.24).

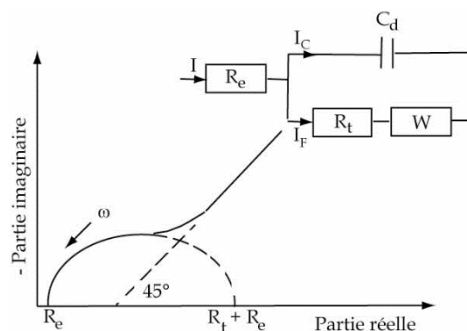


Figure II.23 : Diagramme de Nyquist dans le cas où la diffusion de la matière électroactive avec le circuit électrique équivalent.

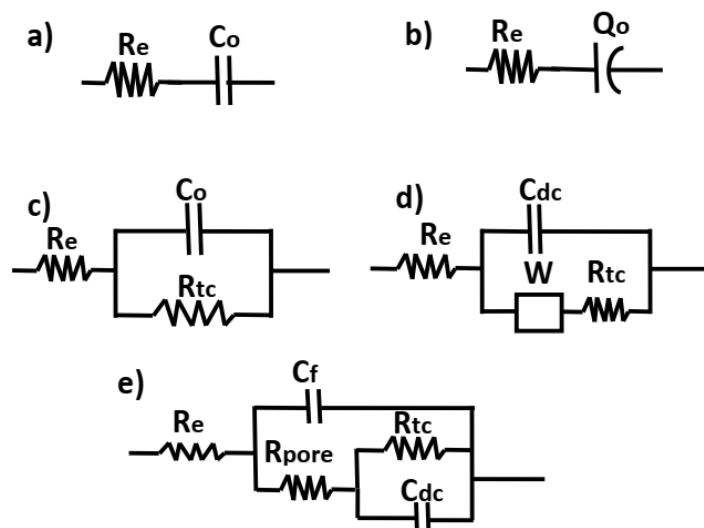


Figure II. 24 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture (Jean-Baptiste JORCIN, 2007).

Il existe autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Références bibliographiques

- Car, T., Radić, N., Panjan, P., Čekada, M., Tonejc, A., 2009. Correlation between hardness and stress in Al-(Nb, Mo, Ta) thin films. *Thin Solid Films* 517, 4605–4609. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.172>
- Enos, D.G., 1997. The Potentiodynamic Polarization Scan 19.
- Jean-Baptiste JORCIN, 2007, Thèse de doctorat en Science et génie des matériaux , Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, l'institut national polytechnique de toulouse.
- Khun, N.W., Liu, E., 2009. Effect of substrate temperature on corrosion performance of nitrogen doped amorphous carbon thin films in NaCl solution. *Thin Solid Films* 517, 4762–4766. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.030>
- Ribaud, G., 1932. La théorie du chauffage par courants induits de haute fréquence. *Journal de Physique et le Radium* 3, 537–554. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01932003011053700>
- Tardelli, J., 2012. Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés 240. Thèse de doctorat, l'université de Lorraine, Nancy.
- Wong, L.L., Martin, S.I., Rebak, R.B., 2006. Methods to Calculate Corrosion Rates for Alloy 22 From Polarization Resistance Experiments, in: *Volume 7: Operations, Applications, and Components*. Presented at the ASME 2006 Pressure Vessels and Piping/ICPVT-11 Conference, ASME, Vancouver, BC, Canada, pp. 571–580. <https://doi.org/10.1115/PVP2006-ICPVT-11-93421>

Chapitre III
Résultats & discussions du système binaire

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différentes analyses obtenues sur les alliages Al-Xwt.%Nb que nous avons élaborés par fusion magnétique à haute fréquence (Hf). Ces analyses ont été réalisées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage, dans le but d'identifier les phases formées ainsi que par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), caractérisation mécanique par microdureté et mesures électrochimiques après immersion dans une solution de 3,5% en poids de NaCl.

III.1 Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du système Al-Nb

Les diffractogrammes des rayons X obtenus à partir des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, qui sont des alliages massifs à base d'Aluminium (binaires Al-X.wt.%Nb (X: 10wt.%, 20wt.%, 25wt.%, 30wt.%, 40wt.%, 50wt.%), préparés par fusion magnétique à haute fréquence sont présentés dans la Figure III.1.

On observe une évolution des diffractogrammes des rayons X en fonction de la teneur en Niobium aussi bien à l'état brut qu'à l'état traité thermiquement, qui révèlent la présence de pics de diffraction liés à la solution solide α -Al de même structure que l'Aluminium pur (cfc), en plus des pics de diffraction provenant du composé intermétallique Al_3Nb (structure tétragonale), qui est prévu par le diagramme d'équilibre de phases du système Al-Nb Figure I.1.a et tableau I.1.

La solubilité du Niobium dans l'Aluminium est presque nulle (Okamoto, 2014) et a fait l'objet de discussions dans de nombreux travaux récents basés sur des incohérences entre les évaluations les plus récentes (Witusiewicz et al., 2008)(He et al., 2015), la limite de solubilité de (Nb), $AlNb_3$, $AlNb_2$ du côté riche en Nb dans le système Nb-Al a également été étudiée (Silva et al., 2019),(Jorda et al., 1980).

Les diffractogrammes des rayons X des alliages Al-Nb à l'état brut Figure III.1.a, indiquent la cristallisation des alliages en deux phases. En effet, on note la présence de pics (111), (200), (220), (311) et (222) correspondant à la phase α -Al selon (cartes JCPDS 00-004-0787), l'intensité du pic de diffraction à la position angulaire $2\theta = 38^\circ$ diminue avec l'augmentation de la teneur en Niobium. De plus, l'intensité du pic de diffraction indexé en (103) de la phase tétragonale Al_3Nb qui apparaît vers $2\theta = 39^\circ$, augmente avec l'augmentation de la teneur en Niobium. Les pics de diffraction comme (002), (101), (110), (103), (004), (200), (202), (114), (006), (116), (215) sont liés à la phase tétragonale Al_3Nb (cartes JCPDS 03-065-4945), des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs (Almeida et al., 2001).

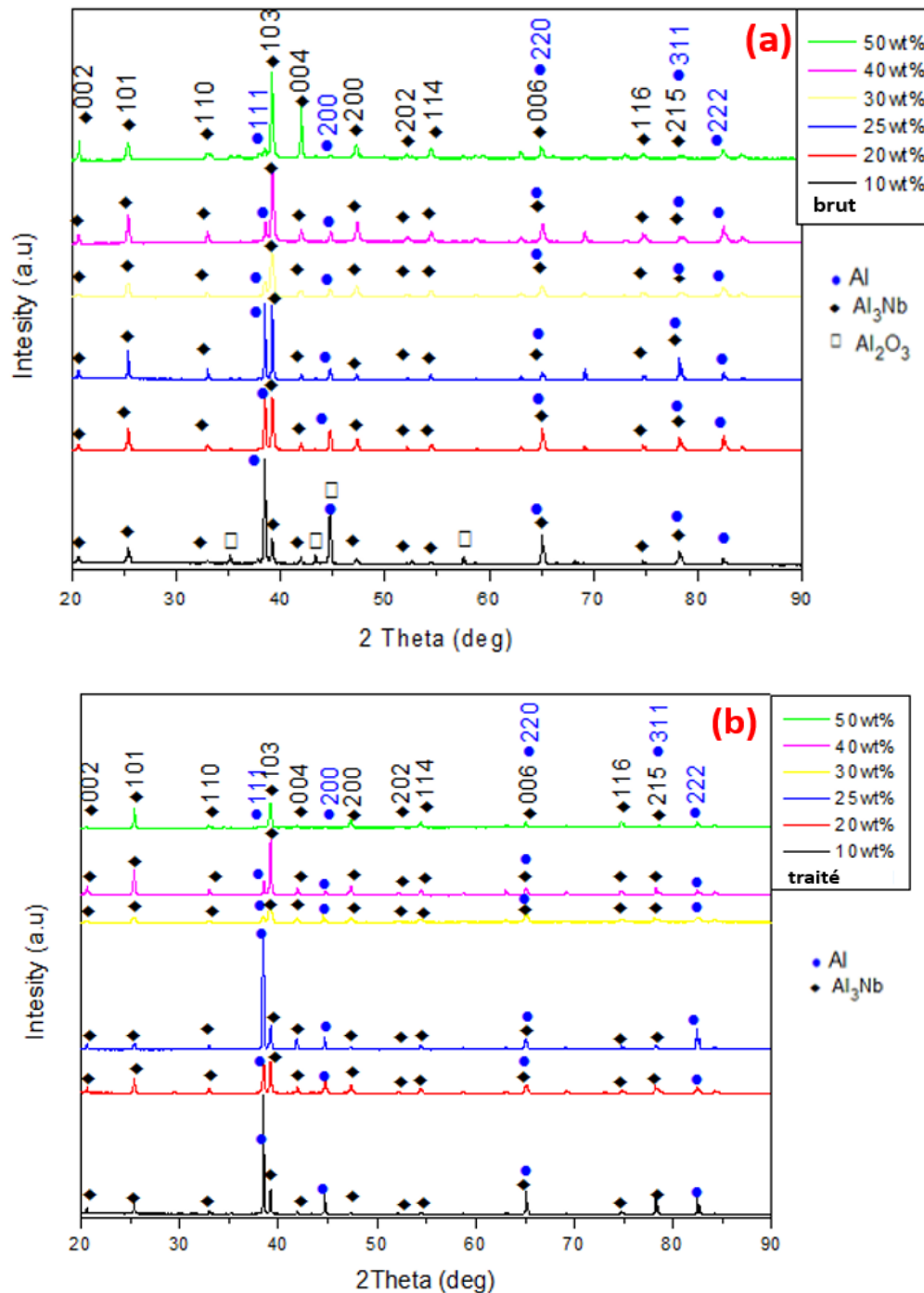


Figure III. 1.a Diffractogrammes des rayons X (DRX) de différentes compositions Al-Nb à l'état brut. (b) à l'état traité thermiquement (1h-500 °C).

La figure III.1.b montre les diffractogrammes des rayons X des échantillons Al-Nb traités pendant 1h de temps à 500°C, aucune différence sur le plan des transformations de phase ne peut noter par rapport à l'état brut. La diminution de l'intensité de certains pics de diffraction de l'Aluminium, à l'état brut, est due à l'augmentation de la teneur en Niobium.

Après un recuit à 500 ° C pendant 1h, l'intensité des pics de diffraction de la phase Al_3Nb augmente à son tour et pourrait s'expliquer par l'augmentation de la fraction volumique du composé de trialuminide intermétallique Al_3Nb .

III.2 Caractérisation des phases par microscopie électronique à balayage

Nous avons réalisé des observations au (MEB) des échantillons Al-Xwt.%Nb synthétisés par fusion Hf qui nous ont permis d'étudier la morphologie globale à l'échelle micrométrique et la composition chimique à l'aide de l'analyse EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry), afin d'obtenir plus de détails et de précisions sur la forme et la composition des phases formées.

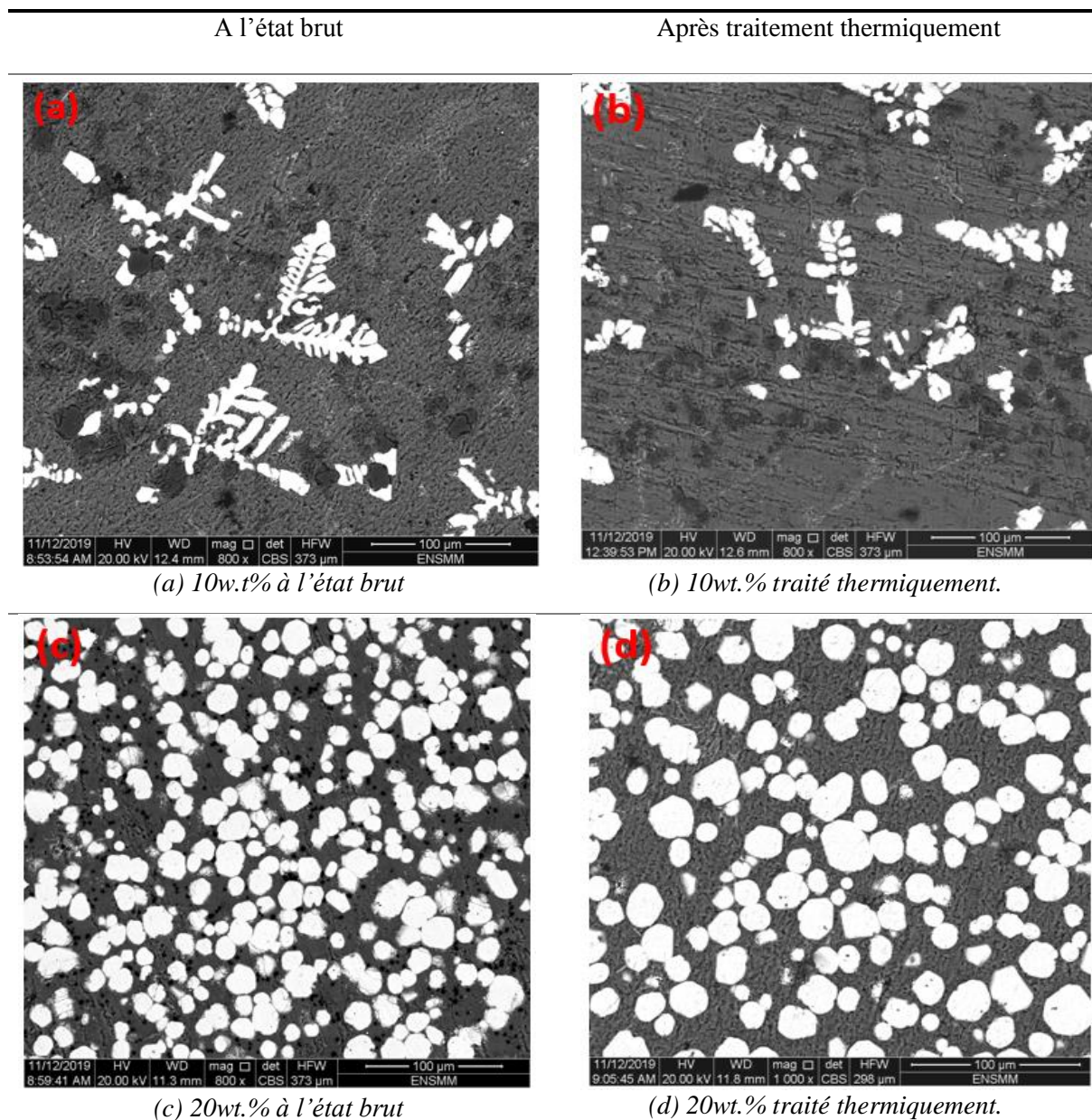
Les observations de la microstructure par microscopie électronique à balayage réalisées sur tous les alliages bruts et traités thermiquement (figure III.2.a-b-c-d-e-f-g-h-i-j-k-l), indiquent la présence de deux phases, essentiellement : la solution solide $\alpha\text{-Al}$, et la phase intermétallique Al_3Nb dispersée uniformément au sein de la matrice d'Aluminium, avec une forme quasi sphérique, et une fraction volumique estimée à environ 70% du volume total. Avec une granulométrie moyenne comprise entre 10 et 30 μm dans la plupart des alliages sauf l'alliage 10wt% , la phase secondaire Al_3Nb a une morphologie dendritique bien développée en bras secondaires (Car et al., 2011) et représente près de 30% du volume total de l'alliage, ainsi qu'une structure eutectique visible sur la micrographie (MEB) de la figure III.2.a. Cette morphologie particulière est également observée dans le même alliage après traitement thermique à 500 ° C (figure III.2.b).

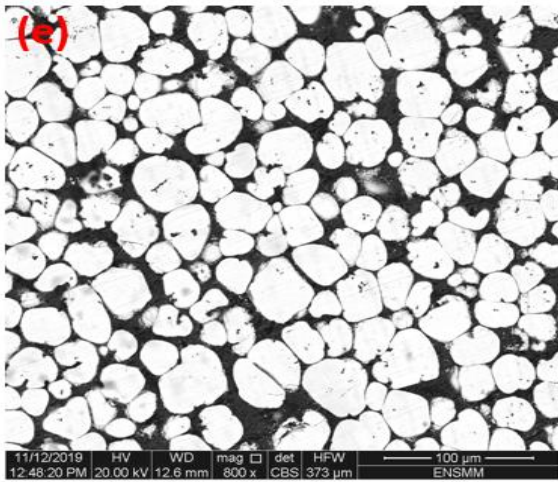
L'analyse chimique par EDS réalisée en plusieurs points particuliers de l'alliage 10wt.% brut permet de déterminer la masse et les compositions massiques et atomiques de la phase Al_3Nb : figure III.3 (a) - (b) et tableau III.1, de la matrice $\alpha\text{-Al}$: figure III.3.(c) - (d) et tableau III.2, de la phase Al_2O_3 : figure III.3 (e) - (f) et tableau III.3, ainsi qu'une composition globale des alliages : figure III.3 (g) - (h) et tableau III.4.

Tout le Niobium a été utilisé soit pour former la phase Al_3Nb , soit pour entrer en solution solide dans la matrice d'Aluminium, mais nous n'avons trouvé aucune particule de Niobium pur non fondue ou non dissoute (Osório et al., 2005). L'alliage à 50wt.%Nb est le plus riche en Niobium et sa structure est totalement différente de celle des autres alliages aussi bien à l'état brut qu'à l'état traité thermiquement. La solution solide d'Aluminium ($\alpha\text{-Al}$) est réduite à une phase mineure et donc confinée dans l'espace inter-particules Al_3Nb figure III.4.a.

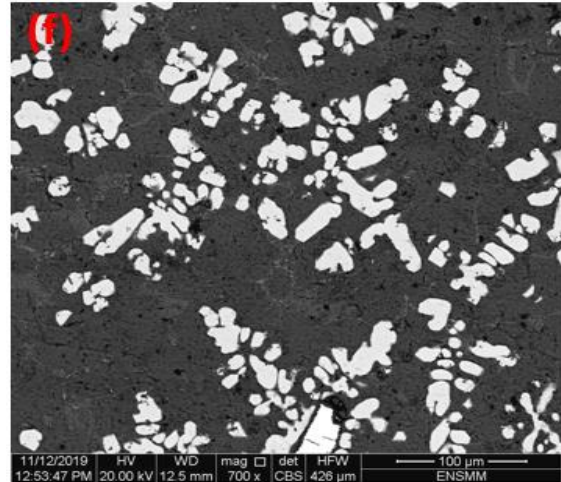
Chapitre III : Résultats & discussions du système binaire

Les analyses ponctuelles par EDX nous ont donné les compositions relatives de chaque élément pour les différents alliages. L'analyse chimique par EDS effectuée en des points particuliers de l'alliage Al-50wt.%Nb brut permet la détermination de la masse et des compositions atomiques de la phase Al_3Nb , qui devient la phase principale (majeure). Les résultats sont consignés dans la figure III.4 (a) – (b) et tableau III.5, phase α -Al figure III.4 (c) – (d) et tableau III.6. Par conséquent, l'alliage à 50wt.%Nb est beaucoup plus proche d'un alliage intermétallique.

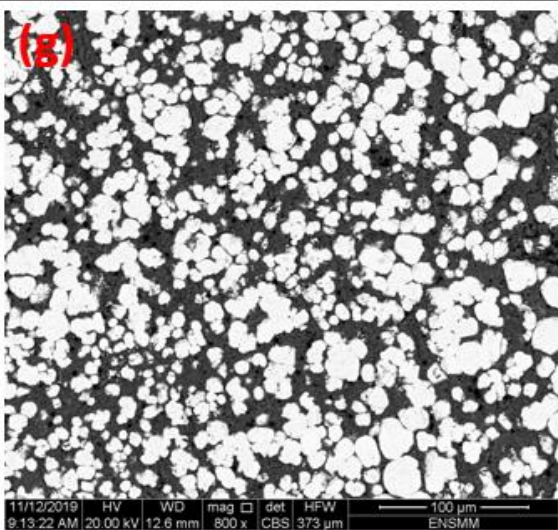




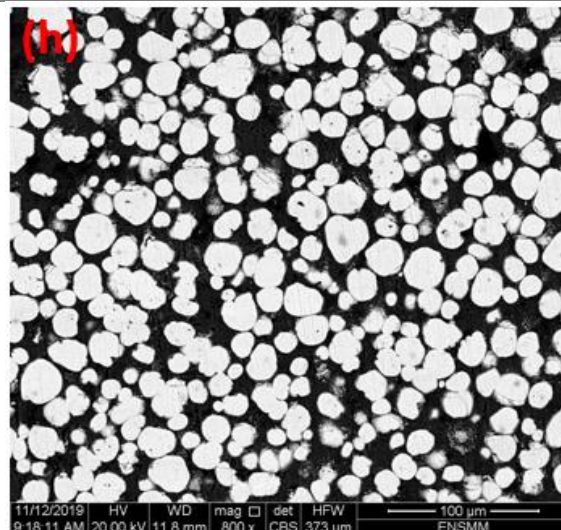
(e) 25wt.% à l'état brut



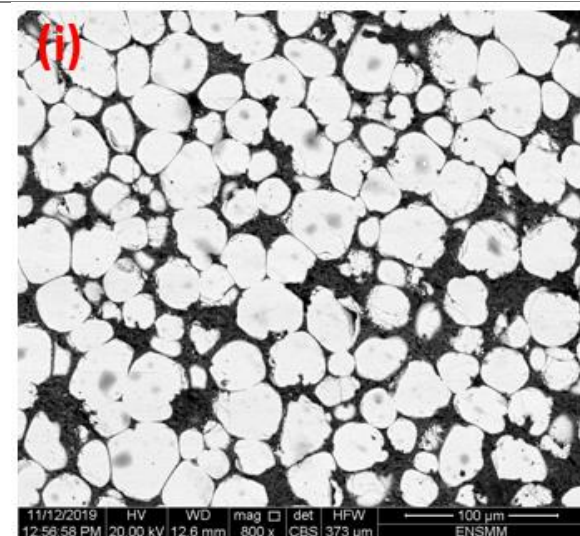
(f) 25wt.% traité thermiquement.



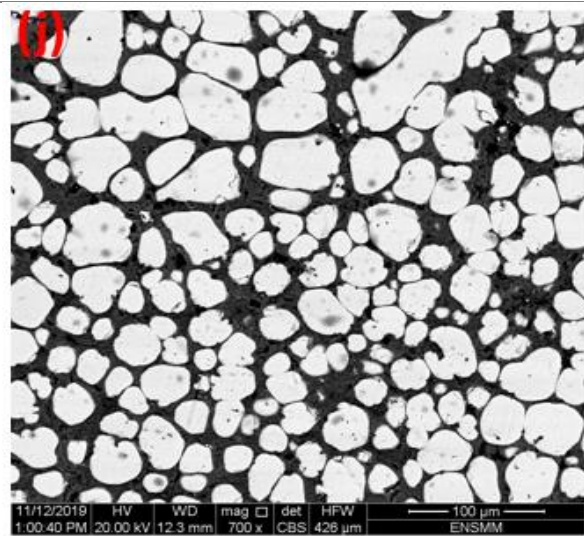
(g) 30wt.% à l'état brut



(h) 30wt.% traité thermiquement.



(i) 40wt.% à l'état brut



(j) 40wt.% traité thermiquement.

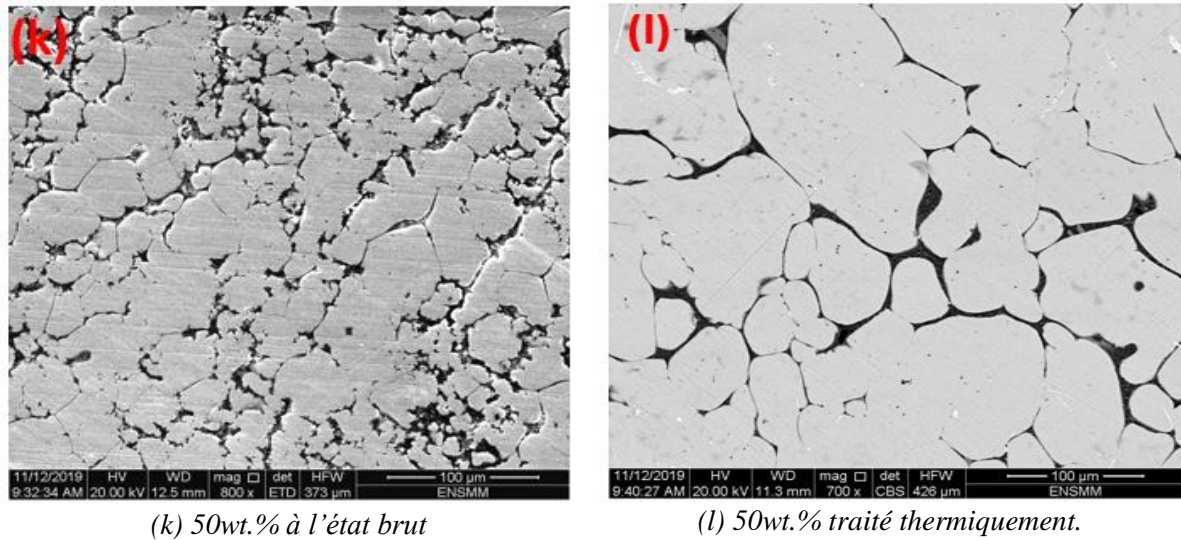


Figure III. 2 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage Al-Xwt%Nb à l'état brut et après traitement thermique (1h-500 °C).

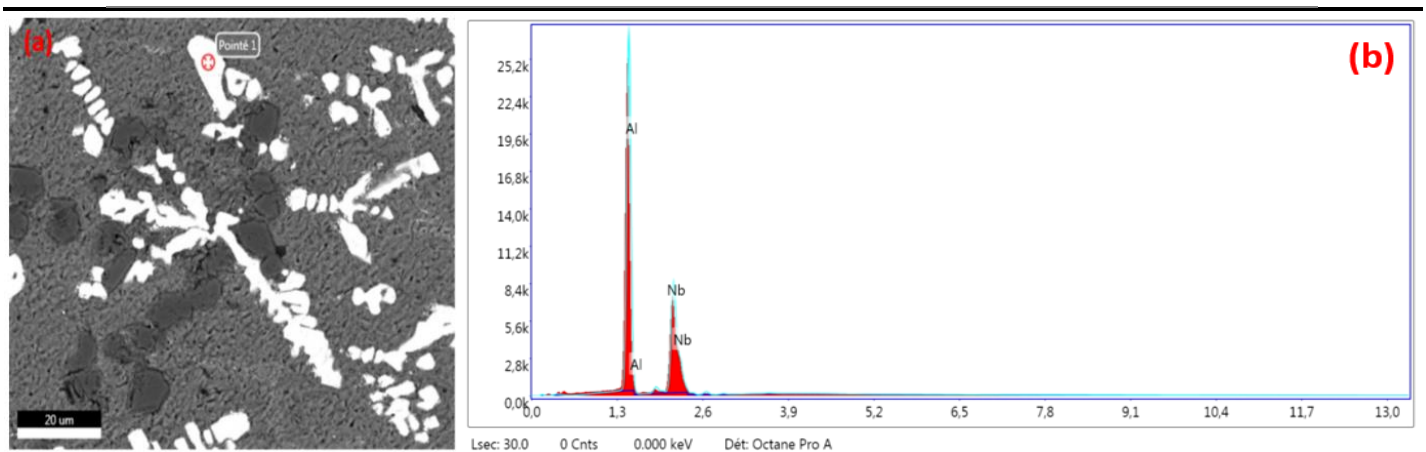


Tableau III. 1 Résultats quantitative de l'analyse (EDS) de la phase Al_3Nb réalisée sur l'alliage 10wt% à l'état brut.

Élément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	48.69	76.57	6801.10	6.14	0.2791	1.1202	0.5086	1.0060
NbL	51.31	23.43	2484.69	5.03	0.2893	0.8890	0.6349	0.9991

Chapitre III : Résultats & discussions du système binaire

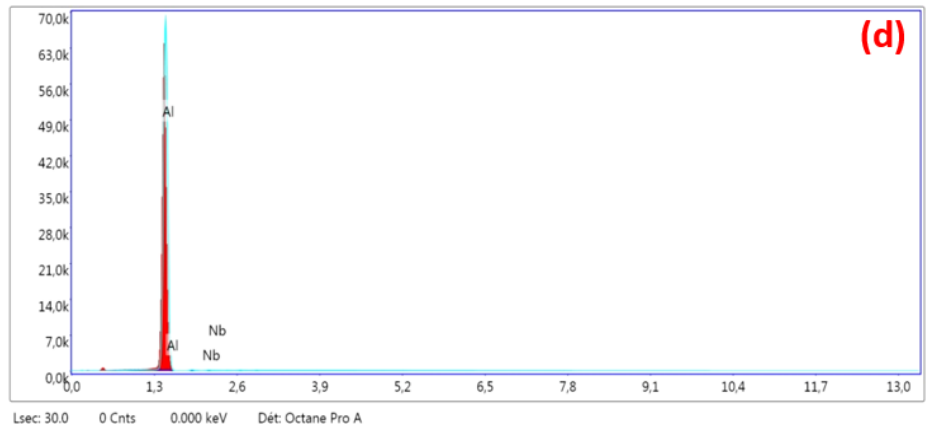
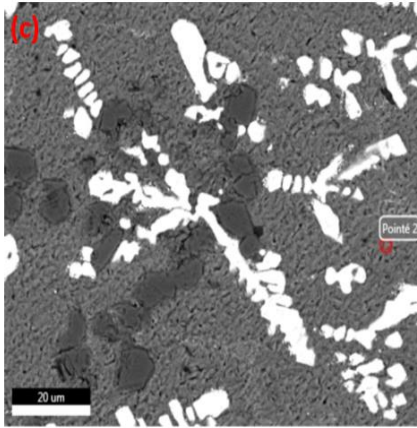


Tableau III. 2 Résultats quantitative de l'analyse (EDS) de la matrice α -Al réalisée sur l'alliage 10wt.% à l'état brut.

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	98.42	99.54	17260.35	1.35	0.9622	1.0033	0.9743	1.0001
NbL	1.58	0.46	34.24	9.91	0.0054	0.7935	0.4329	0.9983

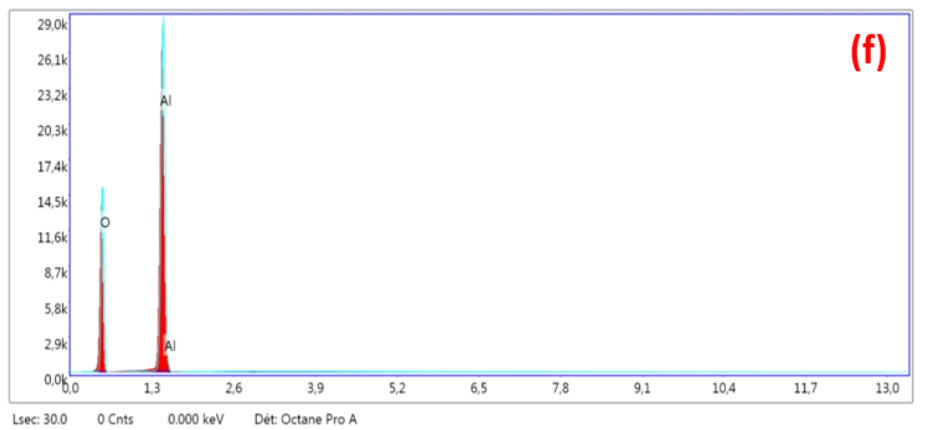
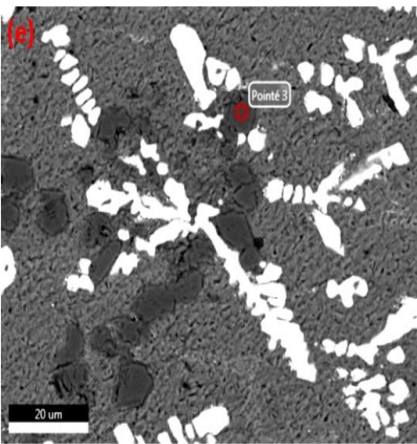


Tableau III. 3 Résultats quantitative de l'analyse (EDS) d' Al_2O_3 réalisée sur l'alliage 10wt.% à l'état brut.

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A
O K	55.08	67.41	2803.45	7.94	0.1923	1.0501	0.3325
AlK	44.92	32.59	7250.39	6.05	0.2150	0.9345	0.5120

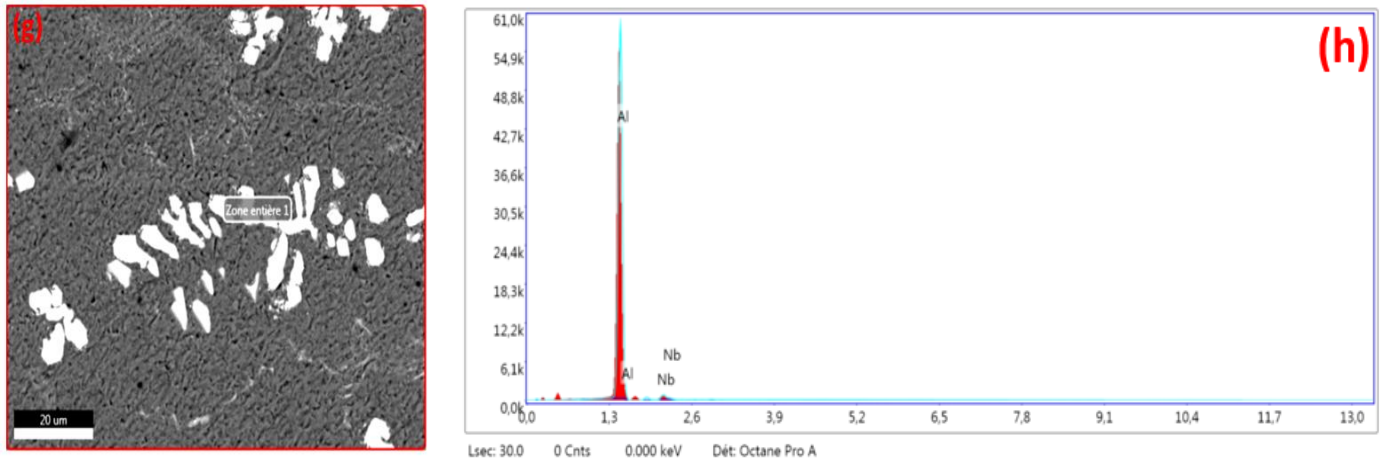


Tableau III. 4 Résultats quantitative de l'analyse (EDS) globale réalisée sur l'alliage 10wt.% à l'état brut.

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	89.83	96.82	14904.86	2.58	0.7837	1.0220	0.8529	1.0010
NbL	10.17	3.18	255.37	7.71	0.0380	0.8088	0.4625	0.9985

Figure III. 3 Micrographie MEB et l'analyse EDS de l'alliage 10wt.% à l'état brut. (a- b) Al_3Nb , (c- d) la matrice α -Al, (e-f) Al_2O_3 et (g-h) correspondant à l'analyse globale.

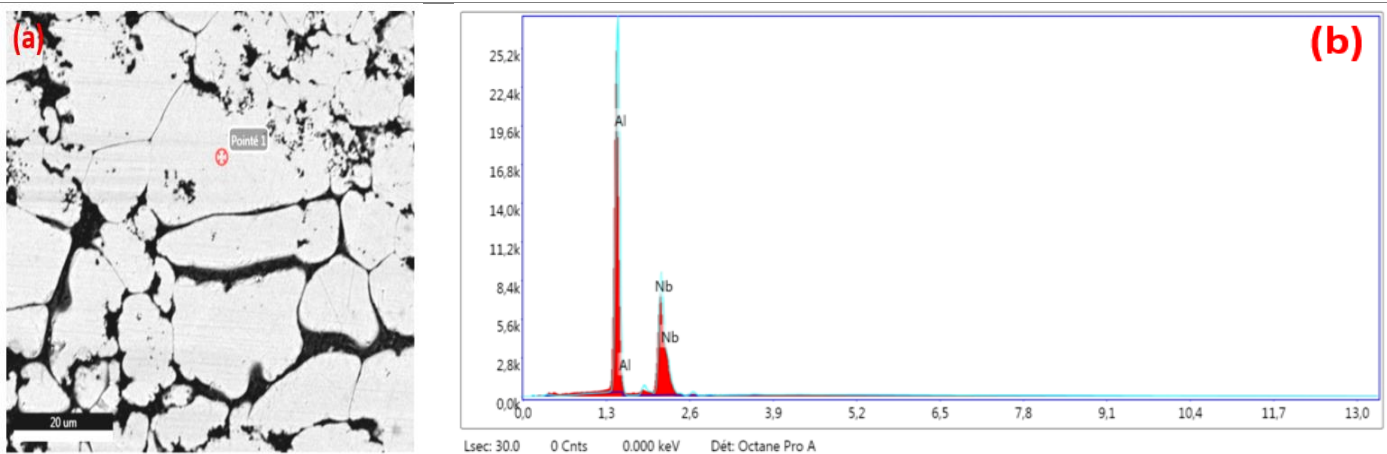


Tableau III. 5 Résultats quantitative de l'analyse (EDS) de la phase Al_3Nb réalisée sur l'alliage 50wt.% à l'état brut.

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	48.41	76.37	6844.43	6.14	0.2770	1.1211	0.5074	1.0060
NbL	51.59	23.63	2545.28	4.96	0.2922	0.8897	0.6373	0.9991

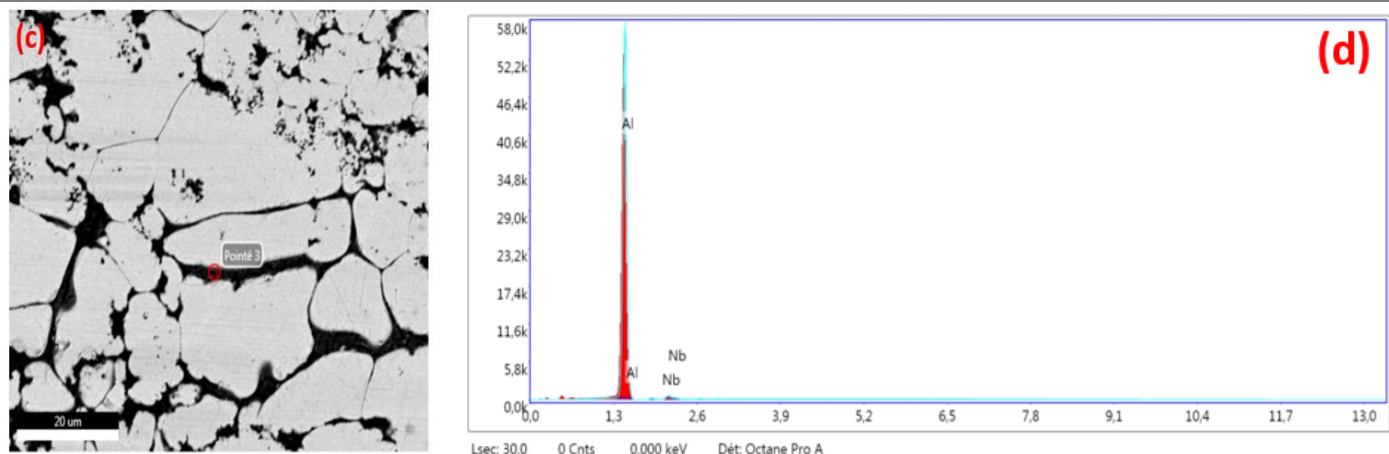


Tableau III. 6 Résultats quantitative de l'analyse (EDS) de la matrice α Al réalisée sur l'alliage 50wt.% à l'état brut.

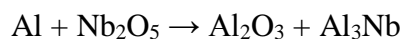
Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	92.77	97.79	14483.92	2.20	0.8396	1.0155	0.8906	1.0007
NbL	7.23	2.21	159.00	8.00	0.0261	0.8035	0.4507	0.9984

Figure III. 4 Micrographie MEB et l'analyse EDS de l'alliage 50wt.% à l'état brut. (a- b) Al_3Nb , (c- d) la matrice α -Al.

III.3 Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage

La figure III.5.a, présente les thermogrammes superposés des alliages étudiés. On observe clairement un pic endothermique pour tous les alliages étudiés à environ 660°C, ce pic est dû à la dissolution de la solution solide de l'Aluminium (α -Al).

Les thermogrammes enregistrés à partir des alliages Al-Nb traité de la température ambiante à 1500 ° C, sont similaires pendant le chauffage et montrent un pic de fusion endothermique à 660°C correspondant à l'Aluminium figure III.5.b et figure III.5.c. Il existe également un large pic exothermique dans la plage de 883°–1250 °C et avec un maximum à 1134 °C, uniquement dans l'alliage 10wt.%Nb et pourrait être lié à la réduction aluminothermique du pentaoxyde de Niobium par un excès d'Aluminium conduisant à la formation du composé intermétallique Al_3Nb (De Lazzari et al., 2007) selon la réaction chimique :



Mostaan et al (Mostaan et al., 2012) ont observé un pic exothermique compris entre 820°et 995 ° C avec un maximum à 933 ° C et l'ont attribué à Al_3Nb selon une réaction avec $\Delta G = - 40kJ / mol$. H.Sina et al (Sina et Iyengar, 2015) ont étudié la formation d'aluminures en utilisant un mélange de poudre d'Al-Nb avec différentes compositions d'Aluminium. Ils ont trouvé un autre pic exothermique au-delà du point de fusion de l'Aluminium à $800^{\circ}C \pm 20^{\circ}C$, lorsqu'une réaction de combustion est initiée dans des particules fines et grossières d'Al, ils ont conclu que la présence de ce pic est attribuée à la formation de (Al_3Nb), et ont déterminé l'énergie d'activation pour la formation du composé Al_3Nb comme étant de $255 \pm 26 kJ mol^{-1}$, ce résultat a été confirmé par MEB. Contrairement à Al_3Ti et Al_3V et Al_3Nb fond de manière congruente, ce qui facilite sa production en grande quantité. (Jorda et al., 1980).(George E. Handbook of Aluminum)

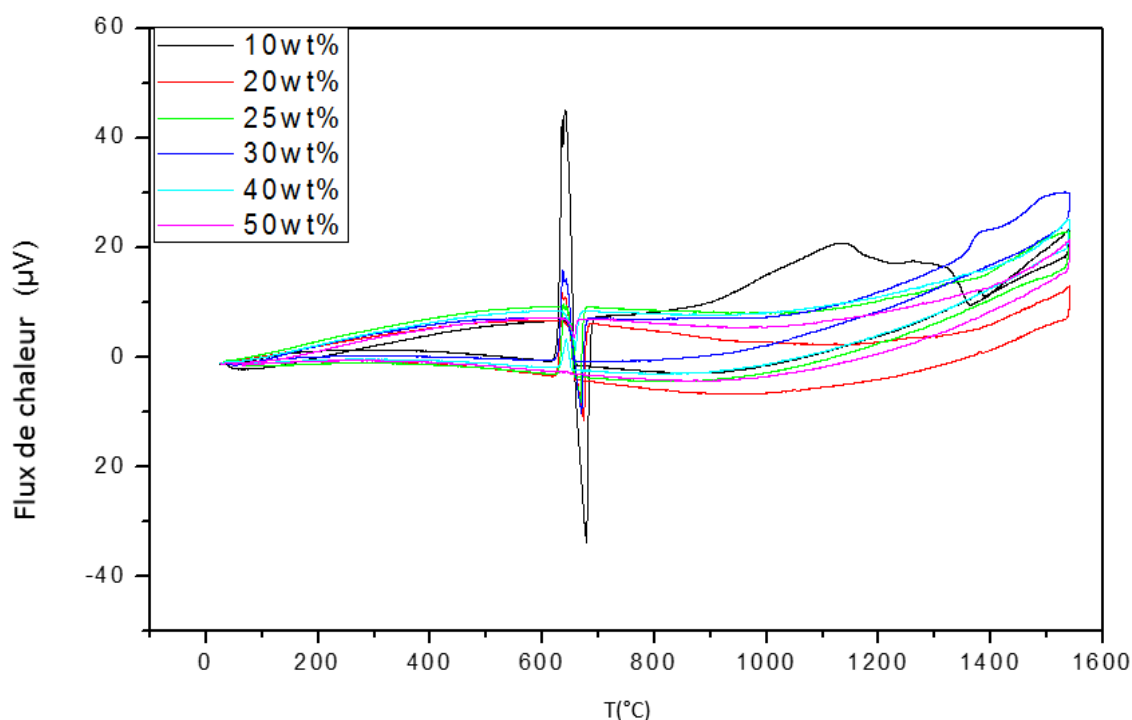


Figure III. 5.a Courbes DSC de différentes compositions Al-Nb à l'état brut, Chauffage-refroidissement (toute la plage de température).

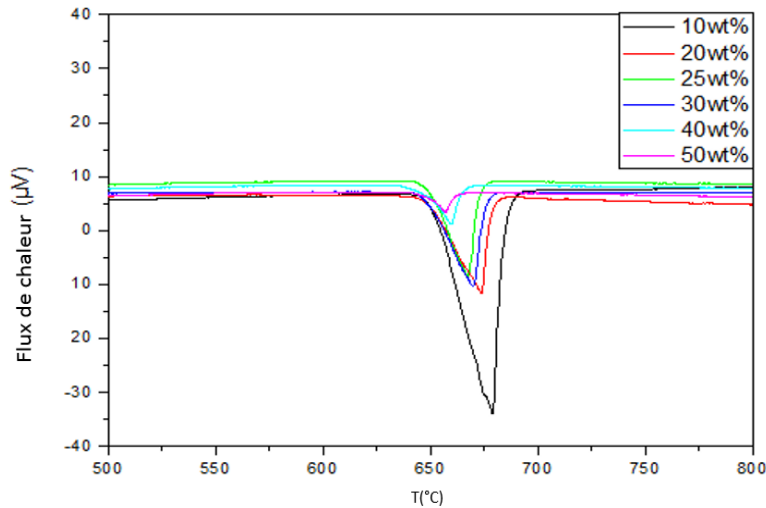


Figure III.5.b. Image agrandie de chauffage (plage de température partielle).

Cependant, pour tous les alliages, sauf 50wt.%Nb et 40wt.%Nb, une anomalie de calorimétrie différentielle à balayage a été révélée par l'apparition d'un double pic exothermique, uniquement lors de l'étape de refroidissement, à la position où le pic de cristallisation de l'Aluminium devrait apparaître, soit autour de 660 ° C figure III.5.c, cela pourrait être assimilé à la cristallisation d'une solution solide α -Al et eutectique α -Al-Al₃Nb (Prach et al., 2017). Ceci est d'autant plus marqué que la teneur en Niobium est faible, c'est-à-dire pour l'alliage 10wt.%Nb, l'effet persiste mais devient moins prononcé pour les teneurs plus élevées en Niobium, c'est-à-dire l'alliage 30wt.%Nb alors qu'il disparaît pour l'alliage 40wt.%Nb et l'alliage 50wt.%Nb.

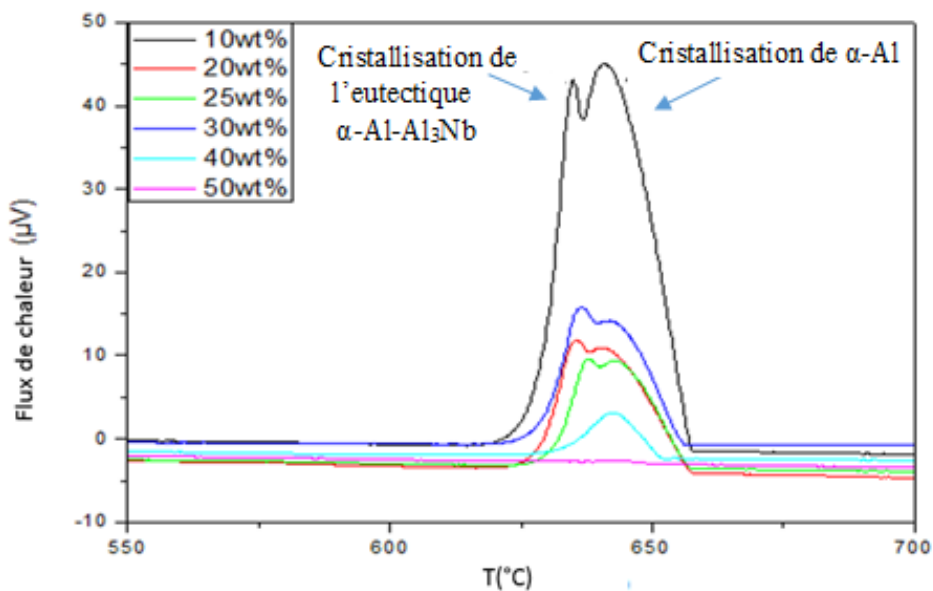


Figure III.5.c. Image agrandie de la plage de température partielle (refroidissement).

Des études DSC ont été faites par H. Sina et S. Iyengar sur les réactions survenant lors du chauffage des mélanges de poudre de Al-Nb, ont montré que la combustion est initiée au-dessus de point de fusion de l'Aluminium. Les particules de Niobium réagissent avec l'Aluminium fondu et forment d'abord Al_3Nb . Dans le cas des échantillons 3Al+Nb, cette réaction se poursuit jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement transformé en Al_3Nb en tant que produit monophasé. D'autre part, la réaction s'arrête dans les mélanges riches en Niobium dès que la quantité relativement limitée d'Aluminium fondu est consommée et qu'une quantité considérable de Niobium n'ayant pas réagi est laissée dans l'échantillon. Le chauffage des échantillons riches en Nb à 1000 °C conduit à une transformation partielle de la phase Al_3Nb initialement formée, car elle réagit avec les particules de Niobium résiduelles par une réaction à l'état solide. Il en résulte un mélange de composés Al_3Nb et $AlNb_2$ comme produit. On a trouvé que le réchauffage de l'échantillon pendant une durée plus longue à des températures plus élevées, provoquait la transformation du produit en phase stable correspondant à la composition initiale dans le mélange. Les résultats calorimétriques ont révélé que la température de début de combustion est abaissée par une diminution de la vitesse de chauffage ainsi que par des particules d'Aluminium plus fines. Cependant, l'influence de la taille des particules d'Aluminium est plus prononcée pour les échantillons riches en Nb. Sur la base des données de tous les échantillons, en utilisant la méthode d'isoconversion de Starink, une valeur de 255 ± 26 KJ/mol a été calculée comme énergie d'activation pour la formation du composé Al_3Nb . À partir des pics de combustion pour les mélanges de poudre libre 3Al+Nb, une valeur de 153 ± 15 KJ/mol a été estimée pour l'enthalpie de formation de Al_3Nb .

III.4 Micro-dureté des alliages du système Al-Nb

La Figure III.6 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la teneur du Niobium en poids. Il est observé une augmentation importante de la microdureté lorsque la teneur en Niobium augmente. Pour l'alliage traité thermiquement, on assiste presque à la même évolution de la microdureté avec la teneur en Niobium, avec une augmentation remarquable par rapport à l'état brut, une amélioration très importante au niveau de la microdureté par rapport à l'Aluminium pure de l'ordre de [30-150 HB] (Kaufman et Rooy, 2004).

La microdureté des alliages Al-Nb bruts et traités thermiquement augmente quasi linéairement avec la teneur en élément plus dur (Nb) comme le montre la figure III.6, des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs (Souilah et al., 2013)(Fekrache et al., 2014)(Car et al., 2009)(Car et al., 2011), cette augmentation peut être attribuée aux

changements microstructuraux de la matrice α -Al par la formation de la structure dendritique primaire (Almeida et al., 2001). Les auteurs (Osório et al., 2005)(Osório et al., 2003)(Donelan, 2000)(Quaresma et al., 2000) ont rapporté dans leurs études, la relation entre les propriétés microstructurales et mécaniques. La dureté de l'alliage à 30wt.%Nb était ~ 10 fois supérieure à celle de l'Aluminium pur (30HV). L'évolution de la microdureté des alliages Al-Nb traités thermiquement est supérieure à celle des alliages bruts, l'écart s'élargit davantage à mesure que la teneur en Niobium augmente. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la fraction volumique de la phase Al_3Nb après traitement thermique conduisant à un comportement de type composite.

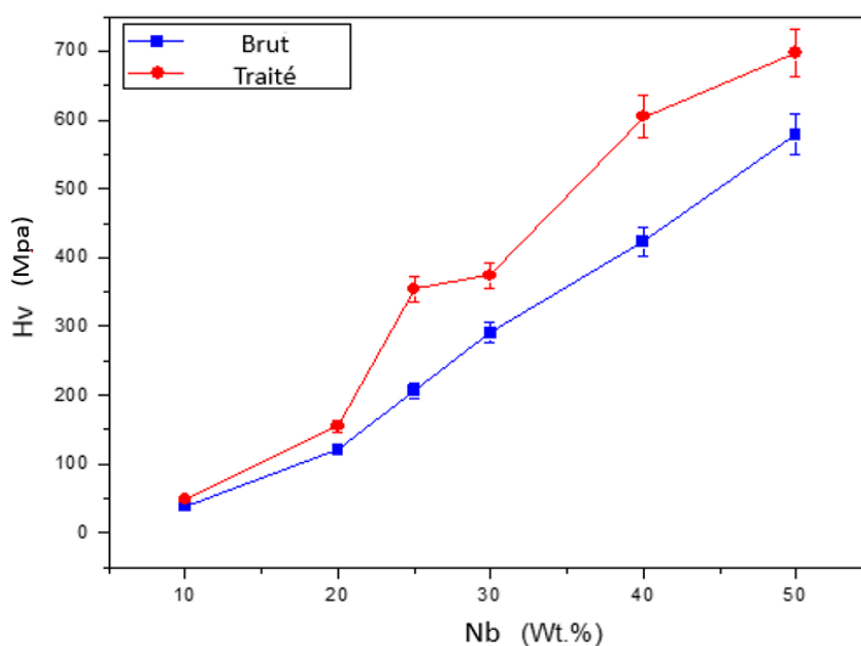


Figure III. 6 Variation de la microdureté en fonction de la teneur en Niobium.

La dureté de surface des couches alliées au laser en fonction de la vitesse de balayage de refusions a été étudiée par (Almeida et al., 2001), présente une valeur très élevée qui varie entre 480 et 650 $HV_{0.1}$ pour une teneur en Niobium de 25wt.% après refusions, elle dépend également de la vitesse de refusions, de la composition de l'alliage et de l'espacement dendritique primaire ainsi que la fraction volumique α -Al. D'après Ujah et al, la valeur moyenne de la microdureté est augmentée lorsque la quantité de Niobium a augmenté. Pour des matériaux élaborés par Spark plasma sintering, la composition Al-4wt.%Nb présente la plus grande valeur de l'ordre de 420,40 MPa (42.87 Hv) qui pourrait être attribuée à la forte adhérence entre la matrice et le renforcement. En outre la composition Al-8wt.%Nb voit sa microdureté diminuer, cela peut être attribué à une agglomération de renforcement, le long des

joints de grains qui ont affecté la mouillabilité. (Ujah et al., 2018), T.Car et al ont étudié des couches minces des trois systèmes binaires Al-MT (Nb, Ta, Mo), synthétisés par magnétron codeposition sputtering. Pour les trois combinaisons binaires, l'influence de l'élément le plus dur sur la microdureté était dominante et la dureté diminue lentement avec l'augmentation de la teneur en Aluminium.

III.5 Mesures électrochimiques

III.5.1 Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps en circuit ouvert (OCP) pour les alliages Al-Nb à l'état brut et traité

Les polarisations en circuit ouvert (OCP) obtenues à partir d'Al-Nb brut et traité thermiquement sont donnés sur les figures III.7.a et III.7.b. Après une immersion de 24 heures dans une solution de 3,5% en poids de NaCl, le potentiel est stabilisé en peu de temps, cela peut être attribué à la formation d'une couche résistive sur les surfaces exposées qui indiquent la passivation de l'électrode de travail, la valeur du potentiel a été progressivement augmentée avec augmentation du contenu en Nb. Les potentiels de Al-Nb tel que coulé après 24 heures d'exposition étaient de -0,880, -0.825 et -0.725 V pour les alliages Al-30wt.%Nb brut, Al-40wt.%Nb brut et Al-50wt.%Nb brut respectivement, d'autre part les potentiels d'Al-Nb traités thermiquement sont respectivement d'environ -0.78, -0.76 et -0.72 V pour les alliages Al-30wt.%Nb traités thermiquement, Al-40wt.%Nb traités thermiquement et Al-50wt.%Nb.

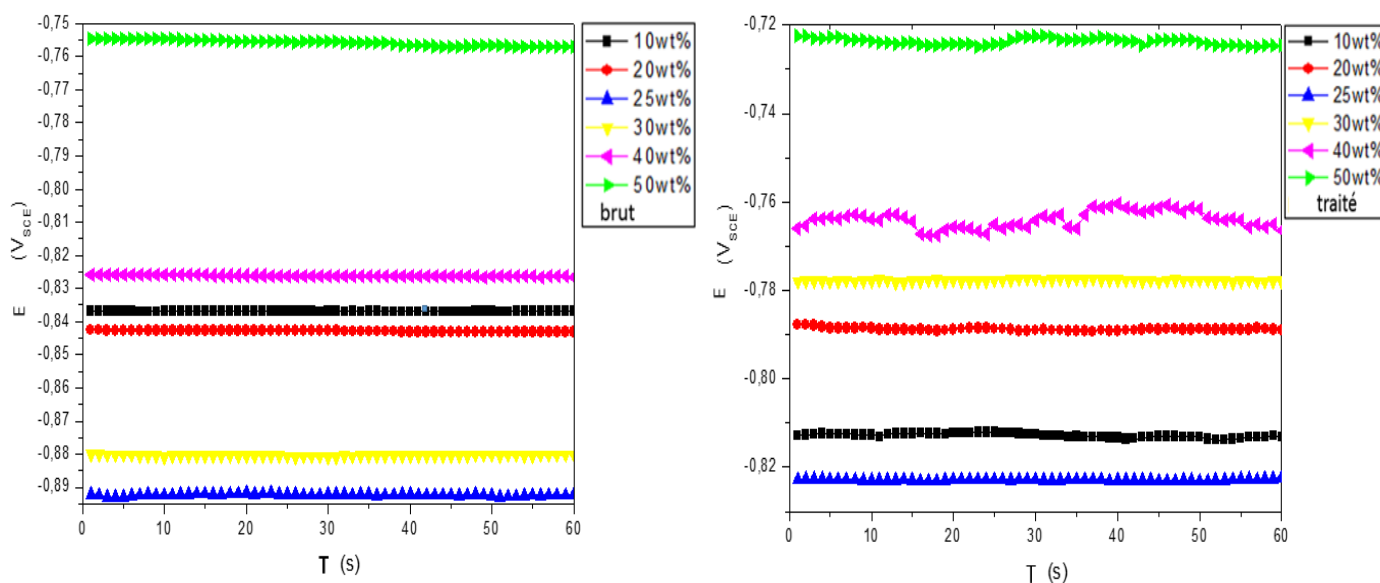


Figure III. 7 Suivi du potentiel libre dans un milieu salin de 3.5%NaCl.

III.5.2 Tracés des courbes de polarisation potentiodynamique des alliages du système (Al-Nb)

Les superpositions des courbes de polarisation des alliages Al-Xwt.%Nb à l'état brut et traité thermiquement à 500°C pendant 24 heures de temps d'immersion avec différents pourcentages de Nb sont montrées dans les figures III.8.a et III.8.b respectivement, dans le but d'étudier l'effet de la teneur en Niobium. Ces courbes ont été obtenues dans un système électrochimique à trois électrodes avec un électrolyte à 3,5% de NaCl. Les courbes de polarisation ont été utilisées pour déterminer graphiquement les valeurs du potentiel de corrosion, E_{corr} , le courant de corrosion, i_{corr} , le courant cathodique, β_c et le courant anodique β_a . Les courbes de polarisation ont été enregistrées avec un balayage de -250 mV à 250 mV et une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

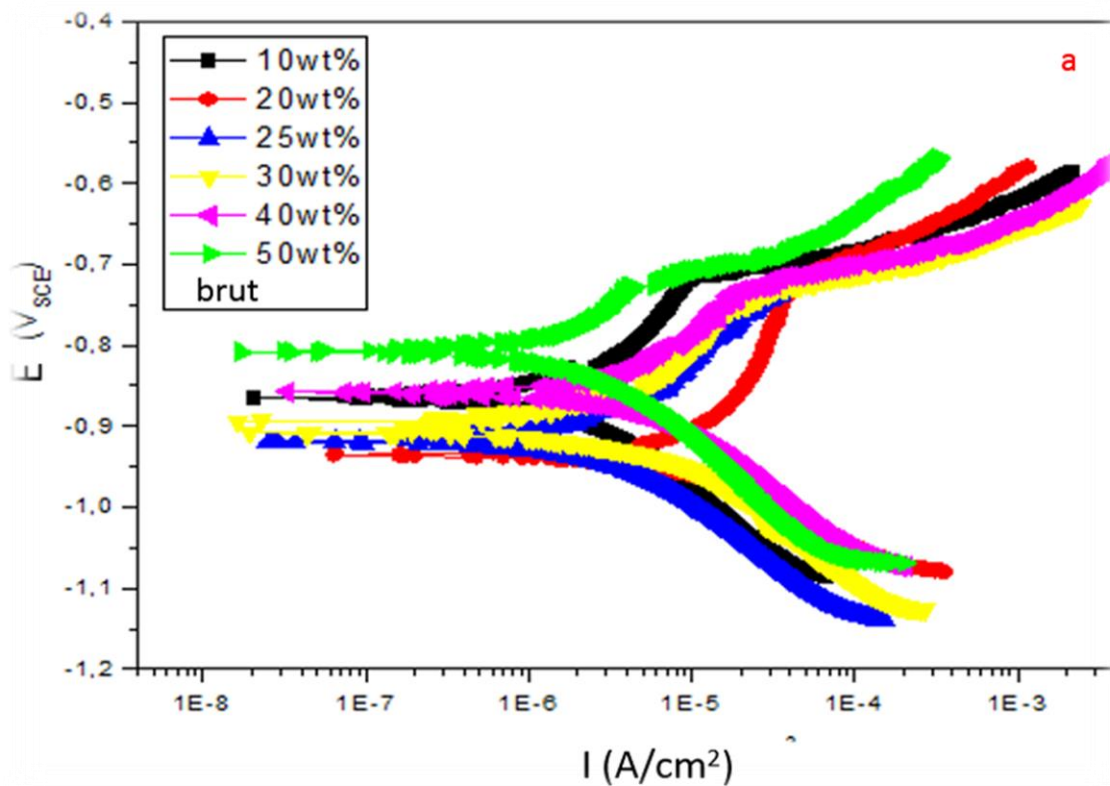


Figure III. 8.a Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Al – Nb à l'état brut dans un milieu NaCl à 3,5% en poids à température ambiante.

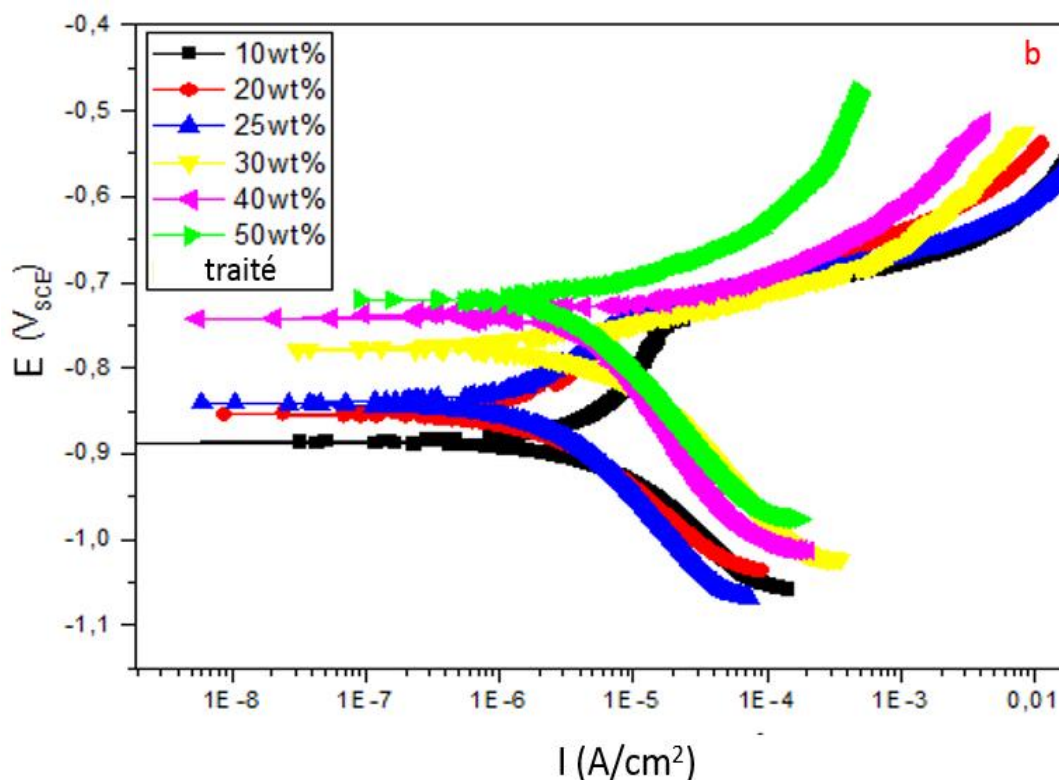


Figure III.8.b. Courbes de polarisation potentiodynamique d'alliages Al – Nb traités thermiquement (1h-500 °C) dans un milieu NaCl 3,5% en poids à température ambiante.

Comme on peut le voir, il existe un comportement à la corrosion différent des alliages brute et traités thermiquement, les valeurs ajustées de β_c , β_a , le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}) du système Al-Nb ont été obtenues à partir des courbes de polarisation par méthode d'extrapolation des courbes de Tafel et répertoriées dans les tableau III.7.a et III.7.b.

La résistance de polarisation R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) a été déterminée en utilisant la relation de Stern et Geary (Khun et Liu, 2009) (Benzarouk et al., 2012) (Enos, 1997.).

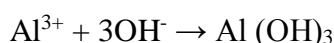
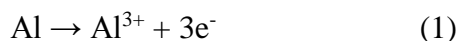
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.31 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}$$

Où β_a et β_c sont respectivement des pentes de tafel anodique et cathodique, I_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) est une densité de courant. La vitesse de corrosion V_c (mm / an) a été calculé en utilisant l'équation de Faraday (Wong et al., 2006).

$$V_c = K \cdot \frac{I_{\text{corr}} \cdot EW}{d}$$

Où K est un facteur de conversion ($3.27 \cdot 10^{-3} \text{mm} \cdot \text{g} / \mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{an}$), I_{corr} la densité du courant de corrosion en ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$), EW le poids équivalent de l'alliage et d est la densité de l'alliage (g / cm^3).

Ces réactions peuvent se produire dans un processus électrochimique anodique et cathodique, deux réactions se produisent dans les sites anodiques représentés par l'équation dans la réaction ci-dessous (1) (Song et Liu, 2013):



La réaction cathodique en solution neutre de (NaCl) donnée par la réduction de l'oxygène est représenté dans l'équation (2) (Wen et al., 2017):



Les résultats ont indiqué que le potentiel de piqûres des alliages augmente avec l'augmentation de la teneur en Nb de l'ordre de 30wt.% brut < 40wt.% brut < 50wt.% brut, de sorte que le potentiel de piqûre de l'alliage 50wt.% brut est plus noble que celui de l'alliage 40wt.% brut et de l'alliage 30wt.% brut respectivement (figure III.9). L'élimination de l'atome d'Aluminium correspond à l'initiation de la piqûre (Osório et al., 2005) (Wen et al., 2017), de ce point de vue, les piqûres se produisent plus rapidement que dans l'échantillon 30wt.% brut car il contient la plus forte proportion d'Aluminium. Le résultat est confirmé par la valeur de la vitesse de corrosion qui augmente avec l'augmentation de la teneur en Al dans la séquence 50wt.% brut < 40wt.% brut < 30wt.% brut figure III.10. Ce résultat est attribué essentiellement à la différence de microstructure. L'alliage 50wt.% brut a un R_p élevé avec une valeur égale à $14,63 \text{ (k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$, puis celle de l'alliage 30wt.% brut et de l'alliage 40wt.% brut avec des valeurs de $8,67 \text{ (k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ et $9,93 \text{ (k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ respectivement. en raison de la faible densité de courant de corrosion, par conséquent les échantillons 30wt.% brut et 40wt.% brut ont des valeurs de vitesse de corrosion (V_c) élevées de $45,60 \times 10^{-3} \text{ (mm}\cdot\text{y}^{-1})$ et $38,10 \times 10^{-3} \text{ (mm}\cdot\text{y}^{-1})$ respectivement, alors que celui de l'échantillon 50wt.% brut est de $29 \times 10^{-3} \text{ (mm}\cdot\text{y}^{-1})$.

D'autre part, l'effet du traitement thermique pendant 1 heure à 500°C a été étudié et montré sur la figure III.8.b, ce qui conduit à une augmentation du potentiel vers la valeur noble avec $-0,775\text{V}$ pour l'alliage 30wt.% traité thermiquement, $-0,743\text{V}$ pour l'alliage 40wt.% traité thermiquement et $-0,724\text{V}$ pour l'alliage 50wt.% traité thermiquement.

Chapitre III : Résultats & discussions du système binaire

Tableau III. 7.a Paramètres électrochimiques de Al-Nb à l'état brut avec différente teneur en Nb
Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.

Alliage	E (V _{SCE})	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _c (V _{SCE})	β _a (V _{SCE})	R _p (kΩ.cm ²)	V _C x10 ⁻³ (mmy ⁻¹)
Aluminum Pure	-0.713	00.40	0.216	0.017	18.06	4.36
10wt.% brut	-0.867	02.94	0.187	0.270	16.31	31.6
20wt.% brut	-0.938	17.23	0.133	0.565	2.719	181.4
25wt.% brut	-0.917	04.53	0.172	0.264	10.021	47.1
30wt.% brut	-0.897	04.44	0.142	0.234	08.67	45.6
40wt.% brut	-0.859	03.82	0.101	0.177	09.93	38.1
50wt.% brut	-0.805	03.09	0.198	0.218	14.63	29

Tableau III.7.b Paramètres électrochimiques de Al-Nb traité thermiquement (1h-500 °C) avec
différente teneur en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.

Alliage	E (V _{SCE})	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _c (V _{SCE})	β _a (V _{SCE})	R _p (kΩ.cm ²)	V _C x10 ⁻³ (mmy ⁻¹)
10wt.% traité	-0.887	6.73	0.152	0.333	06.75	72.3
20wt.% traité	-0.849	2.21	0.137	0.188	15.60	23.3
25wt.% traité	-0.837	2.41	0.161	0.128	12.86	25.1
30wt.% traité	-0.775	6.27	0.169	0.051	02.73	64.4
40wt.% traité	-0.743	5.00	0.239	0.044	03.25	49.9
50wt.% traité	-0.724	4.41	0.198	0.065	04.83	42.8

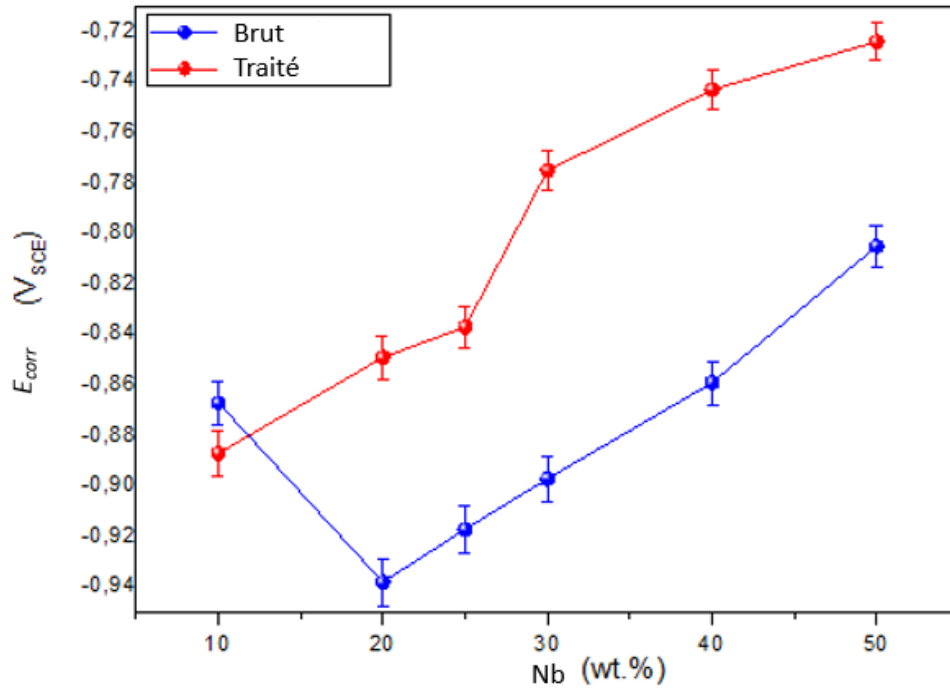


Figure III. 9 Variation du potentiel en fonction de la teneur en Nb (à l'état brut et traité thermiquement (1h-500 °C)).

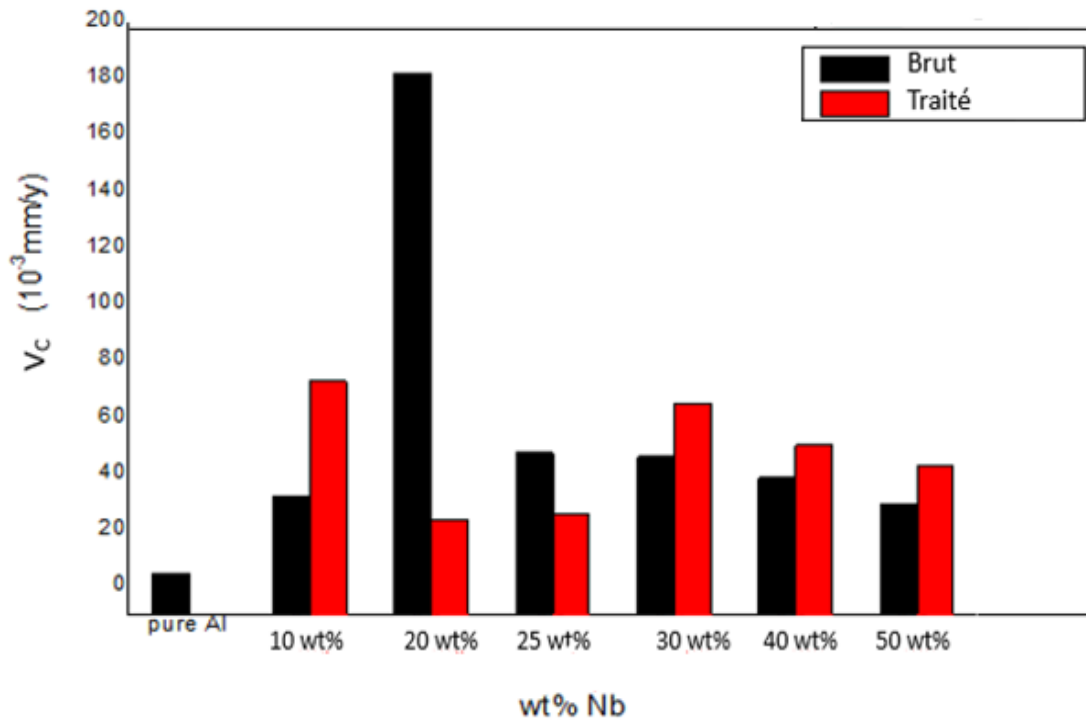


Figure III. 10 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en Nb (à l'état brut et traité thermiquement (1h-500 °C)).

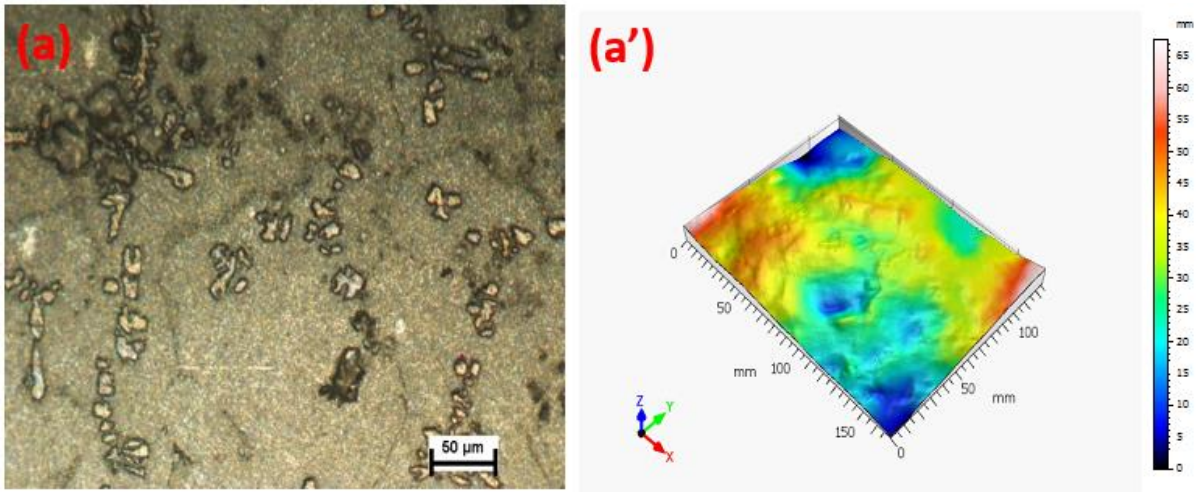
Le type de corrosion de l'Aluminium dans l'eau de mer est la corrosion par piqûres (Gupta et al., 2017), qui se produit à la surface du métal, l'ion chlorure Cl^- interagit avec la région proche de l'électrode de travail (échantillon) et provoque la décomposition de la matrice d'Aluminium (Gupta et al., 2017).

La surface de l'échantillon avant et après l'épreuve de corrosion a été observée par une microscopie optique (Nikon ECLIPS LV150N) figure II.11.

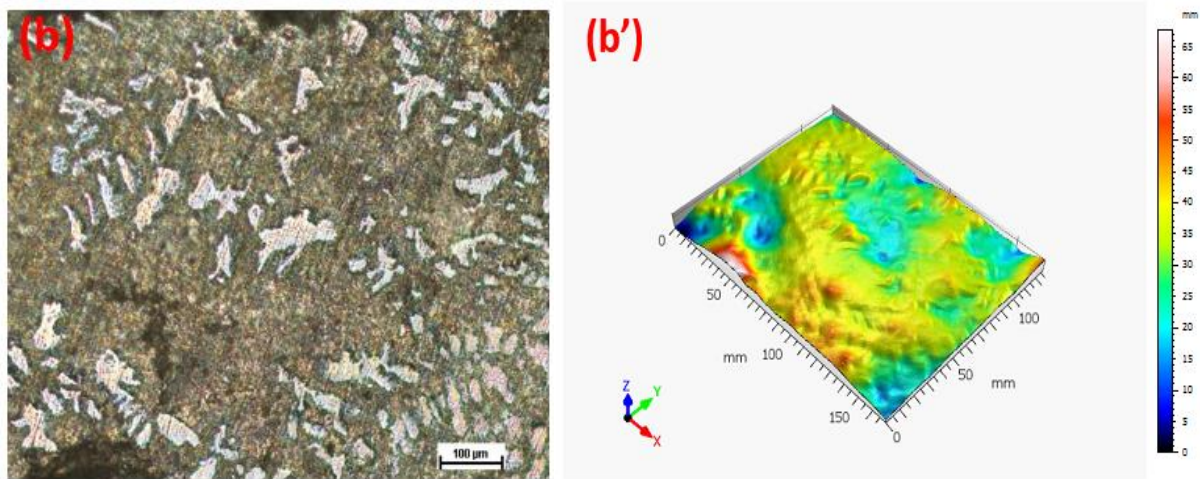
La morphologie des grains des alliages a été étudiée par observation au microscope optique après attaque de la surface avec le réactif de Keller, elle montre que la microstructure est biphasée : La solution solide d'Aluminium de structure CFC et le composé intermétallique Al_3Nb qui est un de structure de structure tetragonale sous forme des dendrites primaire apparait dispersé dans la matrice d'Aluminium.

Les microstructures typiques des micrographies de microscopie optique figure III.11. a-l associées à des images de morphologie de surface 3D figure III.11. a'-l', montrent clairement que certains alliages, en particulier les alliages 10wt.%, 40wt.% et 50wt.% brut figure III.11. b-l et III.11. b'-l', après essai de corrosion, se comportent mieux qu'avant la corrosion contrairement à l'alliage 20wt.% et à l'alliage 25wt.% figure III.11 d-f et III.11. d'-f'. Ceci est basé sur les actions autonomes des inhibiteurs de corrosion sur le site de l'endommagement (Qian et al., 2017) et peut cependant conduire à un comportement d'auto-guérison. Différents comportements peuvent être à l'origine du type de corrosion en fonction de la teneur en Niobium de l'alliage, donc de la fraction volumique et de la morphologie de la phase Al_3Nb ou de la microstructure (Song et Liu, 2013) (Kong et al., 2018). Cela peut aller de la corrosion par piqûres comme dans le cas de l'alliage 10wt.%, la piqûre initie au niveau de défauts sur la surface de l'Aluminium, comme au niveau des particules de deuxième phase, corrosion caverneuse alliage 20wt.%Nb ou corrosion intergranulaire alliage 50wt.%Nb qui est causé par le potentiel.

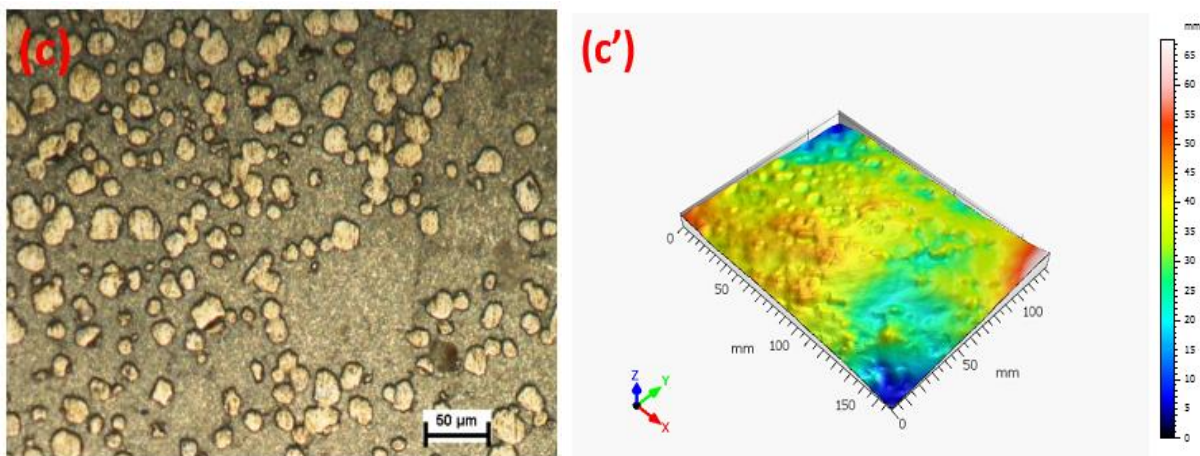
Les différences entre la région de joint de grain formée exclusivement par l'Aluminium α et les joints de grains adjacents ou la phase Al_3Nb figure III.11. k-l. D'autre part, la présence de la phase intermétallique Al_3Nb en grande quantité peut également être responsable d'un couplage galvanique entre la matrice et les particules de seconde phase (Kong et al., 2020). Les composants actifs de l'alliage de matrice et les phases intermétalliques peuvent se corroder sélectivement.



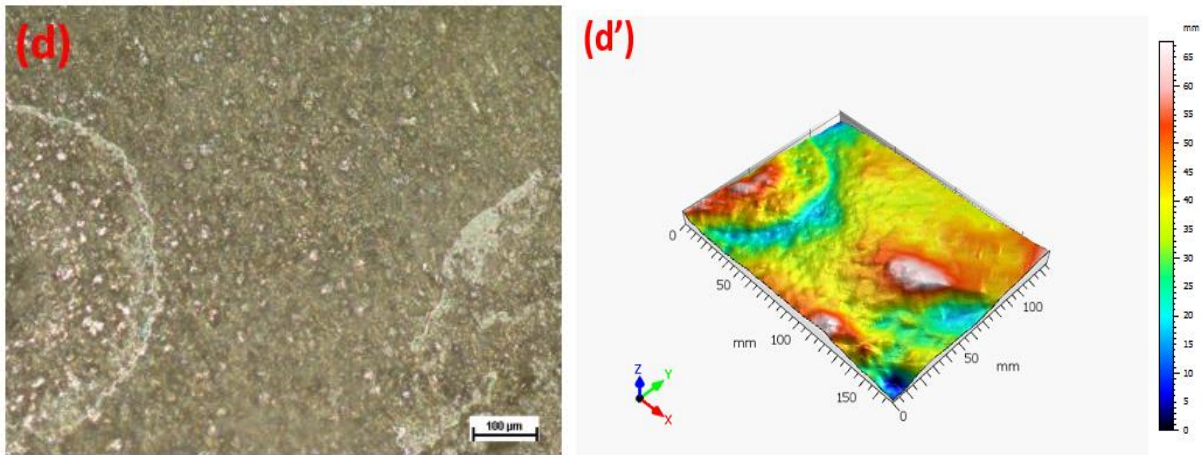
(a)-(a') 10wt.% avant corrosion



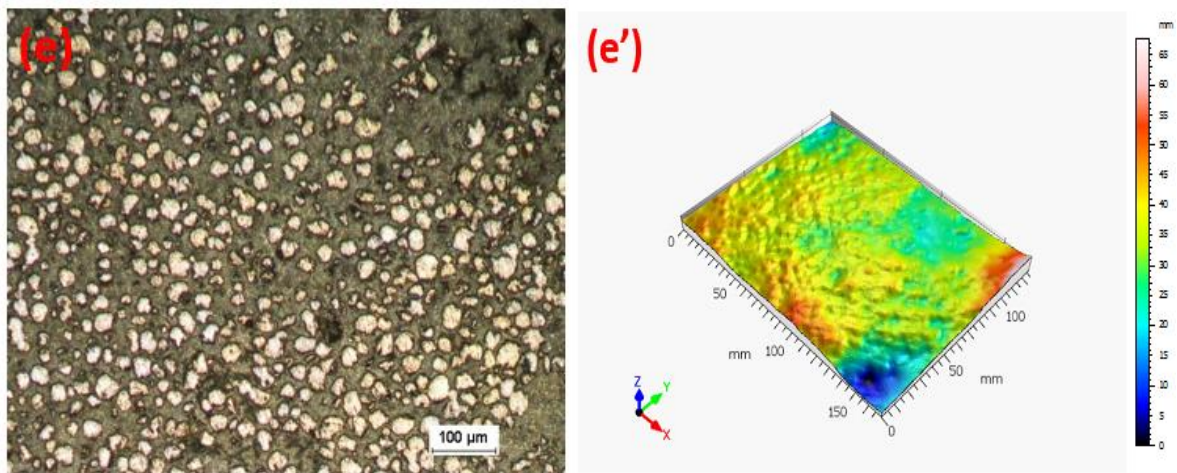
(b)-(b') 10wt.% après corrosion.



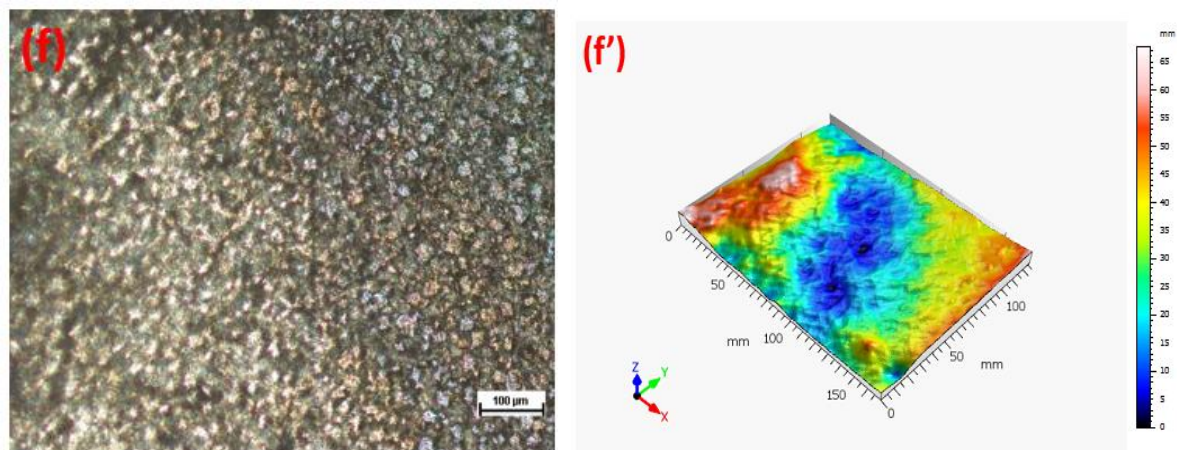
(c)-(c') 20wt.% avant corrosion.



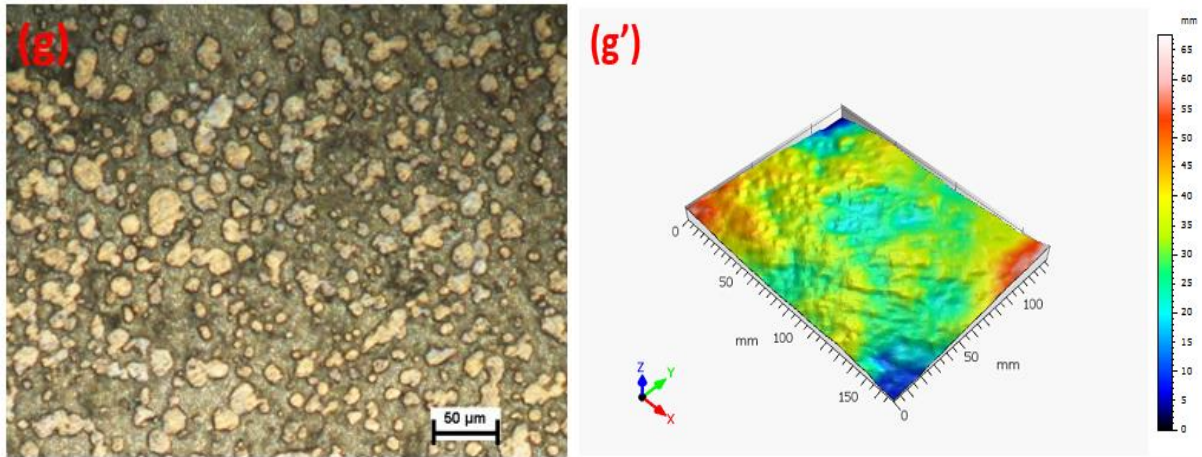
(d)-(d') 20wt.% après corrosion.



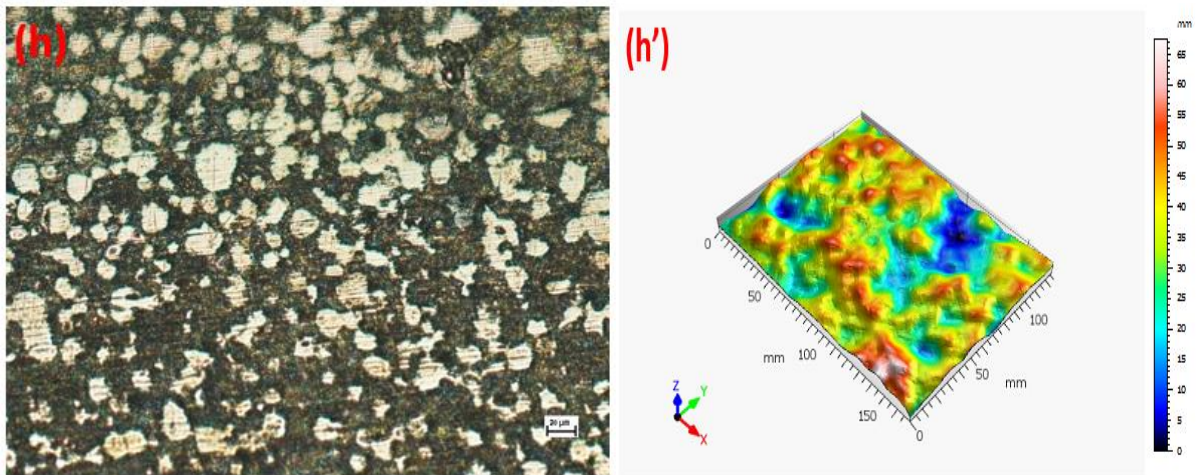
(e)-(e') 25wt.% avant corrosion.



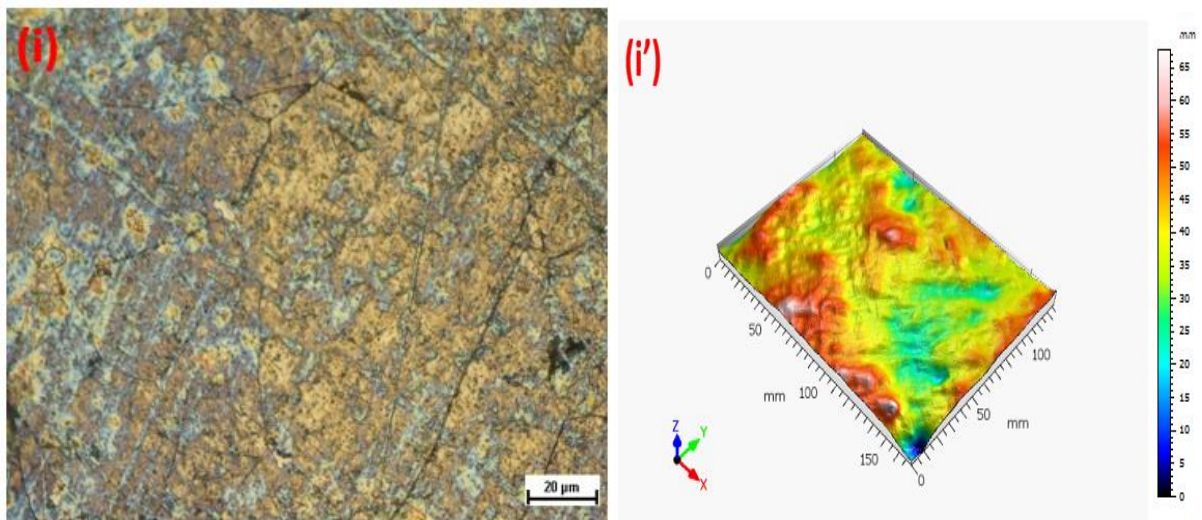
(f)-(f') 25wt.% après corrosion.



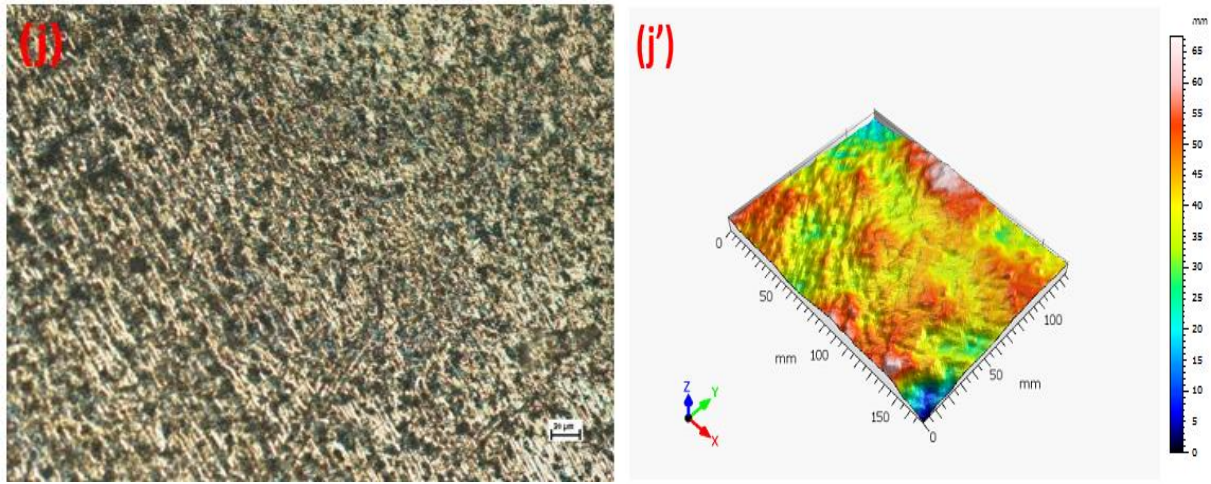
(g)-(g') 30wt.% avant corrosion.



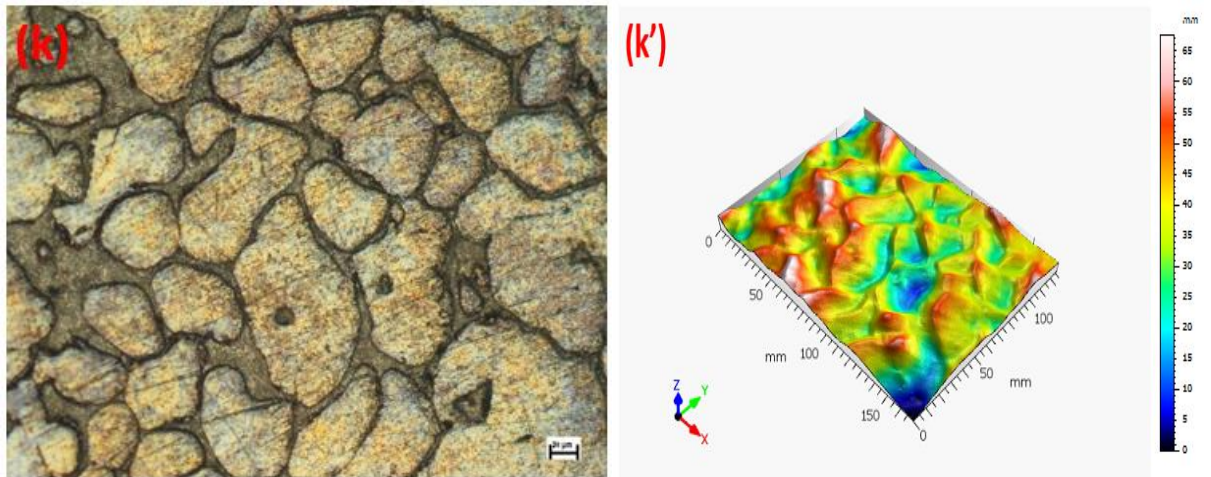
(h)-(h') 30wt.% après corrosion



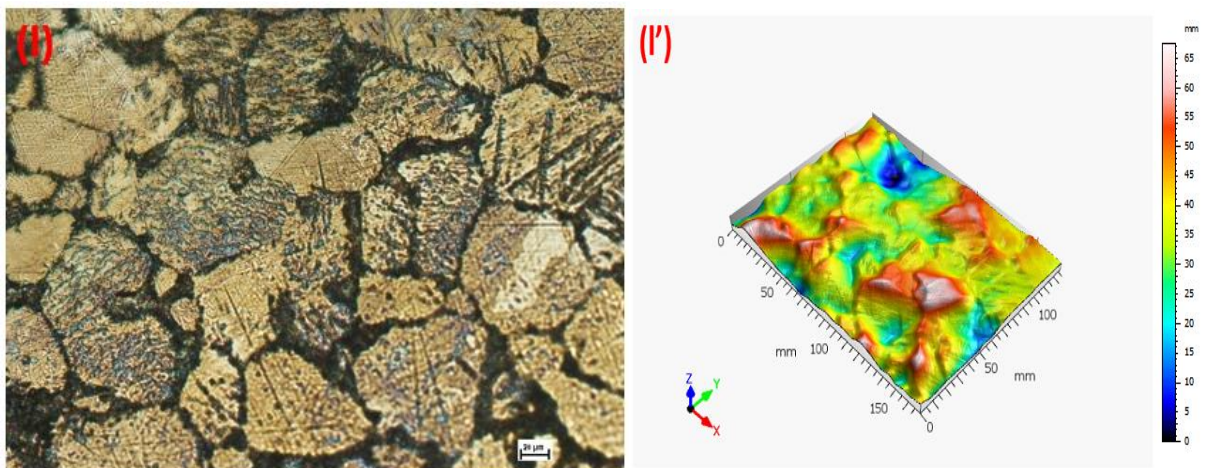
(i)-(i') 40wt.% avant corrosion.



(j)-(j') 40wt.% après corrosion.



(k)-(k') 50wt.% avant corrosion



(l)-(l') 50wt.% après corrosion

Figure III. 11 Image topographique de la microstructure 3D de l'alliage à l'état brut avant et après un test électrochimique. (Logiciel de topographie 3D : MountainMap premium software 7.2.)

III.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été accomplies dans la bande de fréquences de 0.1 Hz à 100 kHz et une amplitude égale à 10 (mV_{RMS}). La figure III.12.a et b montre des graphiques de Nyquist d'alliages Al-Xwt.%Nb bruts et traités thermiquement qui sont évalués à 3,5 wt.% NaCl à température ambiante. Le diagramme d'arcs en demi-cercle est généralement considéré comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface non homogène (Shi et al., 2017) (Dalip Singh et al., 2019).

Le comportement en demi-cercle peut être compris en supposant le circuit électrique équivalent (CEE) pour l'interface entre les matériaux électroniques (électrode) et ioniques (électrolyte). Les données EIS sont ajustées par EC-Lab® V10.37, et un modèle de circuit équivalent complexe d'échantillons avec une teneur différente en Nb à l'état brut est présenté dans la figure III.13. Il se compose d'une résistance (R_s), en série avec l'impédance (Z_{CPE1}) qui est parallèle t avec (R_1) et (Z_{CPE2}) qui sont également en parallèle avec (R_2), dans laquelle R_s est la résistance ohmique de l'électrolyte entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE), en plus Z_{CPE1} correspond à la capacité de la couche d'oxyde et R_1 est la résistance de polarisation de la couche passive. Un autre facteur à considérer est l'élément à phase constante Z_{CPE2} en raison d'une capacité à double couche et R_2 est la résistance de transfert de charge. $Z_{CPE} = 1 / (Q (i\omega)^n)$ $i = (-1)^{1/2}$, ω est la fréquence angulaire, $\omega = 2\pi f$ et f est la fréquence, $n = 0$ correspond à une résistance pure, $n = 1$ a condensateur pur et $n = 0,5$ à une impédance de type Warburg (A. Toloei et al 2013). Le changement de la valeur n été lié à la porosité et à la rugosité (Chen et Jepson, 1999). Le diamètre du demi-cercle de Nyquist correspond à la résistance à la corrosion. Il est important de noter que l'arc en demi-cercle le plus élevé correspond au meilleur comportement de corrosion électrochimique. Les valeurs plus élevées de R_{ct} indiquent la formation d'une couche d'oxyde stable sur la surface qui offre une augmentation significative de la résistance à la corrosion de l'alliage. Les graphiques de Nyquist ont révélé que deux processus dominants pouvaient être imaginés se produisant en parallèle 1 comportement capacitif de séparation de charge à l'interface et 2 comportement résistif du processus de transfert d'électrons. La combinaison de ces deux processus entraîne une réponse capacitive en demi-cercle sur le graphique de Nyquist pour l'alliage 10wt.%Nb et l'alliage 50wt.%Nb bruts. La figure III.12.a montré un bon comportement de type arc sur la plage de fréquences examinées et le diamètre de l'arc est plus grand que celui des autres échantillons et est associé à une vitesse de corrosion plus faible (Prakashiah et al., 2018) (Arthanari et al., 2019), après traitement thermique, ce sont des alliages 25wt.%Nb et 50wt.%Nb qui présentent

le plus grand diamètre d'arc figure III.12.b. Différents paramètres d'impédance ont été obtenus après l'ajustement et sont répertoriés dans les tableaux III.8.a et III.8.b.

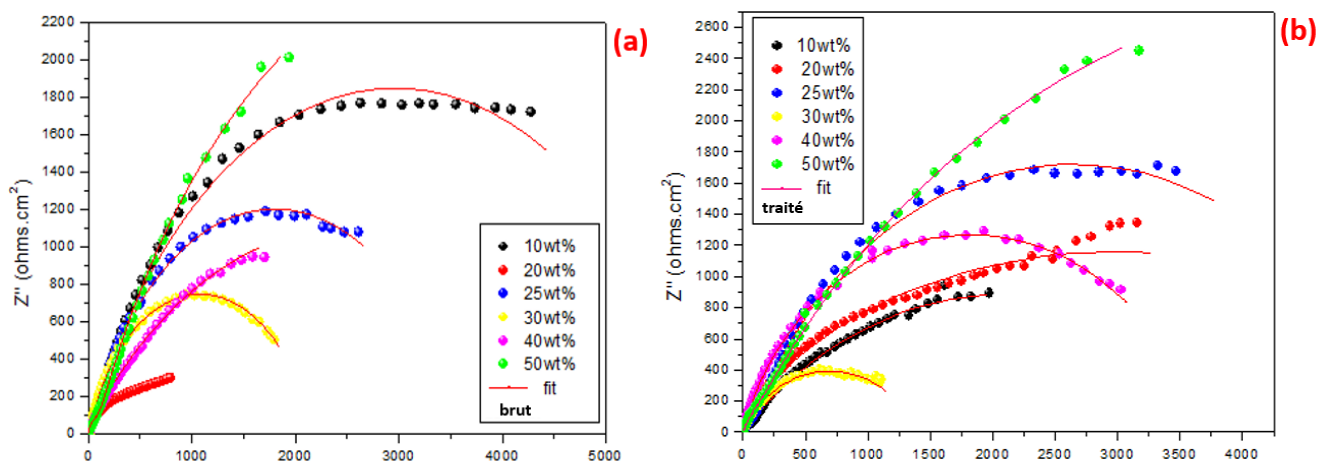


Figure III. 12 Diagrammes EIS expérimentaux d'Al – Nb à l'état brut a) et d'alliages traités thermiquement (1h-500 °C) b) en milieu à 3,5% en poids de NaCl à température ambiante.

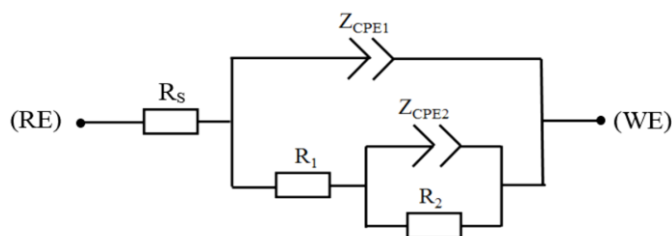


Figure III. 13 Circuit électrochimique équivalent d'alliages Al – Nb en milieu 3,5% poids NaCl à température ambiante.

Tableau III. 8 .a Paramètres d'impédance électrochimique d'Al-Nb tel que coulé avec une teneur différente en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.

Alliage	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	F ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	n_1	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	F ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)
10wt.% brut	7.982	23.51	0.74	14.71	104.5	0.69	5958
20wt.% brut	5.203	92.91	0.84	02.46	1146	0.24	6703
25wt.% brut	5.16	52	0.86	45.64	147.2	0.71	3564
30wt/% brut	4.531	18.42	0.99	08.57	184.5	0.73	2 171
40wt.% brut	4.973	23.43	0.94	10.05	396.9	0.53	4 279
50wt.% brut	3.208	36.34	0.99	123.1	404.2	0.72	8 078

Chapitre III : Résultats & discussions du système binaire

Tableau III.8.b. Paramètres d'impédance électrochimique de l'Al-Nb traité thermiquement (1h-500 °C) avec une solution de NaCl à 3,5% de teneur différente en Nb à température ambiante.

Alliage	R₁ ($\Omega \text{ cm}^2$)	F ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	n₁	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	F ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	n₂	R₂ ($\Omega.\text{cm}^2$)
10wt.% traité	5.70	69.94	0.66	29.55	285.9	0.46	4275
20wt.% traité	05.92	15.69	0.87	22.00	177.7	0.40	6452
25wt.% traité	05.15	27.30	0.83	97.10	117.5	0.72	5135
30wt.% traité	04.25	39.98	0,89	06.601	281.7	0.58	1 423
40wt.% traité	4.738	20.13	0.99	15.35	110	0.70	3 670
50wt.% traité	4.857	53.99	0.87	216.1	225	0.60	10 324

Le graphe de Bode obtenu à partir des données EIS a été examiné pour observer les changements sur la surface de l'échantillon pendant l'expérience EIS. On voit sur la figure III.14.a-1 que la valeur d'impédance de l'alliage 10wt.% brut est la plus élevée sur toute la gamme de fréquences tandis que l'alliage 50wt.% présente l'impédance la plus basse à la fois en moyenne et en haute fréquence; sinon, sur la figure III.14.a-2 pour les alliages traités thermiquement, les 50wt.%Nb, 40wt.%Nb et 25wt.%Nb ont la valeur d'impédance la plus élevée dans la plage de fréquences basses et hautes. L'alliage 20wt.% à la valeur la plus élevée dans la gamme de fréquences moyennes. Deux constantes de temps sont détectées à partir des graphiques de phase de Bode, comme le montre la figure III.14.b-1-2 qui représente un comportement hautement capacitif, typique des matériaux passifs (Arthanari et al., 2019). L'une des constantes se situait dans la gamme des basses fréquences et l'autre était dans la gamme de fréquences moyennes. La surface hétérogène provoquée par les défauts et / ou la ségrégation des éléments conduit à deux constantes de temps (Seikh et al., 2016) (Morquecho et al., 2012). Le comportement capacitif est indiqué à partir des basses fréquences par des angles de phase approchant 60° pour les alliages 50wt.%Nb brut et 40wt.%Nb traités thermiquement. Dans la gamme de fréquences moyennes, l'angle de phase le plus élevé proche de 60° à des fréquences intermédiaires élevées a été observé dans l'alliage 50wt.%Nb (Liyana et al., 2017). Le premier pic de la fréquence moyenne correspond à la formation de la couche d'oxyde superficielle. Le deuxième pic qui n'est pas clair à la fréquence d'environ 159 (mHz) s'explique par l'apparition de produits de corrosion (Dalip Singh et al., 2019).

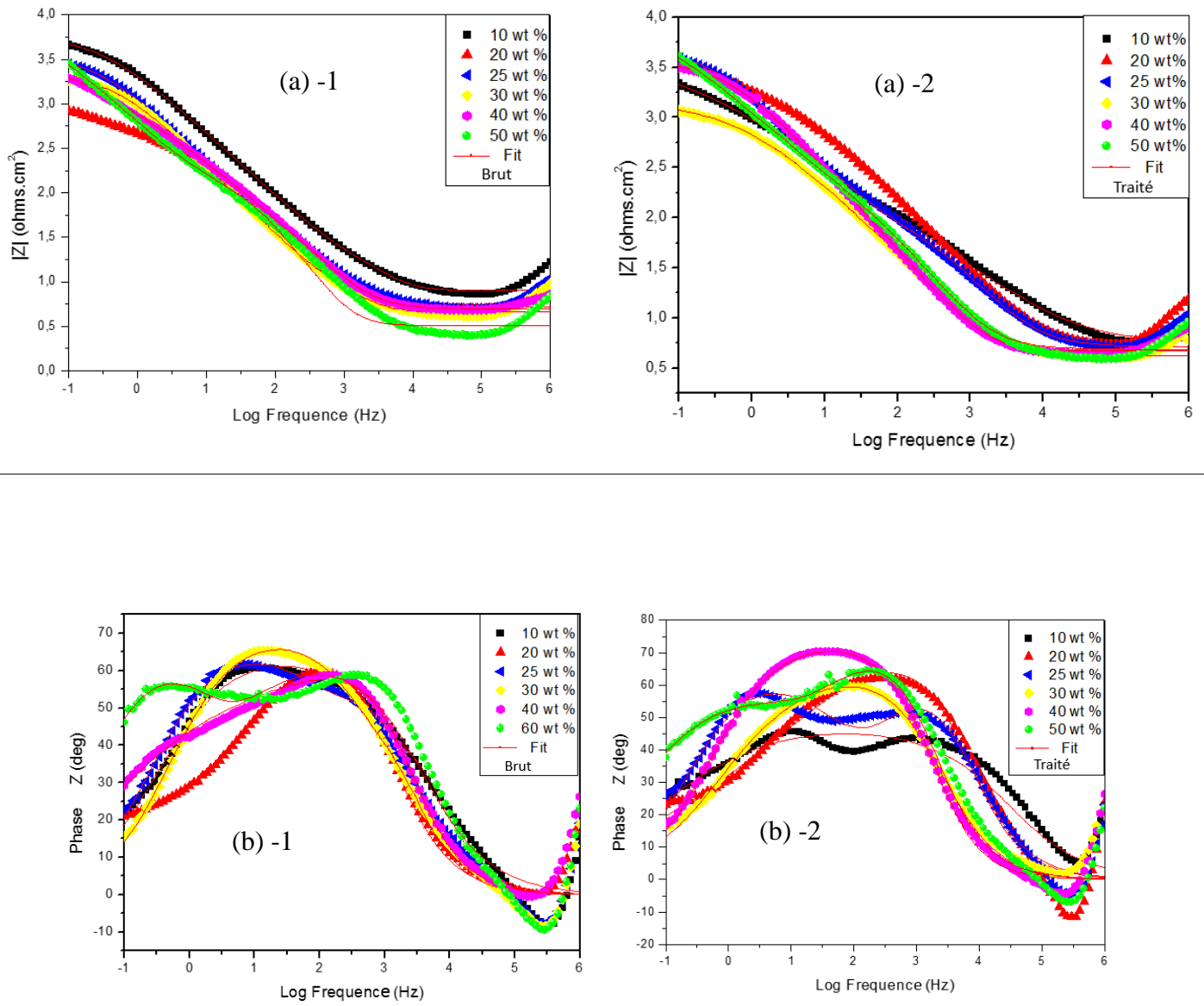


Figure III. 14 Diagrammes EIS expérimentaux d'alliages Al – Nb à l'état brut et traité thermiquement (a) -1, (a) -2 graphiques de Bode (b) -1, (b) -2 graphiques de phase de Bode.

Références bibliographiques

- A. Toloei, V. Stoilov, D. Northwood. Proceedings of the ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE 2013 November 13–21, 2013, San Diego, California, USA.
- Almeida, A., Petrov, P., Nogueira, I., Vilar, R., 2001. Structure and properties of Al–Nb alloys produced by laser surface alloying. *Materials Science and Engineering: A* 303, 273–280. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01838-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01838-4)
- Arthanari, S., Jang, J.C., Shin, K.S., 2019. Corrosion performance of high pressure die-cast Al–Si–Mg–Zn alloys in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds* 783, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.313>
- Benzarouk, H., Drici, A., Mekhnache, M., Amara, A., Guerioune, M., Bernède, J.C., Bendjffal, H., 2012. Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP). *Superlattices and Microstructures* 52, 594–604. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.06.007>
- Car, T., Radić, N., Panjan, P., Čekada, M., Tonejc, A., 2009. Correlation between hardness and stress in Al–(Nb, Mo, Ta) thin films. *Thin Solid Films* 517, 4605–4609. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.172>
- Car, T., Radić, N., Panjan, P., Tonejc, A., 2011. Mehanička svojstva Al- (Nb, Mo, Ta, W) tankih filmova 6.
- Chen, Y., Jepson, W.P., 1999. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. *Electrochimica Acta* 12.
- Dalip Singh, Veena Dhayal, Dinesh Chandra Agarwal, 2019. Corrosion Performance of Nano-Alumina Coatings over Anodized Aluminum Alloy by Dip Coating Method. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 55, 436–442. <https://doi.org/10.3103/S1068375519040148>
- De Lazzari, C.P., Simões, D.G., Capocchi, J.D.T., 2007. Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing. *Materials Research* 10, 215–218. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000200020>
- Donelan, P., 2000. Modelling microstructural and mechanical properties of ferritic ductile cast iron. *Materials Science and Technology* 16, 261–269. <https://doi.org/10.1179/026708300101507811>
- Enos, D.G., 1997. The Potentiodynamic Polarization Scan 19.
- Fekrache, A., Debili, M.Y., Lallouche, S., 2014. Structural characterization of a bulk and nanostructured Al–Fe system. *Materiali in tehnologije* 7.
- George E. Totten, D. Scott MacKenzie .Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing.
- Gupta, R.K., Murty, B.S., Birbilis, N., 2017. Corrosion Behaviour of High-Energy Ball Milled Nanocrystalline Al Alloys, in: *An Overview of High-Energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys*. Springer International Publishing, Cham, pp. 71–94. https://doi.org/10.1007/978-3-319-57031-0_6
- He, C., Stein, F., Palm, M., 2015. Thermodynamic description of the systems Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb. *Journal of Alloys and Compounds* 637, 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.182>

- Jorda, J.L., Flükiger, R., Muller, J., 1980. A New metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. *Journal of the Less Common Metals* 75, 227–239. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90120-4)
- Kaufman, J.G., Rooy, E.L., 2004. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. ASM International, Materials Park, OH.
- Kharitonov, D.S., Örnek, C., Claesson, P.M., Sommertune, J., Zharskii, I.M., Kurilo, I.I., Pan, J., 2018. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates: Microstructure Characterization and Corrosion Analysis. *Journal of The Electrochemical Society* 165, C116–C126. <https://doi.org/10.1149/2.0341803jes>
- Khun, N.W., Liu, E., 2009. Effect of substrate temperature on corrosion performance of nitrogen doped amorphous carbon thin films in NaCl solution. *Thin Solid Films* 517, 4762–4766. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.030>
- Kong, D., Dong, C., Ni, X., Zhang, L., Luo, H., Li, R., Wang, L., Man, C., Li, X., 2020. The passivity of selective laser melted 316L stainless steel. *Applied Surface Science* 504, 144495. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144495>
- Kong, D., Dong, C., Zheng, Z., Mao, F., Xu, A., Ni, X., Man, C., Yao, J., Xiao, K., Li, X., 2018. Surface monitoring for pitting evolution into uniform corrosion on Cu-Ni-Zn ternary alloy in alkaline chloride solution: ex-situ LCM and in-situ SECM. *Applied Surface Science* 440, 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.116>
- Liyana, N.K., Fazal, M.A., Haseeb, A.S.M.A., 2017. Polarization and EIS studies to evaluate the effect of aluminum concentration on the corrosion behavior of SAC105 solder alloy. *Materials Science-Poland* 35, 694–701. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0097>
- Morquecho, C.P.C., Meléndez, C.L., Flores-Zamora, M.I., Bautista-Margulis, R.G., Ponce, E., Calderón, F.A., Tiburcio, C.G., Martínez-Villafañe, A., 2012. Electrochemical Impedance Spectroscopy Behavior of Nanometric Al-Cr and Cr-Al Coatings by Magnetron Sputtering. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 9.
- Mostaan, H., Karimzadeh, F., Abbasi, M.H., 2012. Thermodynamic analysis of nanocrystalline and amorphous phase formation in Nb–Al system during mechanical alloying. *Powder Metallurgy* 55, 142–147. <https://doi.org/10.1179/1743290111Y.0000000018>
- Okamoto, H., 2014. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Nd, Ag-Zr, Al-Nb, B-Re, B-Si, In-Pt, Ir-Y, Na-Si, Na-Zn, Nb-P, Nd-Pt, and Th-Zr. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35, 636–648. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0324-8>
- Osório, W.R., Freire, C.M., Garcia, A., 2005. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 397, 179–191. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.035>
- Osório, W.R., Santos, C.A., Quaresma, J.M.V., Garcia, A., 2003. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn–Al castings. *Journal of Materials Processing Technology* 143–144, 703–709. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00355-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00355-8)
- Prach, O., Trudonoshyn, O., Puchnin, M., 2017. Effect of chemical composition on mechanical properties of Al-Mg-Si-Mn based alloys. *Materials Engineering* 10.
- Prakashaiah, B.G., Vinaya Kumara, D., Anup Pandith, A., Nityananda Shetty, A., Amitha Rani, B.E., 2018. Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives. *Corrosion Science* 136, 326–338. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.021>

Qian, H., Xu, D., Du, C., Zhang, D., Li, X., Huang, L., Deng, L., Tu, Y., Mol, J.M.C., Terryn, H.A., 2017. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties. *J. Mater. Chem. A* 5, 2355–2364. <https://doi.org/10.1039/C6TA10903A>

Quaresma, J.M.V., Santos, C.A., Garcia, A., 2000. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 31, 3167–3178. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0096-0>

Seikh, A., Baig, M., Ammar, H., Alam, M., 2016. The Influence of Transition Metals Addition on the Corrosion Resistance of Nanocrystalline Al Alloys Produced by Mechanical Alloying. *Metals* 6, 140. <https://doi.org/10.3390/met6060140>

Shi, Y., Yang, B., Xie, X., Brechtel, J., Dahmen, K.A., Liaw, P.K., 2017. Corrosion of Al CoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior. *Corrosion Science* 119, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.019>

Silva, A.A.A.P. da, Coelho, G.C., Nunes, C.A., Fiorani, J.M., David, N., Vilasi, M., 2019. Nb-Al Binary System: Reevaluation of the Solubility Limits of the (Nb), Nb₃Al, Nb₂Al and NbAl₃ Phases at High Temperatures. *Materials Research* 22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0305>

Sina, H., Iyengar, S., 2015. Studies on the formation of aluminides in heated Nb–Al powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds* 628, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.151>

Song, G.-L., Liu, M., 2013. Corrosion and electrochemical evaluation of an Al–Si–Cu aluminum alloy in ethanol solutions. *Corrosion Science* 72, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.009>

Souilah, Y., Boutouta, A., Boukhessaim, S., Bedboudi, H., Bourbia, A., Draissia, M., 2013. Correlation of hardness and corrosion characteristics with crystalline structures of Al–Mg alloys. *Physica Scripta* 88, 065601. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/88/06/065601>

Ujah, C.O., Popoola, A.P.I., Popoola, O.M., Aigbodion, V.S., 2018. Electrical conductivity, mechanical strength and corrosion characteristics of spark plasma sintered Al-Nb nanocomposite. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-3128-x>

Wen, J., Cui, H., Wei, N., Song, X., Zhang, G., Wang, C., Song, Q., 2017. Effect of phase composition and microstructure on the corrosion resistance of Ni-Al intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 695, 2424–2433. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.138>

Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Rex, S., Velikanova, T.Ya., 2008. The Al–B–Nb–Ti system. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.061>

Wong, L.L., Martin, S.I., Rebak, R.B., 2006. Methods to Calculate Corrosion Rates for Alloy 22 From Polarization Resistance Experiments, in: *Volume 7: Operations, Applications, and Components*. Presented at the ASME 2006 Pressure Vessels and Piping/ICPVT-11 Conference, ASME, Vancouver, BC, Canada, pp. 571–580. <https://doi.org/10.1115/PVP2006-ICPVT-11-93421>

Chapitre IV
Analyse microstructurale du système
ternaire

Ce chapitre montre l'influence de l'ajout d'un élément ternaire tel que le bore, le titane et le silicium sur la structure et la corrosion des alliages binaires Al-40wt%Nb à l'état brut et traité thermiquement, à travers les modifications structurelles qui en résultent. L'étude microstructurale du système binaire Al-40wt.%Nb, ternaire : Al-40wt.%Nb-2wt.%Si, Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti et Al-40wt.%Nb-2wt.%B. L'effet de l'addition du Niobium et des éléments d'addition (Ti, Si et B) sur les différentes propriétés est mis en évidence, ainsi que l'influence de la microstructure de ces alliages sur les propriétés chimiques.

IV.1 Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du système Al-40wt.%Nb-2wt.%X(X : Si, Ti, B)

La figure IV.1 ci-dessous montre les diffractogrammes de diffraction des trois alliages ternaires à l'état brut (a) et traité thermiquement (b) : Al-40wt.%Nb-2wt.%B, Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti et Al-40wt.%Nb-2wt.%Si, en comparaison avec l'alliage binaire Al-40wt.%Nb.

Pour l'alliage binaire, mis à part les pics de diffraction émanant de la phase de solution solide α -Al selon JCPDS 00-004-0787 (Knipling et al., 2006), il y a des pics de composé intermétallique tétragonal (Al_3Nb) selon JCPDS 00-004-0787(Knipling et al., 2006), ceci est en accord avec le diagramme d'équilibre du système Al-Nb (Witusiewicz et al., 2008). Le pic de diffraction d'Al (111) situé à $2\theta = 38^\circ$ est proche de celui de la phase intermétallique Al_3Nb (103) situé à $2\theta = 39^\circ$, ce dernier est plus intense que celui de l'Aluminium à la fois dans l'alliage binaire et dans les trois alliages ternaires considérés, ce qui prouve la quantité relativement élevée de la phase Al_3Nb au détriment de la phase α -Al. De plus, aucun autre pic de diffraction supplémentaire pouvant venir d'une éventuelle phase intermétallique dans laquelle le titane ou le silicium sera impliqué est détectable dans n'importe quel diagramme de diffraction contenant 2wt% de l'addition du troisième élément, qui semble se dissoudre dans la matrice de l'Aluminium, ceci est en faveur d'une solution solide d'Aluminium sursaturée pouvant donner naissance à un effet de durcissement en solution solide, renforçant ainsi sa dureté et probablement sa résistance à la corrosion.

D'autre part, pour l'alliage contenant du bore, on observe la présence de pics de diffraction dû à la phase AlB_2 , figure IV.1.c, selon fiche JCPDS 39-1483 avec le groupe d'espace P6/mmm et paramètres de réseau $a = 0,3009$ nm et $c = 0,3262$ nm (Fan et al., 2012).

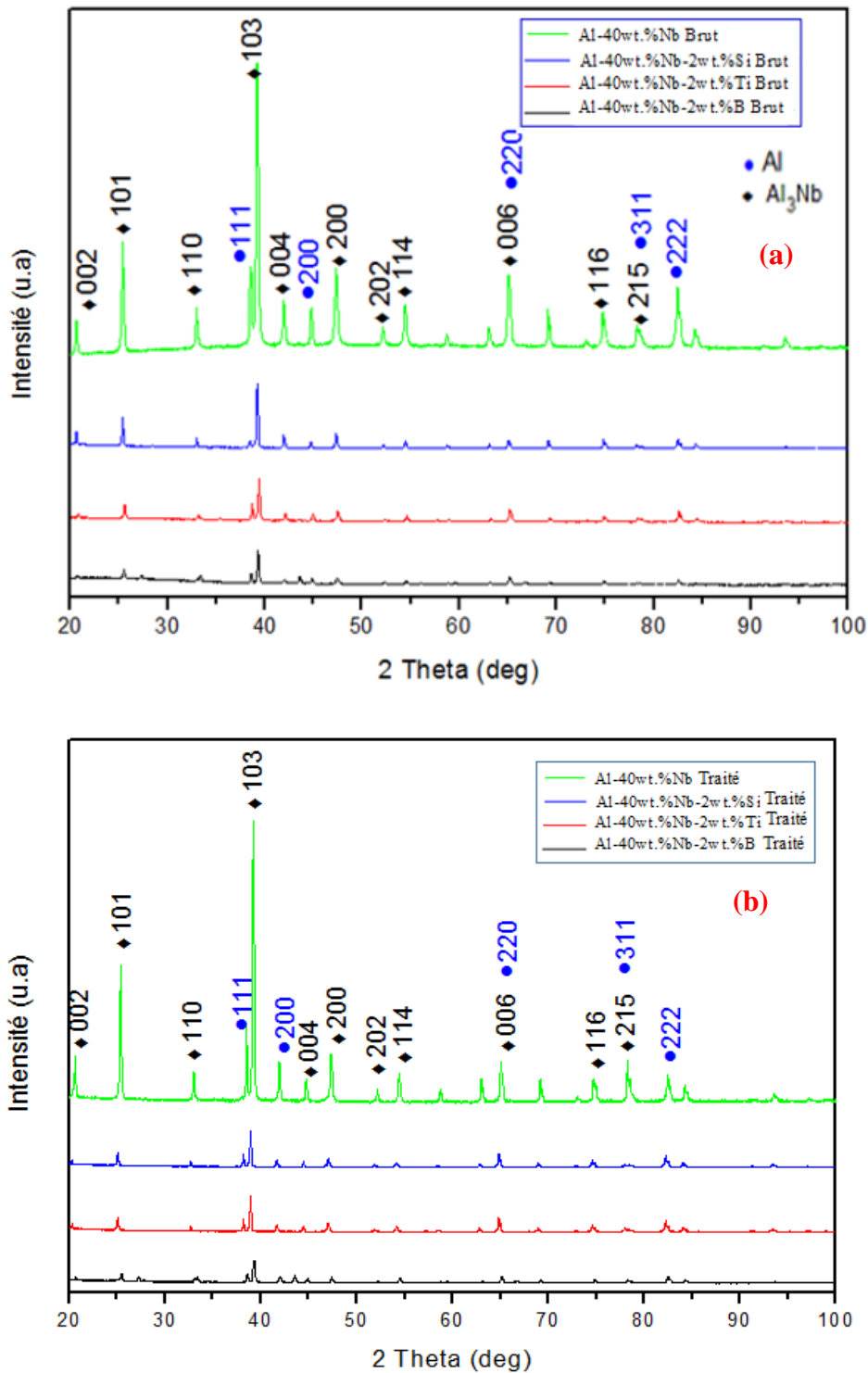


Figure IV. 1 Diffractogrammes des rayons X (DRX) de différentes alliages : Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%X (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut. (b) à l'état traité thermiquement.

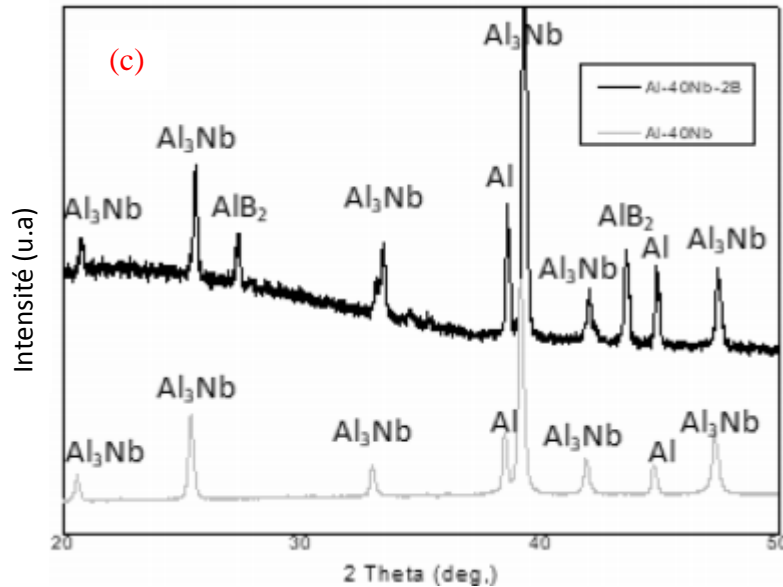


Figure IV.1.c Diffractogrammes des rayons X (DRX) des alliages : Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%B à l'état brut

IV.2 Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage

La figure IV.2 montre la superposition des thermogrammes DSC enregistrés après un cycle de chauffage-refroidissement à une vitesse de 12°C/min, des différents alliages, comparativement au binaire Al-40wt% Nb. On note qu'à l'exception du ternaire Al-40wt% Nb-2wt%Si, tous les alliages présentent un pic endothermique correspondant à la fusion de l'Aluminium dans la plage de température étroite de 660 °C-665 °C qui est prévisible pour ce type d'alliages à base d'Aluminium et conforme à la littérature (Djurđević et al., 2013).

L'alliage Al-40wt%Nb-2wt%Si dévie complètement et affiche son premier pic endothermique au chauffage qui devrait probablement correspondre à la fusion de l'Aluminium, à une température au-delà attendue et qui se situe autour de 610°C, un deuxième pic situé à 577°C peut être attribué à la transformation eutectique α Al-Si (Wang et al., 2018),

Un autre fait marquant sur la figure IV.2.a, est la forme du pic exothermique au refroidissement dans l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B et qui devrait probablement correspondre à celui de la cristallisation de l'Aluminium, en effet ce pic présente une duplication bien visible FigureIV.2.b. Cela pourrait être assimilé à la cristallisation de la solution solide α Al et de l'eutectique α Al-AlB₂ (Prach et al., 2017) (Mondolfo, 1979).

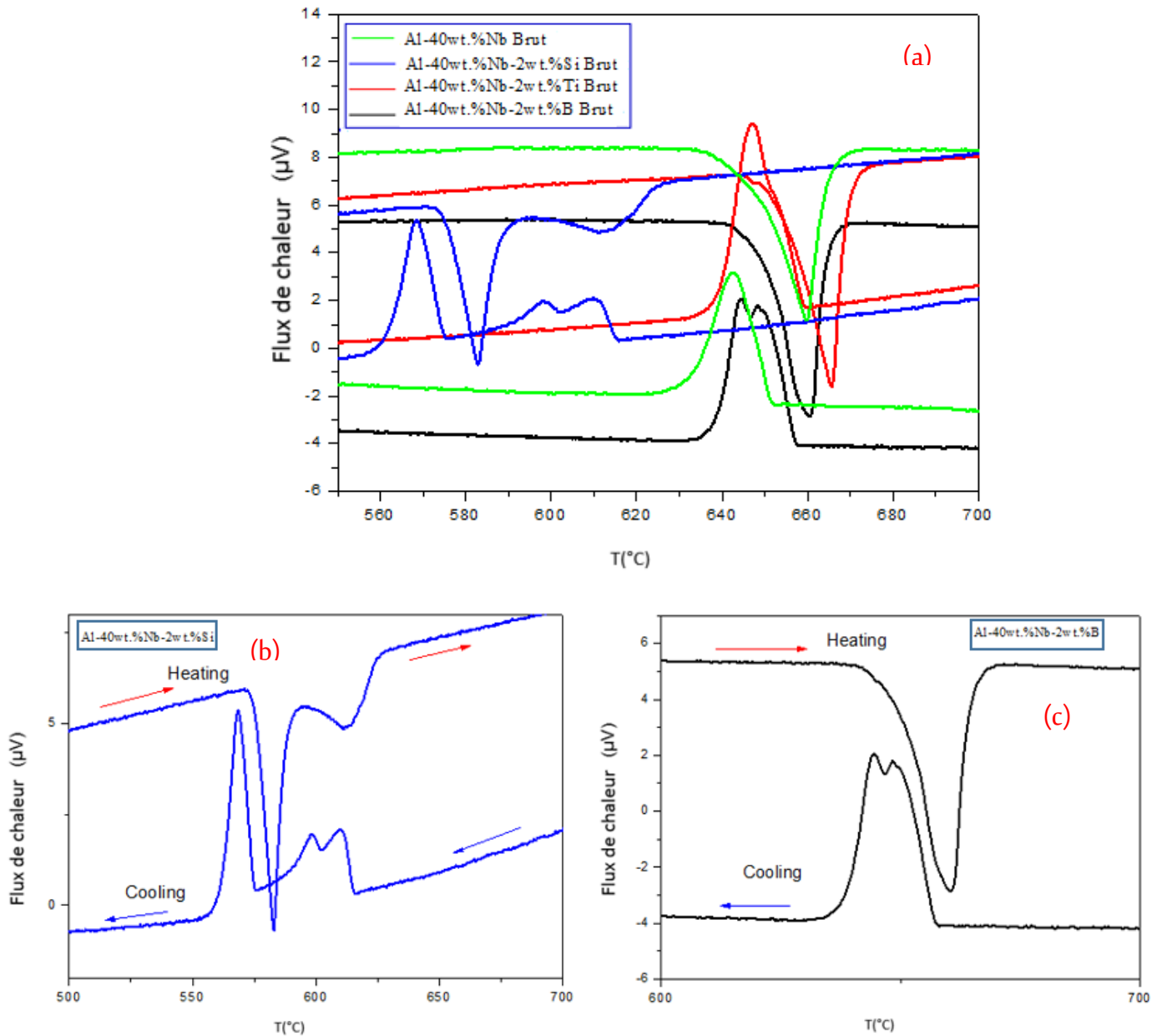
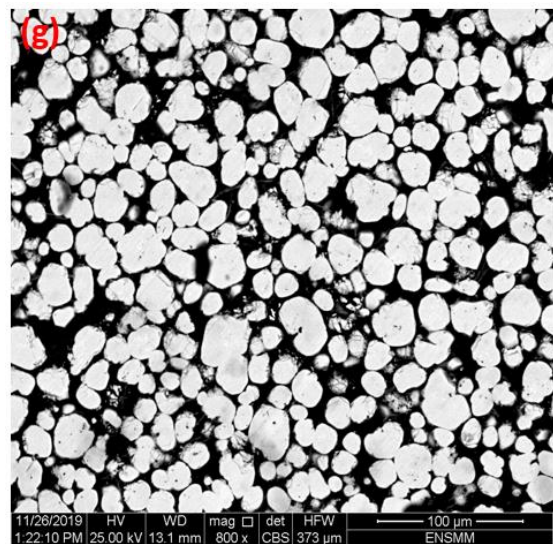
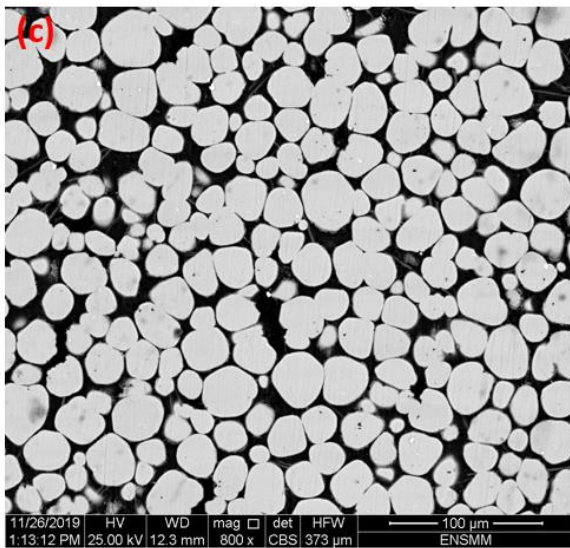
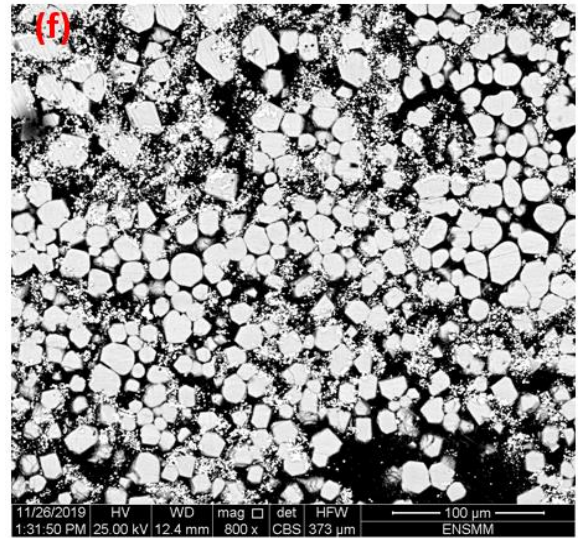
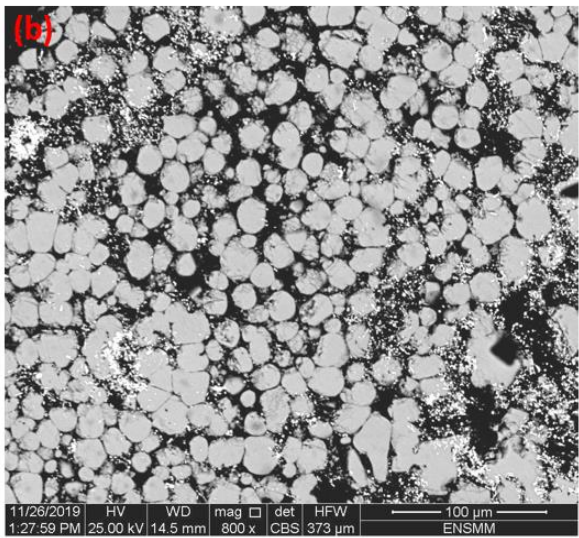
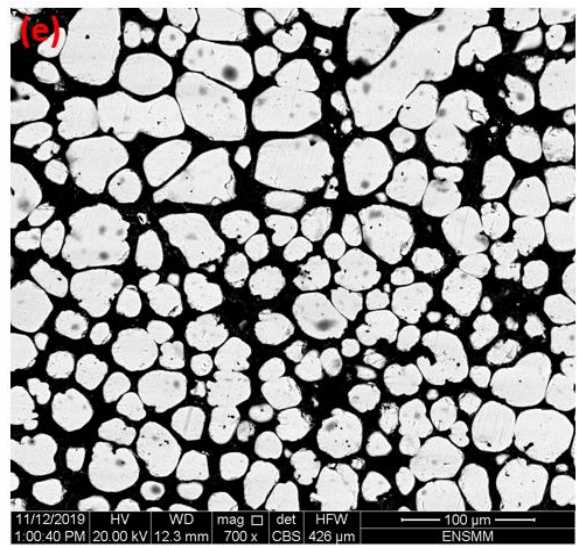
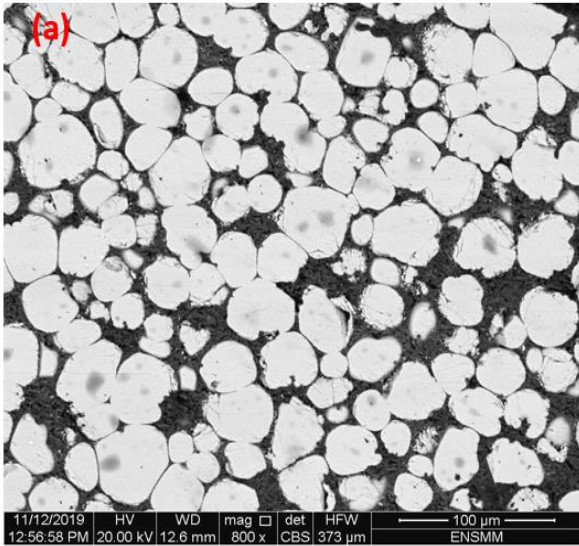


Figure IV. 2 Courbes DSC d'Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%X (X : Ti, Si, B) avec une vitesse de chauffage de 12°C/min.

IV.3 Caractérisation des phases par microscopie électronique à balayage

Les observations de la microstructure par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (ESB) ont été réalisées sur tous les alliages bruts et traités thermiquement (figures IV.3.a-b-c-d-e-f-g-h.)



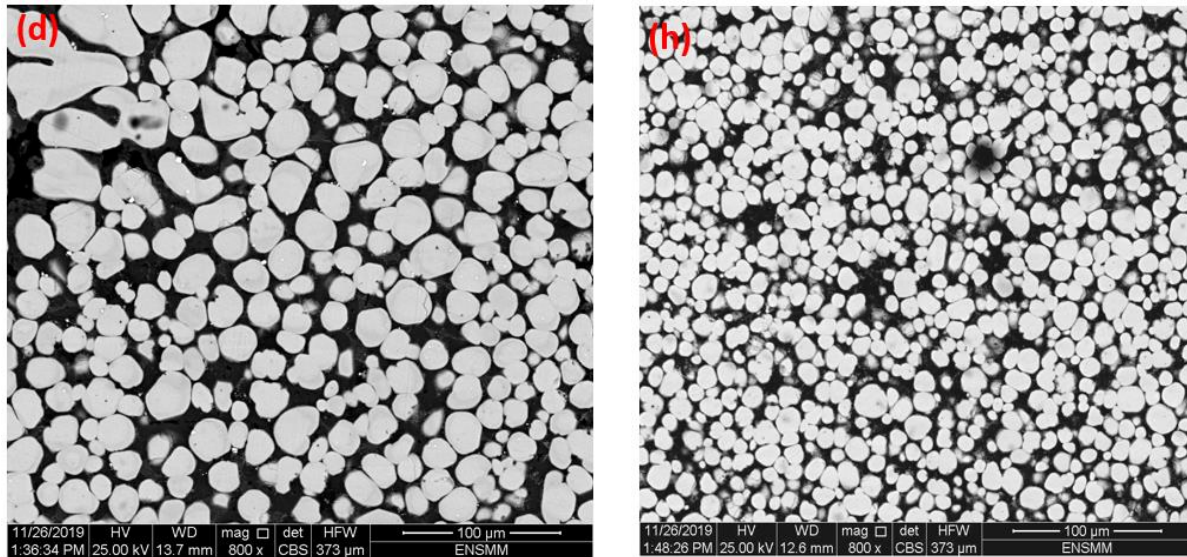


Figure IV. 3 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés

(a) Al-40wt.%Nb à l'état brut, **(e)** Al-40wt.%Nb à l'état traité

(b) Al-40wt.%Nb-2wt.%B à l'état brut, **(f)** Al-40wt.%Nb-2wt.%B à l'état traité

(c) Al-40wt.%Nb-2wt.%Si à l'état brut, **(g)** Al-40wt.%Nb-2wt.%Si à l'état traité

(d) Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti à l'état brut, **(h)** Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti à l'état traité

En effet, la structure est constituée principalement de deux phases solution solide α Al et le composé intermétallique Al_3Nb uniformément dispersé au sein de la matrice Aluminium, avec une forme quasi cuboïdeale, une fraction volumique estimée approximativement à 80% du volume total avec une granulométrie moyenne comprise entre 10 et 30 μm .

La figure IV.3.a et la figure IV.3.e correspondent à l'alliage Al-40wt.%Nb brut et traité thermiquement et montrent les particules Al_3Nb , figure IV.4 recouvertes de flocons d'une autre phase qui est identifiée comme la phase AlB_2 par EDS figure IV.4.b, ce résultat confirme celui de la DSC figure IV.2.c.

Lors de la solidification des alliages d'Aluminium liquides, se forme AlB_2 (Mostaan et al., 2012) (Gauthier et al., 2002) (Mareci et al., 2006). Les Borures ont une structure hexagonale compact (HCP). Ils peuvent former une structure fine en fonction de la vitesse de refroidissement (Shibli et al., 2007).

IV.3.1 Microanalyse EDS

Les figures IV.4-5 et 6 représente des images (ESB) b microscopies électronique à balayage prises à partir de l'alliage Al-40wt.%Nb et avec l'addition du troisième élément (figure IV.4 a-b-c et Tableau IV.1 de l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B, figure IV.5 a-b-c-d et Tableau IV.2 de l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si, figure IV.6 a-b-c et Tableau IV.3 de l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti).

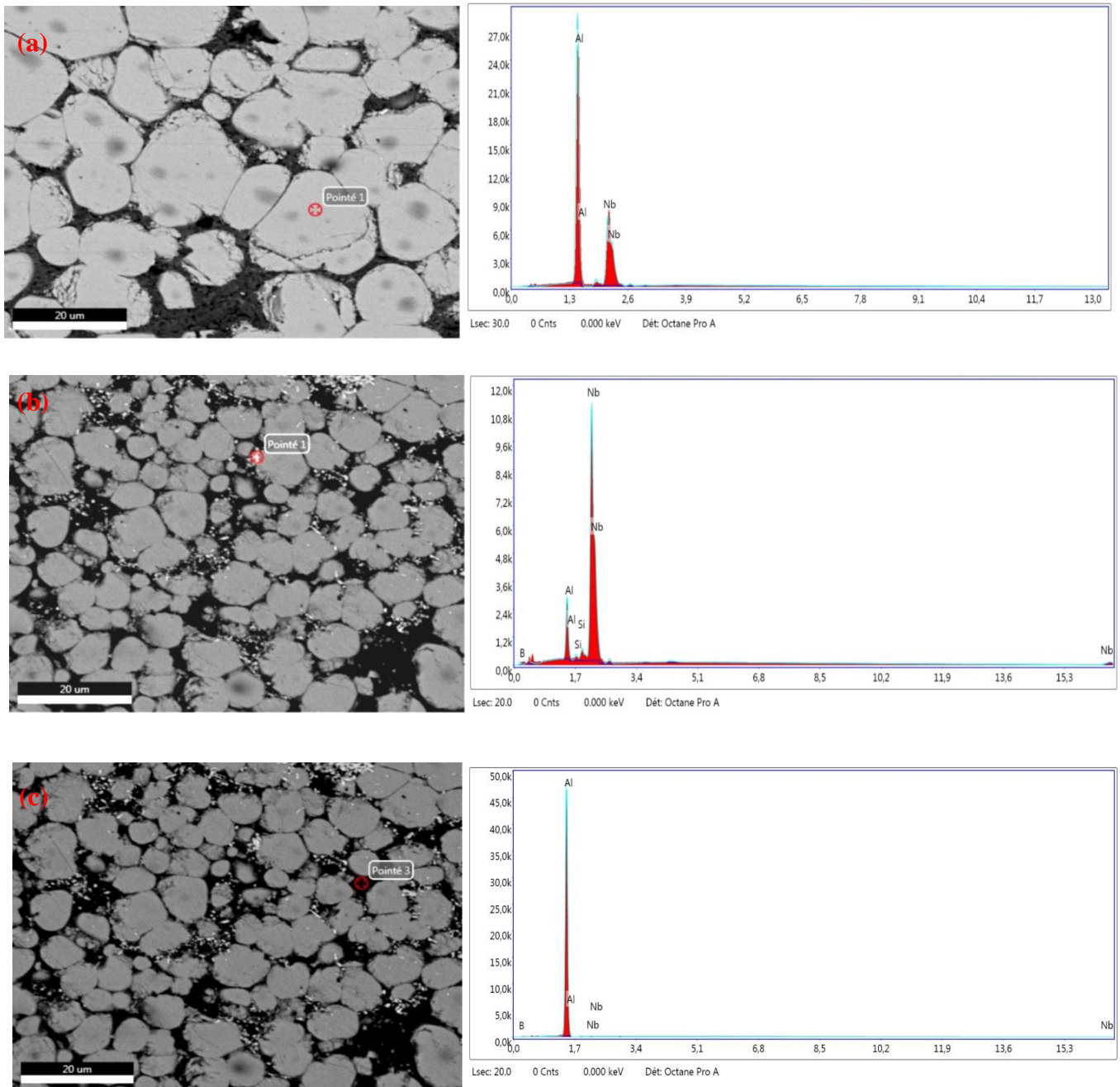
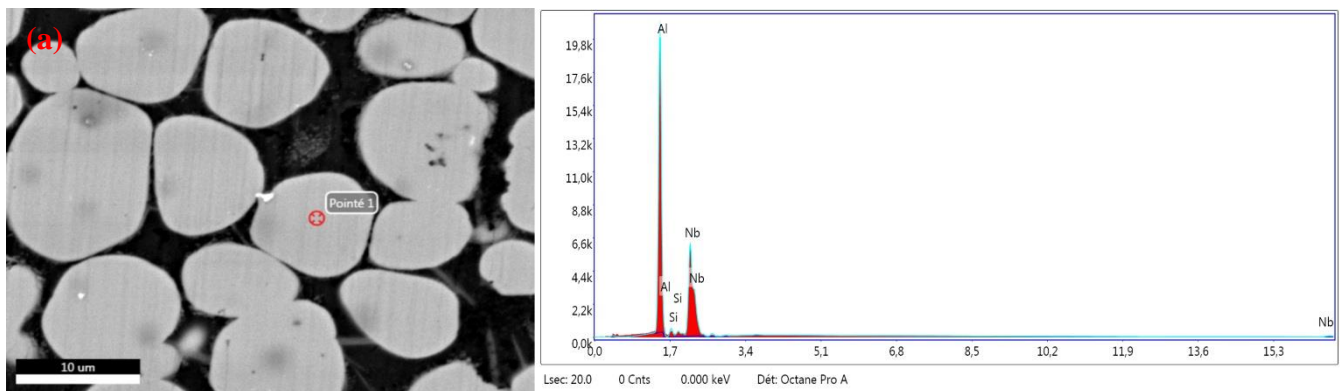


Figure IV. 4 Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, Spectre EDS.

Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

Tableau IV. 1 Résultats qualitatifs de l'analyse de l'analyse EDX réalisée sur l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B

Élément	Alliage	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
BK	a	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	10.00	41.94	30.11	12.43	0.0581	1.2544	0.4632	1.0000
	c	10.11	22.15	4.54	25.08	0.0079	1.0867	0.0720	1.0000
AlK	a	53.05	79.55	7118.92	5.81	0.3193	1.1090	0.5399	1.0053
	b	10.97	18.44	1030.99	07.75	0.0532	1.1594	0.4126	1.0129
	c	88.17	77.41	18213.69	1.22	0.8483	0.9914	0.9703	1.0002
SiK	a	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	0.94	01.52	98.84	14.53	0.0049	1.1883	0.4282	1.0216
	c	-	-	-	-	-	-	-	-
NbL	a	46.95	20.45	2012.92	5.19	0.2547	0.8799	0.6173	0.9991
	b	78.09	38.11	4823.07	01.85	0.6764	0.9385	0.9232	0.9997
	c	1.72	0.44	51.11	13.95	0.0065	0.7989	0.4713	0.9983



Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

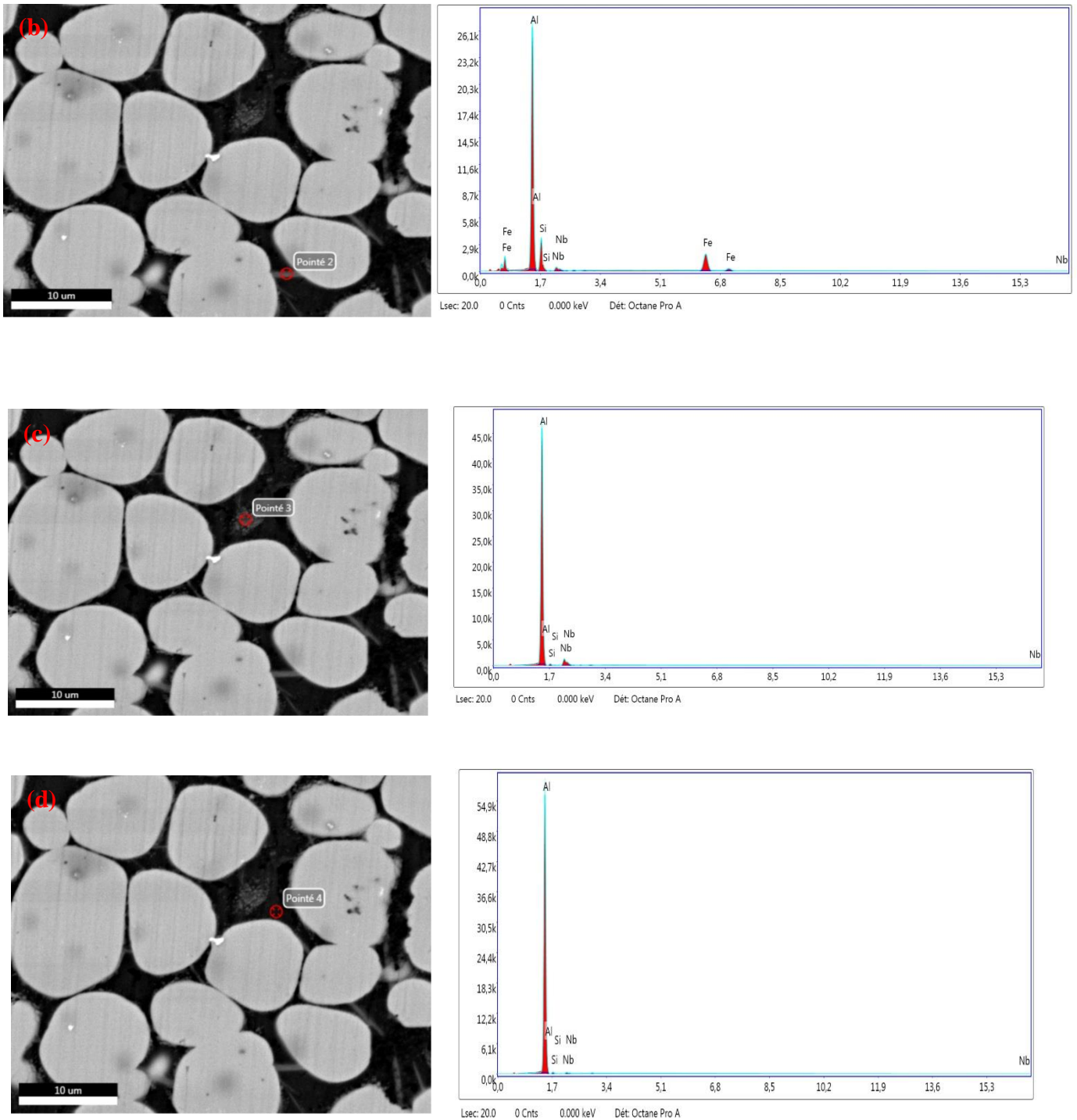
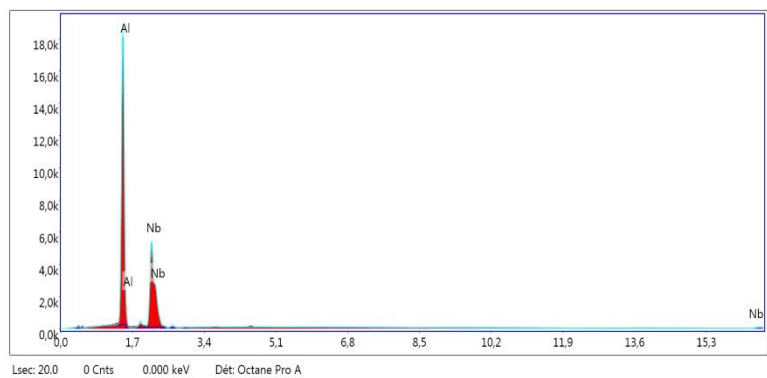
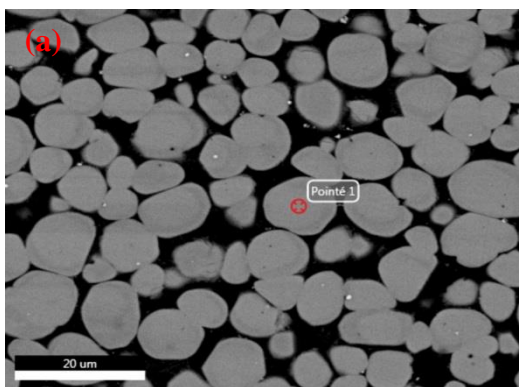


Figure IV. 5 Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, Spectre EDS.

Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

Tableau IV. 2 Résultats qualitatifs de l'analyse de l'analyse EDX réalisée sur l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si

Élément	Alliage	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	a	49.40	74.92	7781.44	6.72	0.2371	1.1005	0.4335	1.0061
	b	60.78	66.44	10320.47	5.09	0.3657	1.0120	0.5914	1.0054
	c	82.53	92.21	17960.18	3.67	0.6173	1.0283	0.7260	1.0019
	d	93.43	95.66	22151.86	1.67	0.8679	1.0052	0.9235	1.0008
SiK	a	2.74	3.99	198.39	11.26	0.0055	1.1275	0.1765	1.0096
	b	26.31	27.63	1355.54	9.79	0.0438	1.0359	0.1604	1.0014
	c	2.83	3.04	119.24	12.07	0.0037	1.0528	0.1250	1.0027
	d	3.48	3.43	114.33	12.16	0.0041	1.0287	0.1138	1.0008
NbL	a	47.86	21.08	2447.93	5.91	0.2249	0.8898	0.5285	0.9990
	b	4.20	1.33	111.24	9.91	0.0119	0.8161	0.3473	0.9989
	c	14.63	4.75	452.62	8.05	0.0469	0.8297	0.3869	0.9985
	d	3.09	0.92	74.37	10.74	0.0088	0.8102	0.3518	0.9983
FeK	a	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	8.72	4.60	1291.26	2.81	0.0746	0.8861	0.9298	1.0391
	c	-	-	-	-	-	-	-	-
	d	-	-	-	-	-	-	-	-



Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

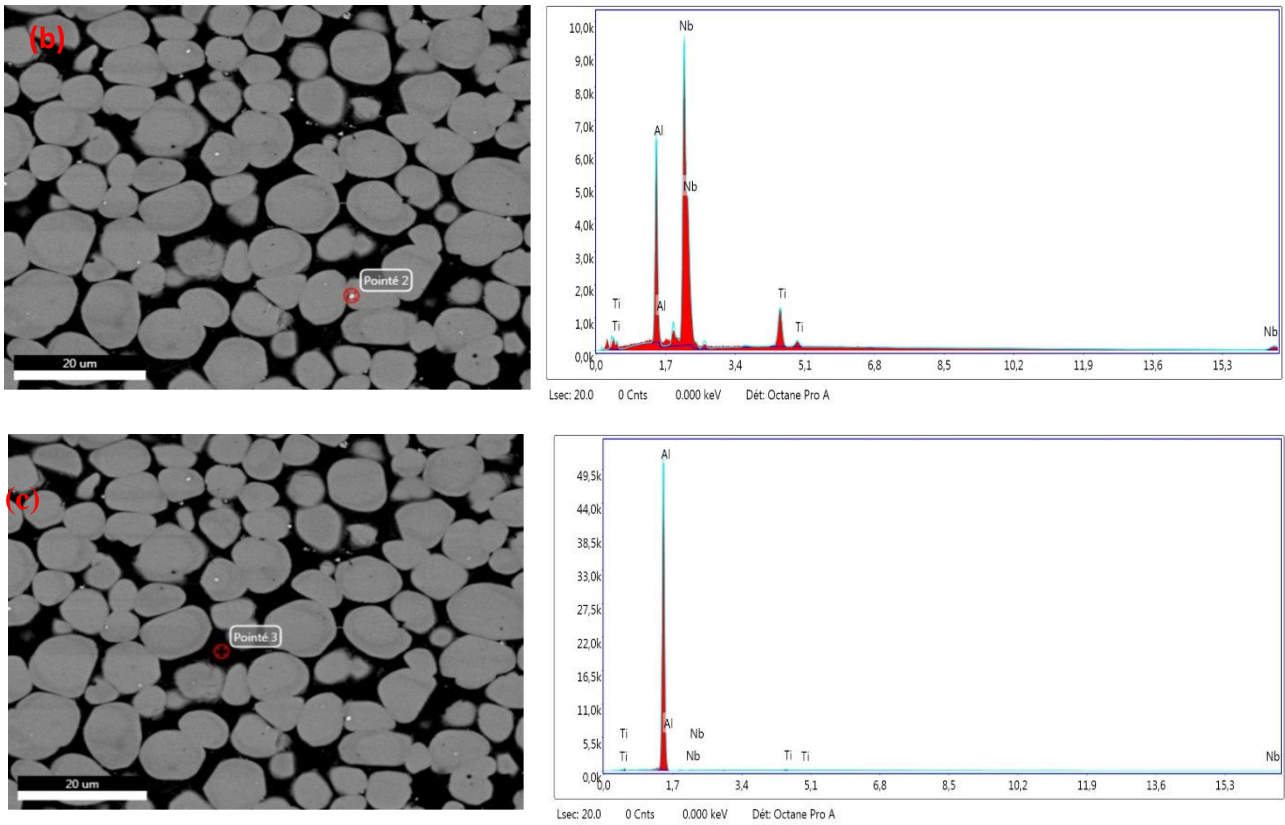


Figure IV. 6 Image de microscopie électronique à balayage de l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti, montrant les points sur lesquels l'analyse EDS a été effectuée, Spectre EDS.

Tableau IV. 3 Résultats qualitatifs de l'analyse de l'analyse EDX réalisée sur l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti.

Élément	Alliage	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratio	Z	A	F
AlK	a	51.59	78.59	7087.85	5.88	0.2966	1.1027	0.5185	1.0056
	b	23.98	49.97	2465.48	7.46	0.1094	1.1630	0.3886	1.0096
	c	97.36	98.95	19770.93	1.40	0.9307	1.0043	0.9517	1.0002
Nbl	a	48.41	21.41	2229.69	5.22	0.2595	0.8915	0.6018	0.9990
	b	68.96	41.74	4077.50	3.37	0.5031	0.9412	0.7753	0.9998
	c	1.65	0.49	41.97	12.71	0.0055	0.8094	0.4113	0.9984
TiK	a	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	7.06	8.29	701.93	6.86	0.0458	1.0405	0.6150	1.0126
	c	0.99	0.56	105.82	11.79	0.0073	0.8874	0.8200	1.0210

IV.4 Mesures électrochimiques

IV.4.1 Potentiel de circuit ouvert (OCP)

L'effet de l'ajout du troisième élément sur les courbes de polarisation potentiodynamique dans la matrice d'Aluminium d'alliage Al-40wt%Nb à l'état brut et traité thermiquement après immersion pendant 24 heures dans une solution de (3,5 % NaCl)est présenté dans la superposition du tracé de Tafel sur la figure IV.8.a et b.

La polarisation en circuit ouvert (OCP) obtenue à partir de Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt% X (X : Ti, Si, B) brut et traité thermiquement est donnée sur la figure IV.7.a et b. Après une immersion de 24 heures dans une solution de NaCl 3,5 wt. % en masse, le potentiel stabilisé en peu de temps, cela peut être attribué à la formation d'une couche résistive sur les surfaces exposées qui indiquent la passivation de l'électrode de travail, la valeur du potentiel a été augmentée avec l'élément ajouté. On note que les alliages bruts, mis à part l'alliage binaire, présentent une moins bonne stabilisation dans le temps que leurs homologues à l'état traité. De plus, le potentiel de corrosion des alliages ternaires à l'état brut est beaucoup plus élevé que celui de l'alliage binaire, quelle que soit la nature de l'élément d'addition. En revanche, pour les alliages traités, comme on peut le voir, il existe un comportement à la corrosion différent des alliages bruts et traités thermiquement.

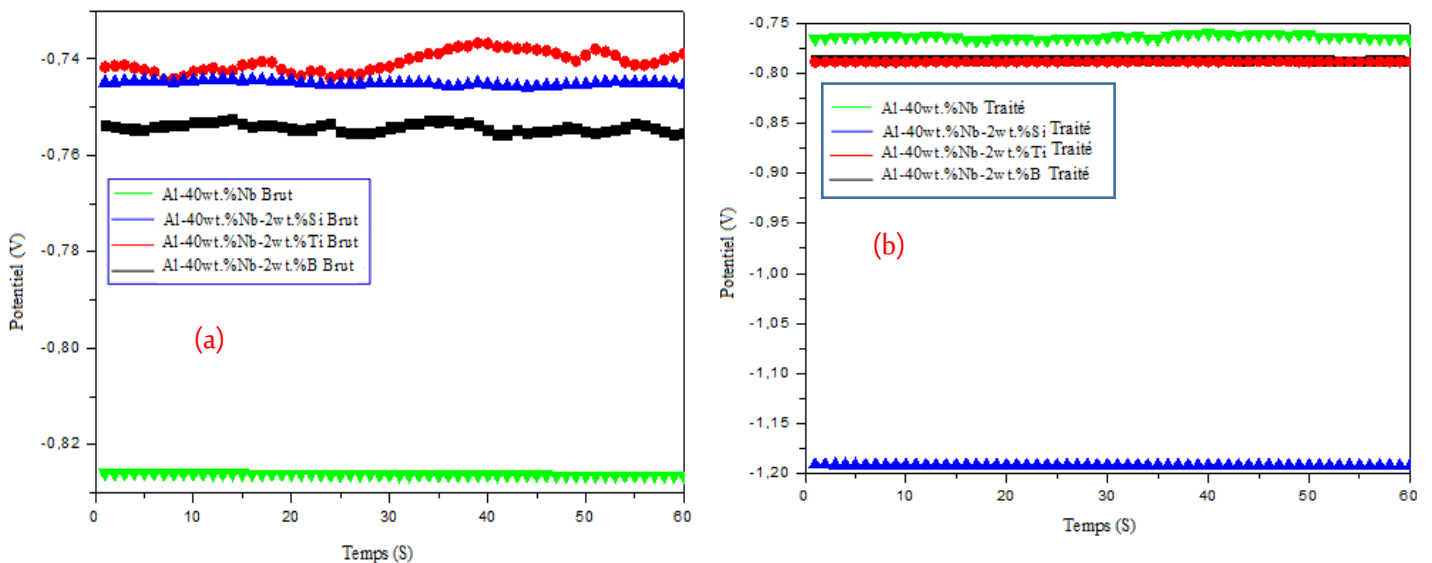


Figure IV. 7 Suivi du potentiel libre dans un milieu salin de 3.5%NaCl obtenue à partir d'Al-40wt% Nb et Al-40wt% Nb-2wt.%X (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut (b) à l'état traité thermiquement.

IV.4.2 Courbe de polarisation potentiodynamique

L'effet de l'ajout du troisième élément sur les courbes de polarisations potentiodynamiques dans la matrice d'Aluminium de l'alliage Al-40wt.%Nb brut et traité thermiquement après immersion pendant 24 heures dans une solution de NaCl 3,5 wt. % en masse sont présentées en superposition de tracé de tafel dans la figure IV.8.a et b.

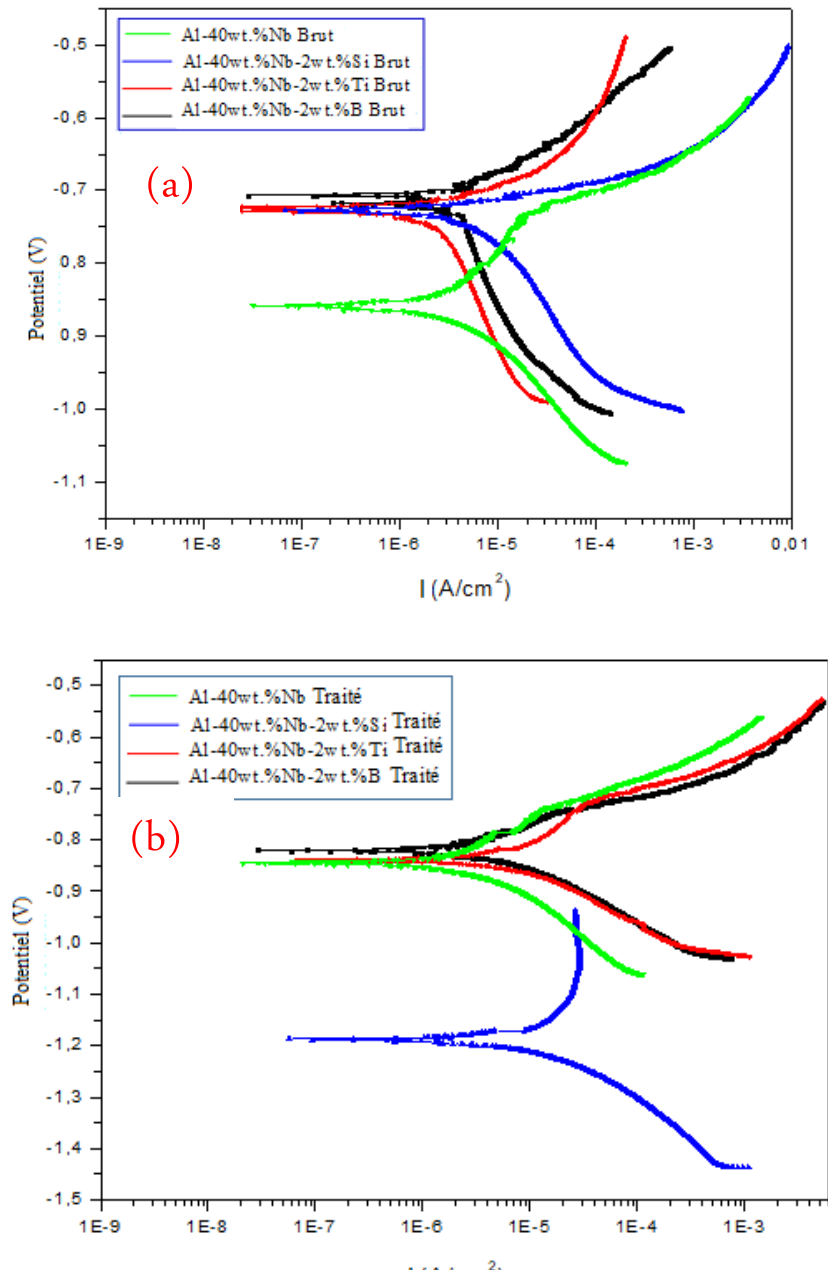


Figure IV. 8 Courbe de polarisation potentiodynamique des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb - 2wt.%X) (X : Ti, Si, B) dans 3,5% en poids de milieu NaCl à température ambiante. (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement (1h-500 °C).

Comme on peut le voir, il existe un comportement à la corrosion différent des alliages brutes et traités thermiquement, les valeurs ajustées de β_c , β_a , le potentiel de corrosion (E_{corr}), et la densité du courant de corrosion (I_{corr}) de l'alliage Al-40wt%Nb et les systèmes Al-40wt%Nb-X ont été obtenus à partir des courbes de polarisation par la méthode d'extrapolation des courbes de tafel et listés dans le tableau. IV.4.a et le tableau. IV.4.b.

Les résultats ont indiqué que le potentiel de piqûre des alliages augmente avec la nature de l'élément d'addition de l'ordre de l'alliage Al-40wt.%Nb brut < Al-40wt.%Nb-2wt.%Si brut < Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut < Al-40wt.%Nb-2wt.%B brut. De ce point de vue, la piqûre se produit plus rapidement dans l'échantillon Al-40wt.%Nb sous forme de fonte car il contient la plus forte proportion d'Aluminium. L'effet du traitement thermique pendant 1 heure à 500 ° C a été étudié et montré sur la figure IV.9, ce qui conduit à une diminution du potentiel vers la valeur noble pour tous les alliages en particulier pour l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti. Il convient de noter que E_{pit} de la plupart des alliages commerciaux est inférieur à celui de Al pur. L'influence des éléments d'alliage sur l'ennoblissement de E_{pit} dans les alliages binaires d'Aluminium est de l'ordre Mo > V > Ni > Nb > Cr > Si > Ti > Mn (Esquivel et al., 2018) (Pride et al., 1994).

Les résultats sont confirmés par la valeur de la vitesse de corrosion qui varie en fonction de la nature de l'élément dans la séquence alliage Al-40wt.%Nb brute <alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si brut <alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brute < Al-40wt.%Nb-2wt.%B brute Figure IV.10. Ce résultat est essentiellement attribué à la différence de microstructure. Les alliages Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut et l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B traités thermiquement ont le R_p le plus élevé avec des valeurs égales à 2,497 ($k\Omega.cm^2$) et 5,470 ($k\Omega.cm^2$) respectivement. Les alliages Al-40wt.%Nb-2wt.%B brute et l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si traités thermiquement ont la vitesse de corrosion le plus élevé $170,95 \times 10^{-3}$ ($mm.y^{-1}$) et $144,741 \times 10^{-3}$ ($mm.y^{-1}$) respectivement.

Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

Tableau IV. 4.a Paramètres électrochimiques de Al-Nb et de Al-Nb-X à l'état brut avec différents Nb teneur en solution de NaCl à 3,5% à température ambiante.

	V (V _{SCE})	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _c (V _{SCE})	β _a (V _{SCE})	R _p (kΩ.cm ²)	V _C x10 ⁻³ (mmy ⁻¹)
Al-40wt.%Nb-2wt.%B	-0.710	17.717	0.317	0.066	1.344	170.95
Al-40wt.%Nb-2wt.%Si	-0.726	4.397	0.129	0.029	2.387	44.42
Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti	-0.725	7.447	0.295	0.050	2.497	74.22
Al-40wt.%Nb	-0.859	3.82	0.101	0.177	9.93	38.1

Tableau IV.4.b Paramètres électrochimiques de Al-Nb et de Al-Nb-X traités thermiquement avec teneurs différentes en Nb Solution de NaCl à 3,5% à température ambiante (1h-500 °C).

	V (V _{SCE})	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _c (V _{SCE})	β _a (V _{SCE})	R _p (kΩ.cm ²)	V _C x10 ⁻³ (mm.y ⁻¹)
Al-40wt.%Nb-2wt.%B	-0.810	2.754	0.082	0.060	5.470	26.57
Al-40wt.%Nb-2wt.%Si	-1.192	14.325	0.122	0.362	2.760	144.741
Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti	-0.834	6.242	0.100	0.091	3.326	62.211
Al-40wt.%Nb	-0.743	5.00	0.239	0.044	3.25	49.9

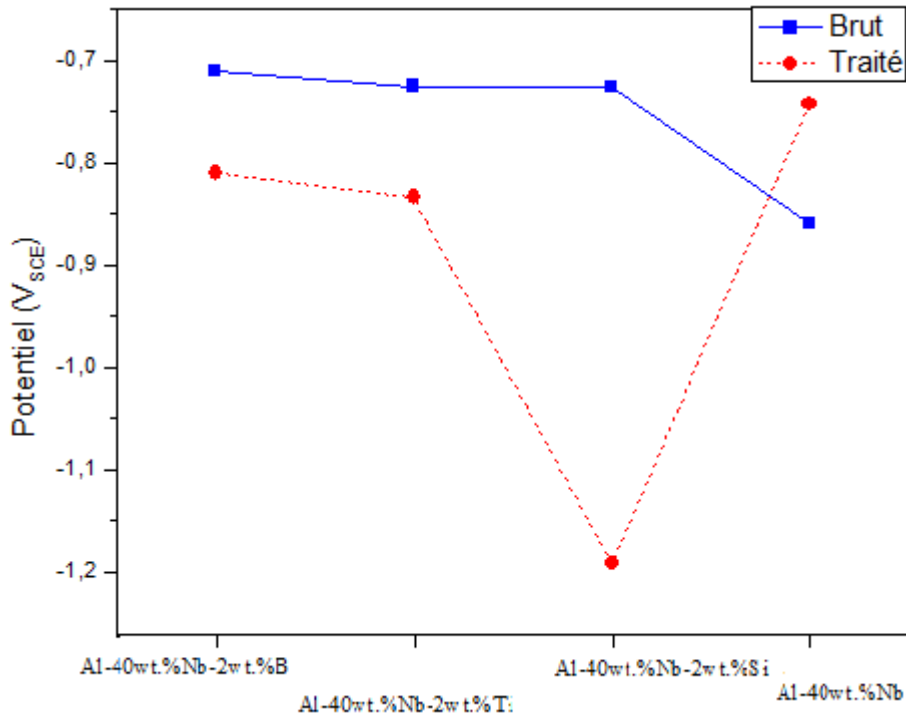


Figure IV. 9 Variation du potentiel en fonction de la nature de l'élément d'addition (B, Ti, Si) (à l'état brut et traité thermiquement).

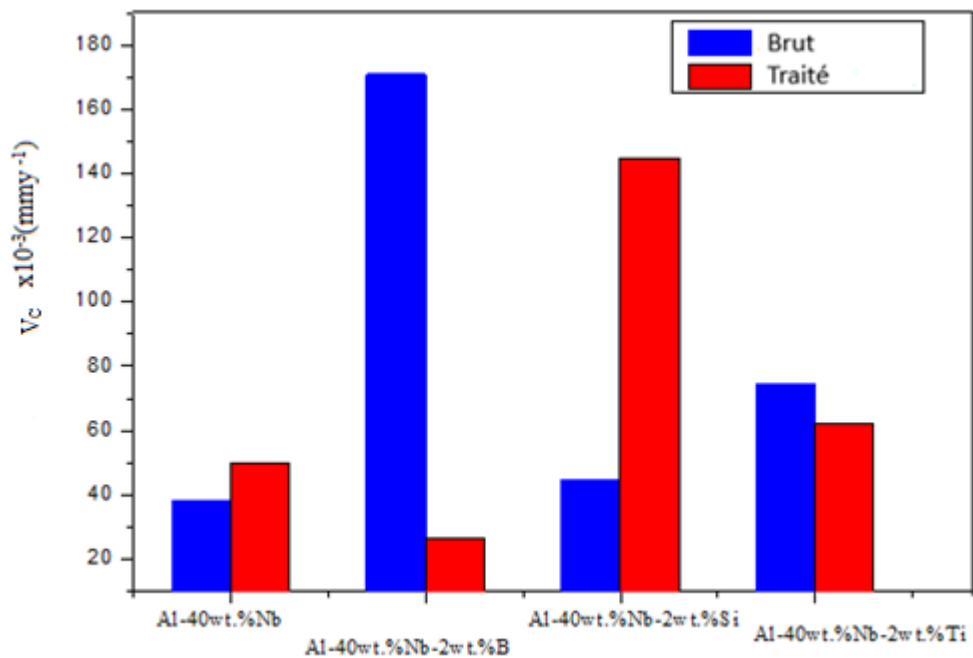


Figure IV. 10 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nature de l'élément d'addition (B, Ti, Si) (à l'état brut et traité thermiquement).

Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

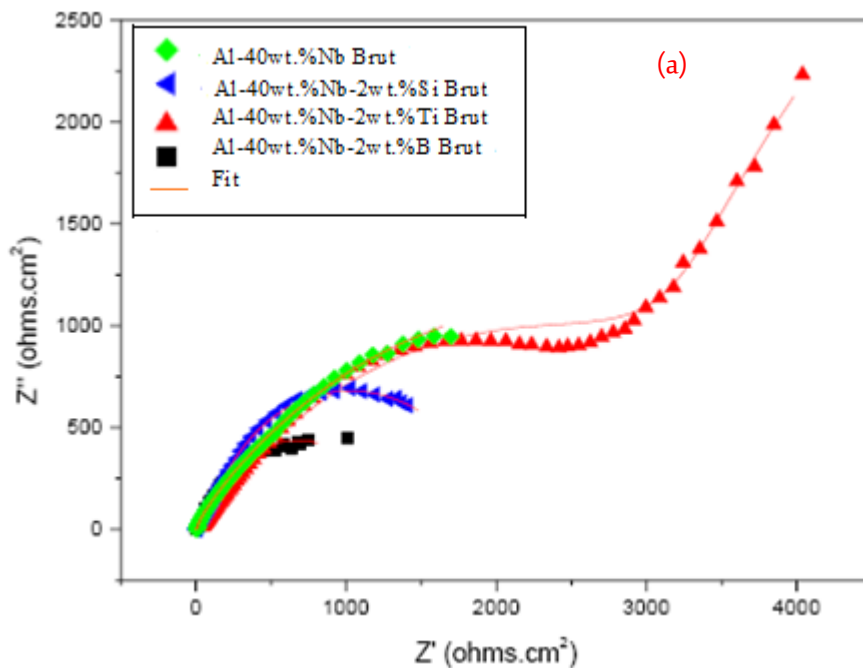
Le tableau IV.5 regroupe les propriétés électrochimiques de plusieurs alliages d'Aluminium binaires et ternaires rapportés dans la littérature, indiquant comment les composants d'alliage affectent le comportement à la corrosion. La proportion volumique de la deuxième phase, ainsi que sa répartition dans la matrice, influent sur la résistance à la corrosion. Par conséquent, la dureté de l'alliage est critique et augmente en même temps que le potentiel de corrosion (Esquivel et al., 2018). La dureté de l'alliage binaire Al-40 wt.% Nb, par exemple, est autour de 423,5Hv, passant à 490,85Hv pour Al-40 wt.% Nb-2 wt.% Ti, 494.16Hv pour Al-40wt.% Nb-2 wt.% B, et 456.27 Hv pour Al-40wt.%Nb-2wt.% Si.

Tableau IV. 5 Paramètres électrochimiques de certains alliages à base d'Aluminium.

Système	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} mv	β_a (mv/dec)	β_c (mv/dec)	Epit (V_{SCE})	R_p ($k\Omega.cm^2$)	V_C ($mm.y^{-1}$)	Refs
Al-9%Si	0.98	-722	-	-	-	-	-	(Osório et al., 2007)
Al-7%Si brut	-	-600	-	-	-	-	0.0216	(El-Aziz et al., 2015)
Al-7%Si traité	-	-	-	-	-	-	0.002	(El-Aziz et al., 2015)
Al-10%Cu-5%Ti	8.2	-1.1	255	145	-	4.90	0.09	(Sherif et al., 2014)
Al-5%Ti	-	-	-	-	-303	-	-	(Esquivel et al., 2018)
Al-5%Mo	-	-	-	-	-46	-	-	
Al-5%V	-	-	-	-	-120	-	-	
Al-5%Si	-	-	-	-	-202	-	-	
Al-5%Nb	-	-	-	-	-144	-	-	
Al-40%Nb brut	0.38	-859	177	101	-	9.93	0.00381	Ce travail
Al-40%Nb traité	0.05	-743	44	239	-	3.25	0.00499	Ce travail
Al-24%Co	0.13	-706	-	-	-	-	-	(Palcut et al., 2015)
Al-15%Co-2%Ti	0.04	-490	-	-	-	-	-	(Debili et al., 2017)

IV.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La figure IV.11. a-b montre l'affinement des données de la courbe EIS des échantillons étudiés à l'état brut et traité thermiquement qui sont évalués après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3,5 wt. % à température ambiante. Le diagramme d'arcs en demi-cercle est généralement considéré comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface non homogène (Shi et al., 2017) (Dalip Singh et al., 2019). Le comportement en demi-cercle peut être compris en supposant un circuit électrique équivalent (ECC) pour l'interface entre les matériaux électroniques (électrode) et à conduction ionique (électrolyte). Les données EIS peuvent être modélisées à l'aide d'un circuit électrique équivalent ajustées par EC-Lab® V10.37, Nous remarquons que le fit (en rouge) passe par la majorité des points expérimentaux, ce qui confirme la bonne qualité d'affinement et le bon choix du modèle de circuit électrique équivalent pour notre matériau.



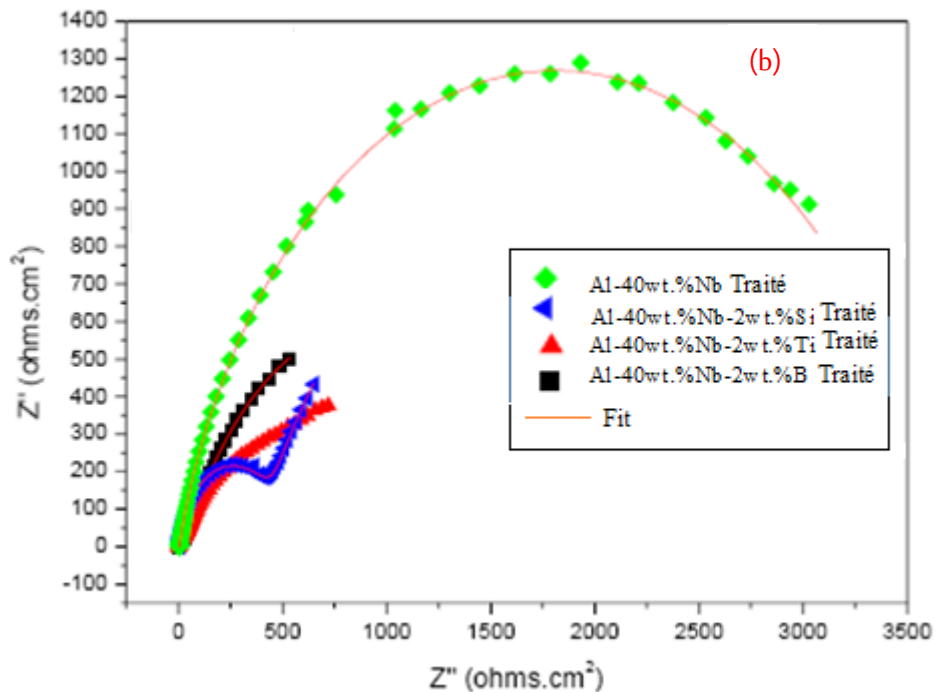


Figure IV. 11 Graphe de Nyquist des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb -2wt.%X) (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement (1h-500 °C).

Un modèle de circuit équivalent présenté dans la figure IV.12.a-b peut nous permettre d'interpréter les origines de l'impédance des électrodes dans une cellule électrochimique, notamment le transfert ionique et la conductivité électrique. Le circuit, se composait de la résistance (R_s), en série avec (Z_{CPE1}) en parallèle avec (R_1) et (Z_{CPE2}) qui est également en parallèle avec (R_2). Dans lequel la résistance de la solution (R_s) qui indique le chute ohmique de l'électrolyte entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (R_E), elle dépend de la conductivité de l'électrolyte ainsi que du matériau d'électrode, en plus Z_{CPE1} correspond à la capacité de la couche d'oxyde et R_1 est la résistance de polarisation de la couche passive. Un autre facteur à considérer est Z_{CPE2} élément de phase constant dû à une capacité double couche et R_2 est la résistance de transfert de charge. $Z_{CPE} = 1 / (Q (i\omega)^n)$ $i = (-1)^{1/2}$, ω est la fréquence angulaire, $\omega = 2\pi f$ et f est la fréquence, $n = 0$ correspond à une résistance pure, $n = 1$ à un condensateur pur et $n = 0,5$ à un Impédance de type Warburg (Alisina et al, 2013).

Pour l'électrode Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut et Al-40wt.%Nb-2wt.%2Si traité, on observe une courbure dont la ligne droite fait presque 45° avec l'axe Z' , attribuable à l'impédance Warburg (W) caractérisant les phénomènes de diffusion/transport des ions entre l'électrolyte et les pores du matériau électroactif pendant les réactions redox.

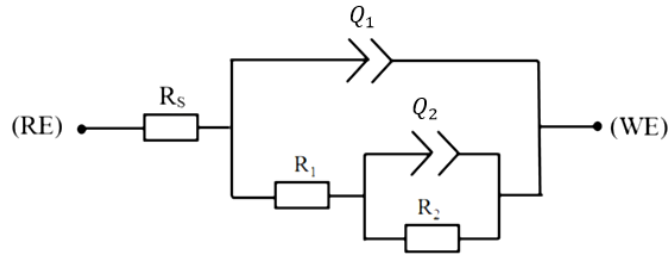


Figure IV. 12.a modèle de circuit équivalent d'échantillons avec différents éléments d'addition (B, Ti, Si)

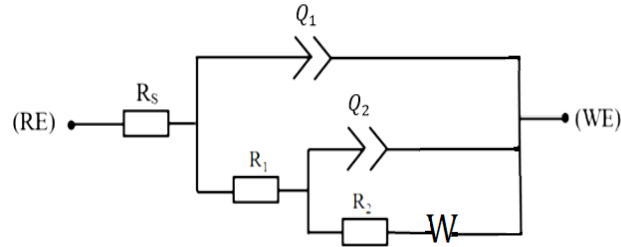


Figure IV.12.b modèle de circuit équivalent d'échantillons avec différents éléments d'addition (Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut, Al-40wt.%Nb-2wt.%Si traité)

Les valeurs obtenues pour les éléments R_1 , Q_1 , R_2 , Q_3 , R_3 et S sont présentées dans le tableau IV.6.a et b.

Tableau IV. 6.a Paramètres d'impédance électrochimique des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb-2wt.%X) (X : Ti, Si, B) à l'état brut obtenus après 24h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl à température ambiante.

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_1	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_3 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
40wt% brut	4.973	23.43	0.94	10.05	396.9	0.53	4 279	
Al-40Nb-2Si brut	3.642	305.6	0.69	482.5	99.7	1	1590	
Al-40Nb-2B brut	3.464	255.5	0.75	48.82	573.9	0.76	1263	
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_1	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	S ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$)
Al-40Nb-2Ti brut	35.15	61.04	0.54	4268	623.3	0,98	7059	27.85

Chapitre IV : Analyse microstructurale du système ternaire

Tableau .IV.6.b Paramètres d'impédance électrochimique des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb - 2wt.%X) (X : Ti, Si, B) après traitement thermique obtenus après 24h d'immersion dans la solution de 3.5%NaCl à température ambiante.

	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_3 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega.cm^2$)	
40wt% traité	4.738	20.13	0.99	15.35	110	0.70	3 670	
Al-40Nb-2B Traité	4.476	485.8	0.7	59.37	1069	0.73	1 879	
Al-40Nb-2Ti Traité	2.399	764.9	0.58	1263	6804	1	622.7	
	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega.cm^2$)	S ($\Omega.cm^2 s^{-1/2}$)
Al-40Nb-2Si Traité	3.39	137.3	0.9	499.2	2284	1	390	352.5

Le changement de la valeur (n) a été lié à la porosité et à la rugosité (Chen and Jepson, 1999). Le diamètre du demi-cercle de Nyquist correspond à la résistance à la corrosion. Il est important de noter que l'arc en demi-cercle le plus élevé correspond au meilleur comportement de corrosion électrochimique. Les valeurs plus élevées de R_{ct} indiquent la formation d'une couche d'oxyde stable sur la surface qui offre une augmentation significative de la résistance à la corrosion de l'alliage. Les graphes de Nyquist ont révélé que deux processus dominants pouvaient être imaginés se produisant en parallèle 1 comportement capacitif de séparation de charge à l'interface et 2 comportements résistif du processus de transfert d'électrons. La combinaison de ces deux processus entraîne une réponse capacitive en demi-cercle sur le graphe de Nyquist.

L'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si brut (Fig.IV.11.a), présente un comportement en forme d'arc sur la plage de fréquences étudiée et le diamètre de l'arc est supérieur à celui des autres échantillons et est associé à une taux de corrosion plus faible (Prakashaiah et al., 2018)

(Arthanari et al., 2019), pour les alliages traités thermiquement, c'est l'alliage Al-40wt.%Nb qui montre le meilleur paramètre d'impédance obtenu après le fit.

Le graphe de Bode obtenu à partir des données EIS a été examiné pour observer les changements sur la surface de l'échantillon pendant l'expérience EIS. On voit sur la figure IV.14.a que la valeur d'impédance de l'alliage brut Al-40wt.%Nb-2wt.%Si est la plus élevée sur toute la gamme de fréquences, tandis que l'alliage Al-40wt.%Nb montre l'impédance la plus basse dans les gammes de fréquences moyennes et hautes, en plus sur la figure IV.14.b, les alliages traités thermiquement Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti, Al-40wt.%Nb-2wt.%Si et Al-40wt.%Nb ont la valeur d'impédance la plus élevée dans la gamme de basses fréquences tandis que les alliages Al-40wt.%Nb, Al-40wt.%Nb-2wt.%B, Al-40wt.%Nb-2wt.%Si et Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti, ont la valeur d'impédance la plus élevée dans la gamme des hautes fréquences.

Les alliages Al-40wt.%Nb-2wt.%Si, Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti, Al-40wt.%Nb-2wt.%Bi et Al-40wt.%Nb ont l'impédance la plus élevée dans le bande moyenne fréquence. Les tracés de la phase de Bode révèlent deux constantes de temps, comme le montre la Fig. IV.13.b, ce qui reflète un comportement capacitif typique des matériaux passifs (Seikh et al., 2016). Deux constantes de temps résultent d'une surface hétérogène induite par défauts et/ou ségrégation d'éléments (Morquecho et al., 2012).

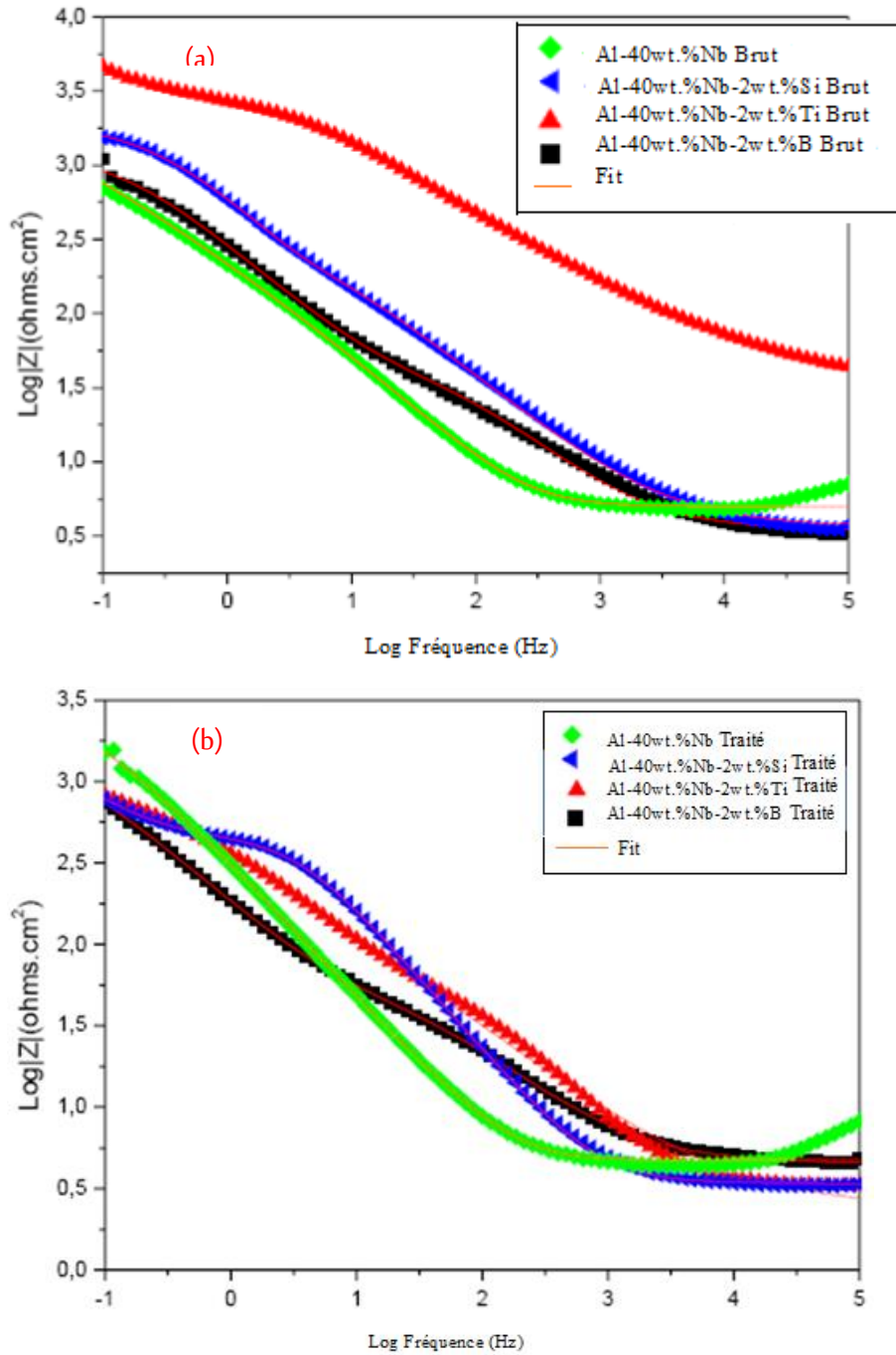


Figure IV. 13 Diagrammes de Bode des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb - 2wt.%X) (X: Ti, Si, B) (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement.

Dans la gamme de basse fréquence, angles de phase approchant 60° pour l'alliage Al-40wt.%Nb brut et traité thermiquement, alliages Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti et angles de phase approchant 70° pour l'alliage Al-40wt.%Nb traité thermiquement et alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti, on note un comportement capacitif (Figures IV.14.a et b). Dans la gamme des fréquences moyennes, l'alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti (Liyana et al., 2017). Possède le plus grand angle de phase, qui était proche de 60° aux hautes fréquences et fréquences intermédiaires. La création de surface de la couche d'oxyde correspond au premier pic dans la fréquence moyenne pour tous les alliages.

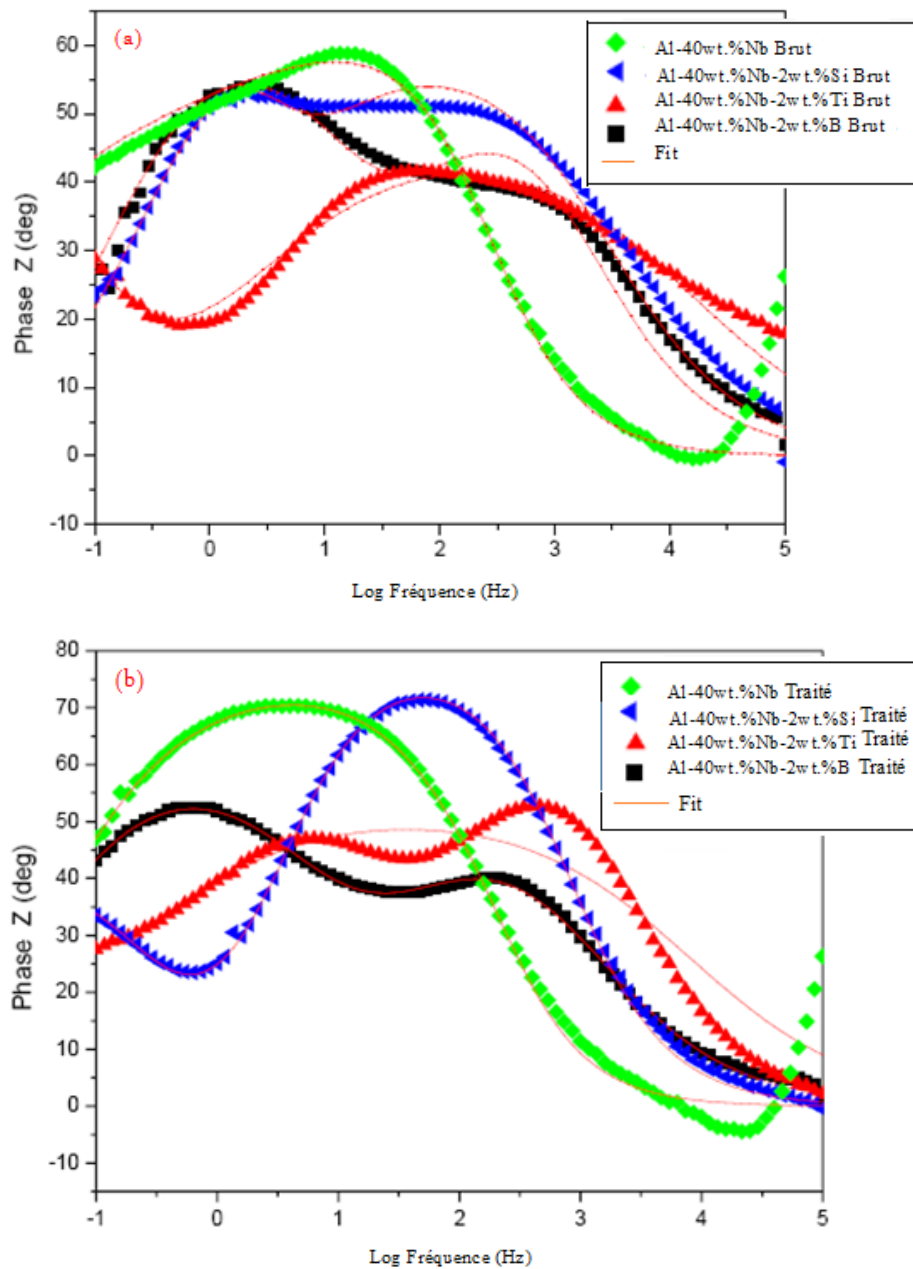


Figure IV. 14 Diagrammes de phase des alliages Al-40wt.%Nb et (Al-40wt.%Nb -2wt.%X) (X : Ti, Si, B) (a) à l'état brut, (b) traités thermiquement.

Références bibliographiques

- Alisina Toloei, Vesselin Stoilov, Derek Northwood Proceedings of the ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE2013 November 13-21, 2013, San Diego, California, USA.
- Arthanari, S., Jang, J.C., Shin, K.S., 2019. Corrosion performance of high pressure die-cast Al-Si-Mg-Zn alloys in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds* 783, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.313>
- Arthanari, S., Jang, J.C., Shin, K.S., 2018. Corrosion studies of high pressure die-cast Al-Si-Ni and Al-Si-Ni-Cu alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 749, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.246>
- Chen, Y., Jepson, W.P., 1999. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. *Electrochimica Acta* 12.
- Dalip Singh, Veena Dhayal, Dinesh Chandra Agarwal, 2019. Corrosion Performance of Nano-Alumina Coatings over Anodized Aluminum Alloy by Dip Coating Method. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 55, 436–442. <https://doi.org/10.3103/S1068375519040148>
- Debili, M.Y., Sassane, N., Boukhris, N., 2017. Structure and corrosion behavior of Al-Co-Ti alloy system. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 64, 443–451. <https://doi.org/10.1108/ACMM-05-2016-1674>
- Djurdjević, M.B., Manasijević, S., Odanović, Z., Dolić, N., 2013. Calculation of Liquidus Temperature for Aluminum and Magnesium Alloys Applying Method of Equivalency. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2013/170527>
- El-Aziz, K.A., Saber, D., Sallam, H.E.-D.M., 2015. Wear and Corrosion Behavior of Al-Si Matrix Composite Reinforced with Alumina. *J Bio Tribo Corros* 1, 5. <https://doi.org/10.1007/s40735-014-0005-5>
- Esquivel, J., Murdoch, H.A., Darling, K.A., Gupta, R.K., 2018. Excellent corrosion resistance and hardness in Al alloys by extended solid solubility and nanocrystalline structure. *Materials Research Letters* 6, 79–83. <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1396262>
- Fan, Q.H., Zhao, Y.M., Huang, J., Ouyang, L.S., Kuang, Q., 2012. Large-scale synthesis of aluminum diboride nanowires by Ni(NO₃)₂ catalyst. *Journal of Crystal Growth* 346, 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.02.026>
- Gauthier, V., Bernard, F., Gaffet, E., Vrel, D., Gailhanou, M., Larpin, J.P., 2002. Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction. *Intermetallics* 10, 377–389. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00010-9)
- Knipling, K.E., Dunand, D.C., Seidman, D.N., 2006. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review. *International Journal of Materials Research* 97, 246–265. <https://doi.org/10.3139/ijmr-2006-0042>
- Liyana, N.K., Fazal, M.A., Haseeb, A.S.M.A., 2017. Polarization and EIS studies to evaluate the effect of aluminum concentration on the corrosion behavior of SAC105 solder alloy. *Materials Science-Poland* 35, 694–701. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0097>

- Mareci, D., Popa, I.M., Ungureanu, G., Aelenei, D., Mirza Rosca, J.C., 2006. Electrochemical response of aluminum in contact with beer. *Scientific Study and Research-Chemistry and Chemical Engineering Biotechnology Food Industry* [ISSN 1582-540X], v. 7 (4), p. 769-778.
- Mondolfo, L.F., 1979. *Aluminium alloys: structure and properties*, Repr. ed. Butterworths, London.
- Morquecho, C.P.C., Meléndez, C.L., Flores-Zamora, M.I., Bautista-Margulis, R.G., Ponce, E., Calderón, F.A., Tiburcio, C.G., Martínez-Villafañe, A., 2012. Electrochemical Impedance Spectroscopy Behavior of Nanometric Al-Cr and Cr-Al Coatings by Magnetron Sputtering. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 9.
- Mostaan, H., Karimzadeh, F., Abbasi, M.H., 2012. Thermodynamic analysis of nanocrystalline and amorphous phase formation in Nb–Al system during mechanical alloying. *Powder Metallurgy* 55, 142–147. <https://doi.org/10.1179/1743290111Y.0000000018>
- Osório, W.R., Cheung, N., Spinelli, J.E., Goulart, P.R., Garcia, A., 2007. The effects of a eutectic modifier on microstructure and surface corrosion behavior of Al-Si hypoeutectic alloys. *J Solid State Electrochem* 11, 1421–1427. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0300-x>
- Palcut, M., Priputen, P., Šalgó, K., Janovec, J., 2015. Phase constitution and corrosion resistance of Al–Co alloys. *Materials Chemistry and Physics* 166, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.032>
- Prach, O., Trudonoshyn, O., Puchnin, M., 2017. Effects of chemical composition on mechanical properties of Al-Mg-Si-Mn based alloys. *Materials Engineering* 10.
- Prakashaiyah, B.G., Vinaya Kumara, D., Anup Pandith, A., Nityananda Shetty, A., Amitha Rani, B.E., 2018. Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives. *Corrosion Science* 136, 326–338. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.021>
- Pride, S.T., Scully, J.R., Hudson, J.L., 1994. Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth. *J. Electrochem. Soc.* 141, 3028–3040. <https://doi.org/10.1149/1.2059275>
- Seikh, A., Baig, M., Ammar, H., Alam, M., 2016. The Influence of Transition Metals Addition on the Corrosion Resistance of Nanocrystalline Al Alloys Produced by Mechanical Alloying. *Metals* 6, 140. <https://doi.org/10.3390/met6060140>
- Sherif, E.-S.M., Ammar, H.R., Khalil, K.A., 2014. Effects of copper and titanium on the corrosion behavior of newly fabricated nanocrystalline aluminum in natural seawater. *Applied Surface Science* 301, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.019>
- Shi, Y., Yang, B., Xie, X., Brechtel, J., Dahmen, K.A., Liaw, P.K., 2017. Corrosion of Al CoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior. *Corrosion Science* 119, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.019>
- Shibli, S.M.A., Jabeera, B., Manu, R., 2007. Development of high performance aluminium alloy sacrificial anodes reinforced with metal oxides. *Materials Letters* 61, 3000–3004. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.062>
- Wang, S., Fu, M., Li, X., Wang, J., Su, X., 2018. Microstructure and mechanical properties of Al–Si eutectic alloy modified with Al–3P master alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 255, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.12.008>

Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Rex, S., Velikanova, T.Ya., 2008. The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.061>

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail traite de l'effet de l'addition du Niobium sur l'Aluminium synthétisé par la technique de fusion par induction à haute fréquence. Les principales remarques de conclusion sont les suivantes :

👉 La diffraction des rayons X et l'analyse thermique montrent que les alliages Al-Nb bruts et traités thermiquement cristallisent dans un mélange de solution solide Al (Nb) et Al_3Nb .

👉 Le composé intermétallique Al_3Nb dispersé dans la matrice fcc α -Al joue un rôle clé dans la résistance à la corrosion du système Al-Nb en obstruant les sites potentiels pour une éventuelle corrosion par piqûres qui serait désastreuse pour le matériau. Cette effet de prévention est d'autant plus visible que la teneur en Niobium est élevée, comme c'est le cas de l'alliage contenant 50wt.% d'Aluminium.

👉 L'alliage 50 wt.% est le plus riche en Niobium et sa structure est totalement différente de celle des autres alliages tant à l'état brut qu'à l'état traité thermiquement. La solution solide d'Aluminium est réduite en une phase mineure qui est confinée dans l'espacement inter-particules Al_3Nb .

👉 L'alliage contenant 50wt.%Nb brut et l'alliage contenant 20wt.% traité 1 h à 500°C, montrent les meilleurs résultats concernant la résistance à la corrosion en milieu salin (3,5 g/l NaCl). L'effet du traitement thermique est de modifier la distribution et la fraction volumique de la phase intermétallique, de sorte qu'après traitement thermique, un alliage peut se retrouver avec une meilleure résistance à la corrosion par rapport à l'état brut.

La nature de l'élément supplémentaire ajouté (tel que bore, silicium, ou titane) à l'alliage binaire Al-40wt.%Nb solidifié rapidement après fusion sous induction magnétique a

Conclusion générale

un impact non seulement sur la microstructure, mais aussi sur les propriétés électrochimiques après immersion dans un milieu salin, comme montré dans cette étude.

A l'état brut, Le potentiel de piqûre des alliages augmente avec la nature des éléments d'addition, dans l'ordre Al-40wt.%Nb brut < Al-40wt.%Nb-2wt.%Si brut < Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut < Al-40wt.%Nb-2wt.%B brut. La vitesse de corrosion évolue avec la nature des éléments dans l'ordre suivant : alliage Al-40wt.%Nb brut < alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Si brut < alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%Ti brut < alliage Al-40wt.%Nb-2wt.%B brut. Cependant, après 1 h de traitement thermique à 500 °C, l'alliage ternaire contenant du silicium a le plus faible potentiel de corrosion par rapport aux deux autres alliages contenant respectivement du bore et du titane, ainsi que l'alliage sans addition, qui voit son potentiel augmenter uniquement en raison de l'action de la température.



Structure and corrosion of Al-40 wt.% Nb-2 wt.% X alloys rapidly solidified from the melt

F. Layachi¹ · M. Y. Debili¹

Received: 8 October 2021 / Accepted: 10 April 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

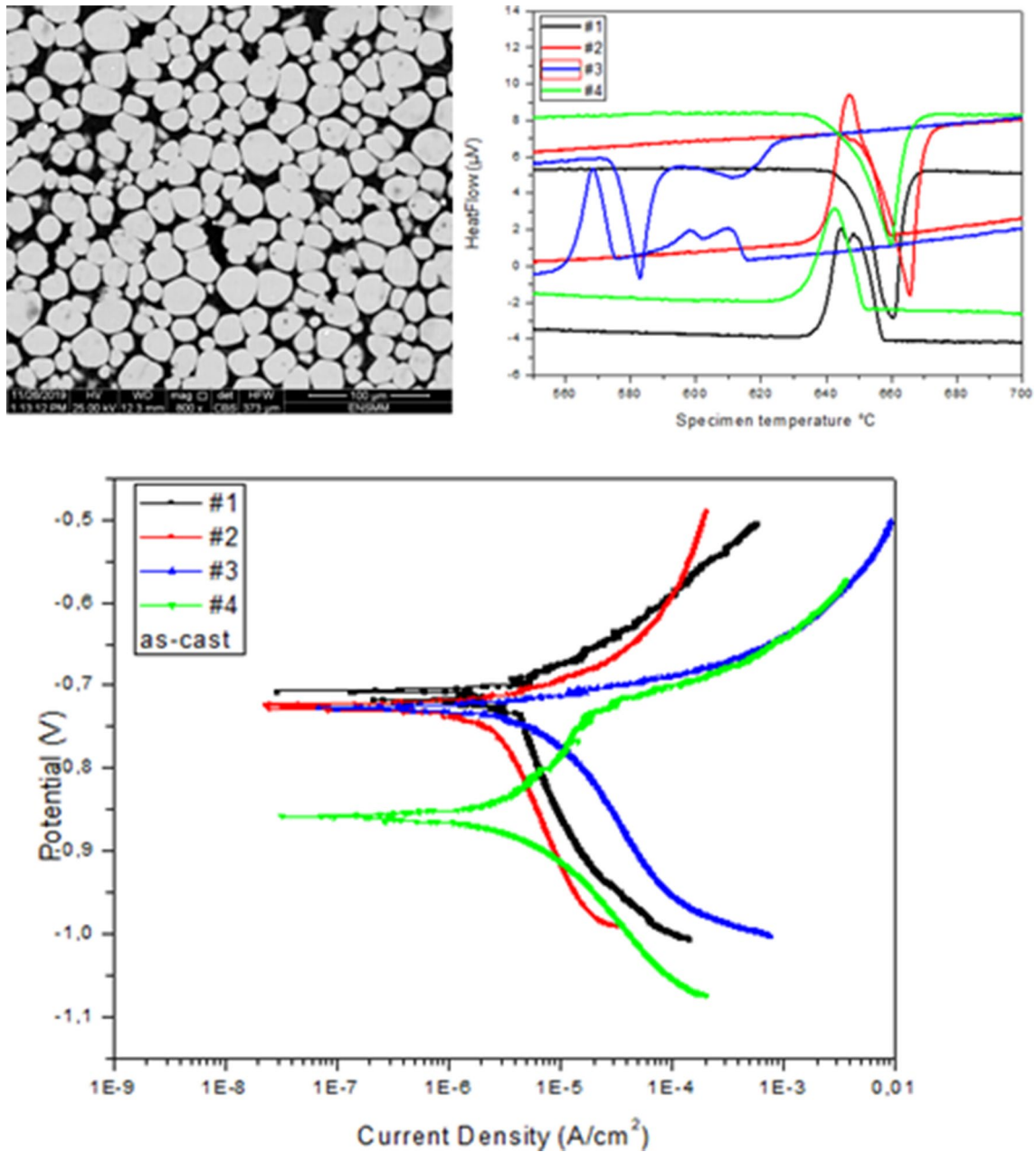
Abstract

The addition of a ternary element such as boron, silicon, or titanium to the binary alloy Al-40 wt.% Nb produced by rapid solidification after electromagnetic fusion results in a modification of the alloy behavior toward corrosion resistance in a saline medium (3.5 g/l NaCl), as measured by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on both as-cast and annealed specimens. Optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the binary Al-40 wt.% Nb alloy #4 and ternary Al-40 wt.% Nb-2 wt.% X (X: B alloy #1, Ti alloy #3, Si alloy #2) alloys, as well as EDS quantitative analysis combined with differential thermal calorimetry (DSC). Except for a smaller particle size in alloy #1 when compared to binary alloy #4, the as-cast solidification microstructure reveals no significant shape changes. When compared to other treated alloys, including binary alloys, heat-treated alloy #3 stands out electrochemically, and as-cast binary alloy # 4 also shines out when compared to cast ternary alloys, demonstrating that microstructure is essential.

✉ M. Y. Debili
mydebili@yahoo.fr

¹ Laboratory of Magnetism and Spectroscopy of Solids LM2S,
Department of Physics, Faculty of Science, Badji Mokhtar
Annaba University, BP. 12, 23000 Annaba, Algeria

Graphical Abstract



Keywords Aluminum · Niobium · Corrosion · Solidification · Structure · Ternary alloys

1 Introduction

Aluminum is more commonly utilized as an alloy in order to improve its mechanical and structural capabilities at high temperatures [1]. Aluminum alloys have the advantage of having a high mechanical strength while maintaining a low density [2], allowing them to be utilized in a variety of industries such as aeronautics, automotive, and architecture,

including roofs, facades, and interior design, decorating, and packaging [3–5]. By changing the stoichiometry and crystal structures of intermetallic alloys, new materials can be created very easily. Transition metal aluminides, such as AlFe, AlNi, and AlCo [6], have intriguing magnetic characteristics [6, 7]. They are corrosion and oxidation resistant. Al-Nb alloys are notable for their high strength, high melting point, low density, and good oxidation resistance

as sacrificial anodes by cathodic protection in seawater of steel [8]. Al-Nb alloys are additionally distinguished by Niobium's near-zero solubility in aluminum, as well as the creation of the intermetallic compound trialuminide Al_3Nb [9, 10]. Many applications require the characterization of solidification microstructures [11]. However, due to the complexity of most alloys' compositions, such an examination is challenging [12]. Rapid solidification (RS) [11] and physical vapor deposition (PVD) [13] are two processes for producing microcrystalline and nanocrystalline materials, and the final material has a polycrystalline structure with no orientation of the preferred crystallographic grain. Because of the creation of the protective layer of oxide Al_2O_3 , diluted aluminum alloys have strong corrosion resistance, which can be increased by anodization [14]. Most researchers [15, 16] acknowledge that preventing aluminum corrosion via pitting in a humid climate is a big difficulty. Aluminum alloys are susceptible to galvanic corrosion, thus caution should be exercised when working with iron and copper [8]. It should be highlighted that alloys in the 2000 and 7000 series have intergranular corrosion and stress corrosion risks [17]. Pitting corrosion is the most prevalent kind of aluminum corrosion in saltwater, and because the pH of seawater (8 to 8.5) is in the region where aluminum and its alloys are susceptible to this type of corrosion, the rate of pitting of aluminum tends to slow down over time. Aluminum is known to pit in Cl^- containing water, especially near fissures or stagnant zones where the passivity is disrupted by differential aeration cells [18, 19]. Aluminum pitting corrosion is a more harmful kind of corrosion. It shows as irregularly shaped holes on the metal's surface and sinks. The diameter and depth of the wells are determined by the type of material, corrosive medium, and environmental conditions that aluminum and its alloys are subjected to. Aluminum is a metal that reacts swiftly to oxidation thermodynamically, and it has strong corrosion resistance in practice. The appropriate choice of extra elements, on the other hand, reduces the risk of corrosion [20]. Element alloys are used to improve qualities that are difficult to get when working with a pure metal. Boron is added to primary aluminum grains to refine them [21–25], enhance corrosion resistance, and improve

mechanical performance [25–28]. A little quantity of boron added to cast pure titanium and $\text{Ti}_{0.5}\text{Si}$ alloy improves tensile strength and elongation [29]. Yen et al. [30] discuss the influence of boron additions on the microstructure and transverse properties of directionally solidified superalloys. When boron was introduced, the transverse creep lifetime and tensile characteristics significantly improved. The ternary Al-Nb-Si system is an outstanding superconducting material as well as a potential material for use in niobium silicide-based composites with great practical qualities comparable to nickel-based super alloys [31]. When compared to the as-cast condition, heat treatment of Al-Si alloy and its composites resulted in significant improvements in corrosion resistance [32]. The electrochemical behavior [33–36] and mechanical properties of Al matrix [34] are influenced by silicon content in the microstructure. Increased silicon concentration increases the tensile strength of aluminum alloys by up to 6% [37]. The increase in silicon content causes dendritic refinement and a more extensive redistribution of the eutectic mixture, resulting in a decrease in corrosion resistance [33]. Because of its low elastic modulus, high biocompatibility, specific strength, good formability, corrosion resistance, and specific strength, titanium (Ti) and its alloys are used in biomedical applications [38]. Increasing the Ti concentration in aluminum alloys to a level above the standard practice for grain refining can improve corrosion characteristics [39]. In equilibrium conditions, titanium is regarded as a low diffusivity alloying element in aluminum [40]. The current challenge is to generate and develop light alloys with superior mechanical and corrosion resistance to meet the rising demand for materials produced for applications that combine energy efficiency with a reduction in greenhouse gas emissions [41]. To that end, we hope to demonstrate in this paper how critical it is to develop the Al-40% Nb-20% M(M: B, Si, Ti) alloy system by rapid solidification after melting under electromagnetic induction, as well as the role that each element added separately to the Al-40% Nb alloy can play in refining the microstructure and improving corrosion and mechanical resistance.

Table 1 Weight percent targeted compositions of the alloys

Alloy	w% Al	w% Nb	wt.% B	wt.% Ti	wt.% Si
#1	60	40	2	–	–
#2	60	40	–	2	–
#3	60	40	–	–	2
#4	60	40	–	–	–

2 Experimental details

2.1 Preparation of the alloys

To assess the structural and electrochemical behavior, four alloys with different chemical compositions of the systems (Al, Nb), (Al, Nb, Ti), (Al, Nb, Si), and (Al, Nb, B) were produced by electromagnetic fusion under induction and rapidly solidified at room temperature. Commercial Al and Nb, Si, Ti, and B elemental powders (99.9% purity) were blended and cold compacted into a cylinder for the first time, and the density of the product was intended for high-frequency induction fusion (HF) and rapidly quenched. Linn Therm 600 type (300 kHz) apparatus has a primary vacuum and a power of 6 Kw. Each sample has a total mass of 5 g before it is prepared. Table 1 provides the target Al, Nb, B, Ti, and Si compositions for each alloy. The samples were then cut with a microtome before being mechanically polished with (600–4000) SiC grinding paper and etched using Keller's reagent solution of (5 ml HF + 9 ml HCl + 22 ml HNO₃ + 74 ml H₂O) for 10 s, after which the bulk was treated at 500 °C for 60 min and air-cooled.

2.2 Characterization techniques

DSC thermograms were obtained using a DSC type LAB-SYS EVO with alumina crucibles to heat the sample under an argon atmosphere. The samples were heated with a temperature rise rate of 12 °C/min in the temperature range of 30–800 °C. For electrochemical characterization, the surface was mechanically polished with SiC emery paper and subsequently treated to remove the impurities by two successive baths of acetone (99.5%) then ethanol (95%) and finally rinsed in deionized water. X-ray diffraction analysis

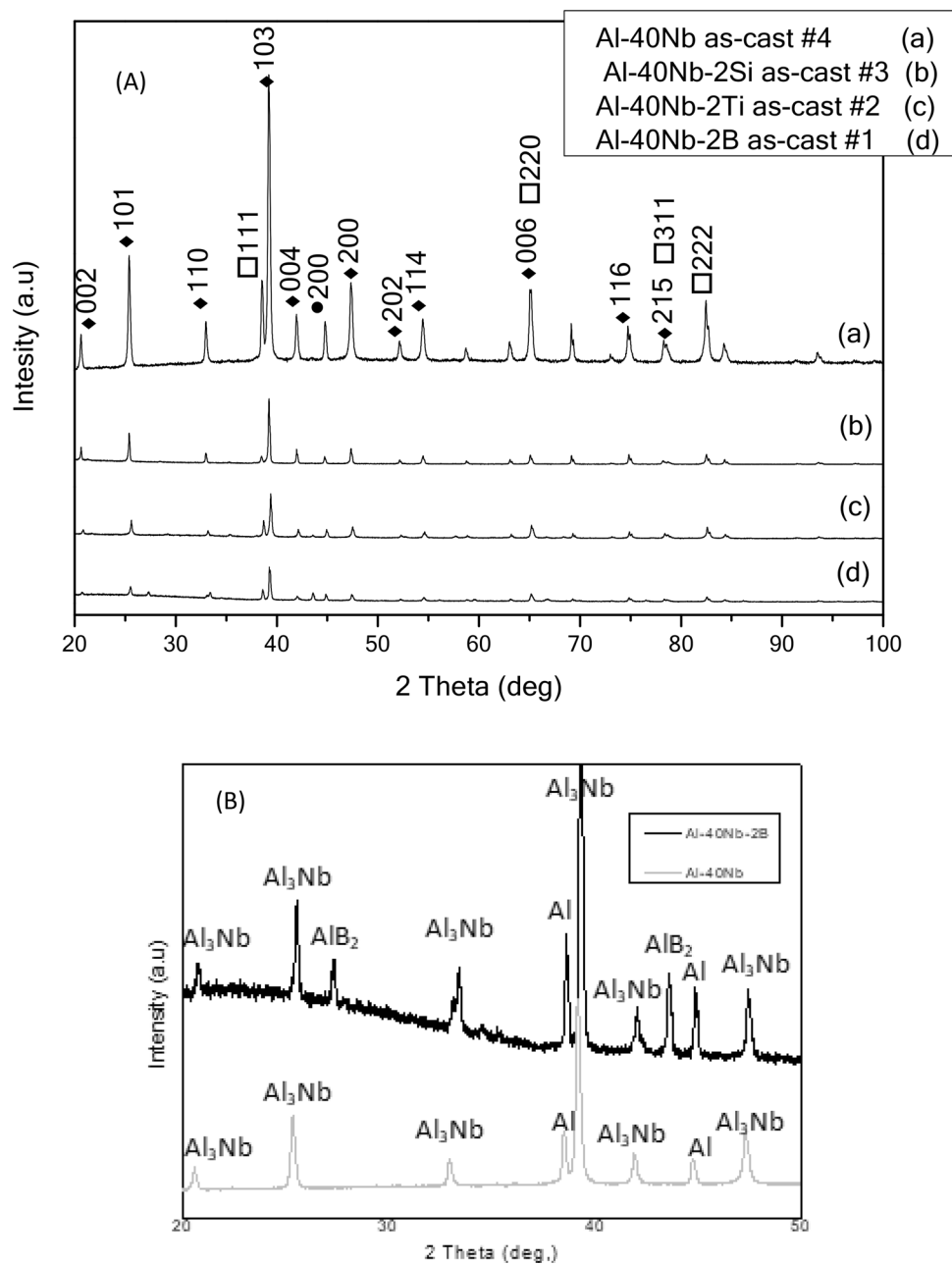
was accomplished with copper anticathode (1.54 Å) from 10° to 100° in 2θ. Electrochemical measurements were performed using a PARSTAT 4000 instrument, controlled by a microcomputer with Versa Studio software to record the curves of polarization, connected to a cell to three electrodes potentiostat manufactured. The electrochemical cell is mounting to three electrodes. The used electrodes are: the working electrode which is the sample, the reference in saturated calomel electrode (SEC) of KCl (E = 0,242 V), and the counter electrode was graphite rode. All the experiments were measured in a corrosive medium by using a solution of sodium chloride (NaCl) to 3.5% for 24 h under potential in open circuit (OCP). The potential that is our equilibrium potential was measured after 24 h. Then polarization curves were recorded with a sweep of an interval –250 mV at 250 mV, compared with the equilibrium potential, and a 0.5 mV/s scanning speed to record the curve of polarization. The electrochemical measurements were performed at room temperature. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed at an open circuit potential (OCP) in the frequency range from 0.1 Hz to 1000 kHz and amplitude equal to 10 (mV RMS). EC-Lab® V10.37 software was used to fit Nyquist plots curves to get a complex equivalent circuit. The surface morphologies of the samples before and after the corrosion test were investigated by light microscopy (Nikon ECLIPS LV150N) and scanning electron microscopy SEM FEI Quanta 250 apparatus equipped with electron dispersion spectroscopy (EDS).

3 Results and discussion

3.1 X-ray diffraction analysis

Figure 1a displays the diffraction patterns of the alloys. In binary alloy, apart from the diffraction peaks emanating from the FCC α-Al solid solution phase according to JCPDS cards 00–004-0787 [42], there are peaks from Al₃Nb tetragonal intermetallic compound according to JCPDS cards 00–004-0787 [42], this is in agreement with the phase diagram of the Al-Nb system [43]. The diffraction peak (111)Al located at 2θ = 38° is close to that of (103)Al₃Nb

Fig. 1 A. X-ray diffraction pattern of Al-Nb-X alloys (\square Al, \blacklozenge Al_3Nb). B. X-ray diffraction patterns of Al-40%Nb (alloy#4) as-cast and Al-40%Nb-2%B (alloy #1) as-cast showing peaks of AlB_2 phase



located at $2\theta = 39^\circ$, the latter is more intense than that of aluminum both in the binary alloy and in the three ternary alloys considered, which proves the relatively high amount of the Al_3Nb phase to the detriment of the α -Al phase. Furthermore, no other additional diffraction peak that may come from a possible intermetallic phase in which titanium or

silicon will be involved is detectable in any of the diffraction diagrams containing 2 wt.% of the addition, this is in favor of a supersaturated aluminum solid solution which can give rise to a solid solution hardening effect. On the other hand, for the alloy containing boron, we observe the presence of diffraction peaks due to the AlB_2 phase, Fig. 1b, according

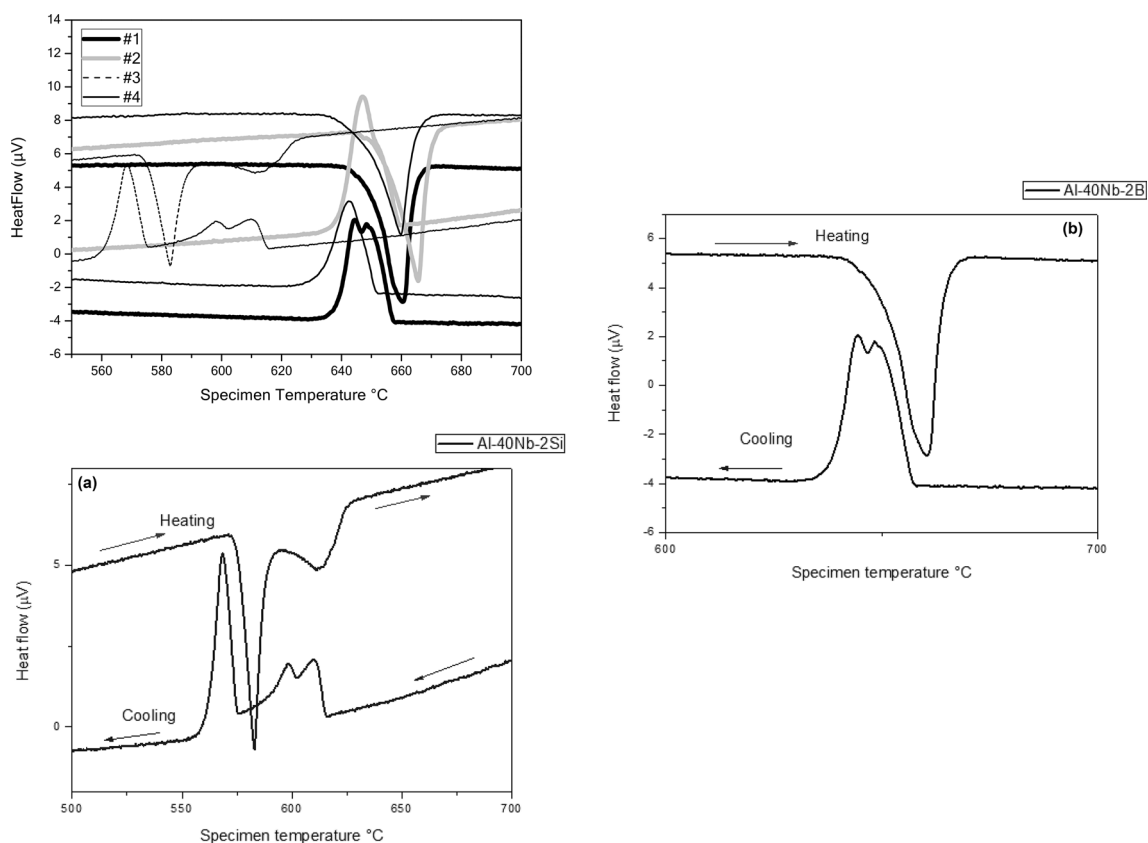


Fig. 2 Heating–cooling (partial temperature range) enlarged zone. **a.** Enlarged zone of the Al-40Nb-2Si thermogram. **b.** Enlarged zone of the Al-40Nb-2B thermogram

to JCPDS card 39–1483 with the space group P6/mmm and lattice parameters of $a = 0.3009$ nm and $c = 0.3262$ nm [44].

3.2 Thermal analysis by DSC

Figure 2 shows the superposition of the DSC thermograms recorded after a heating–cooling cycle at a rate of $12^\circ/\text{min}$, of the different alloys, comparatively to the binary Al-40 wt.% Nb. We note that except for the ternary Al-40 wt.% Nb-2 wt.% Si, all the alloys have an endothermic peak corresponding to the melting of aluminum at the narrow temperature range of $660\text{--}665^\circ\text{C}$ which is predictable for this kind of alloys based on aluminum

and by the literature [45]. The alloy Al-40% Nb-25% Si differs from the others in that it exhibits its first endothermic peak on heating, which most likely corresponds to aluminum melting, at a temperature higher than expected and which is around 610°C ; a second peak situated at 577°C may be attributed to the eutectic transformation, α Al-Si [46], Fig. 2a. Another striking fact in Fig. 2 is the shape of the exothermic peak on cooling in the Al-40% Nb-2% B alloy and which should probably correspond to that of the crystallization of aluminum, indeed this peak presents a clearly visible duplication, Fig. 2b. This could be likened to the crystallization of α Al solid solution and α Al-AlB₂ eutectic [47, 48].

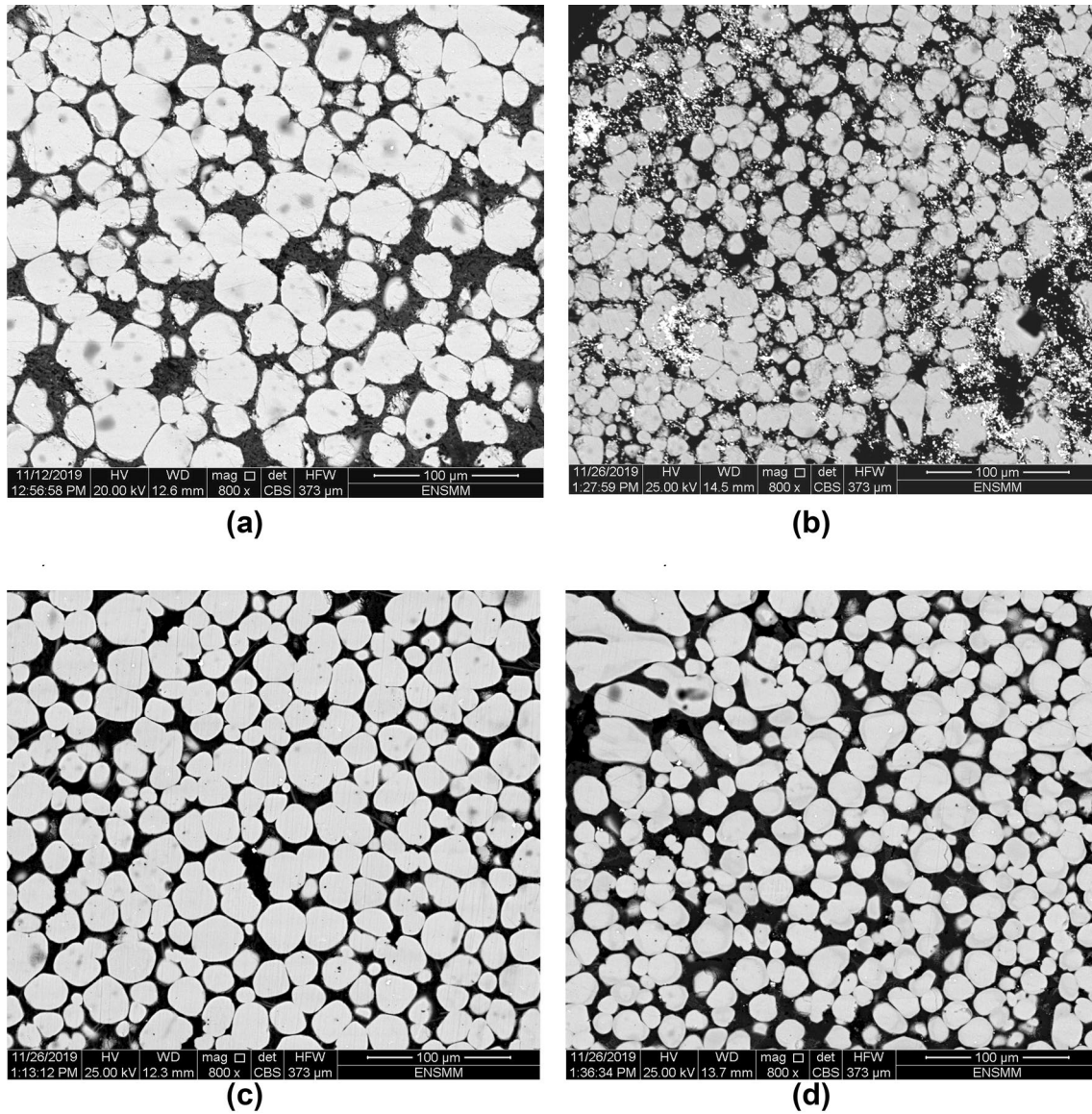


Fig. 3 a–d. BSE images as-cast alloys: (a) Al-40Nb, (b) Al-40Nb-2B, (c) Al-40Nb-2Si, (d) Al-40Nb-2Ti

3.3 Microstructure

Figure 3a–d and 4a–d shows scanning electron microscopy in backscattered electrons (BSE) examinations of the microstructure on all as-cast and heat-treated alloys. Indeed, the structure is primarily composed of two phases: Al solid solution and intermetallic Al_3Nb uniformly disseminated within

the aluminum matrix with an almost cuboidal shape and a volume fraction estimated to be around 80% of the total volume, with an average particle size of 10 to 30 μm . Figure 3b and 4b corresponds to alloy #1 as-cast and heat-treated, respectively, and shows Al_3Nb particles, Figs. 5a–c, covered with flakes of another phase (Fig. 5b) identified as AlB_2 by EDS. This result confirms that of DSC, Fig. 2b. During the

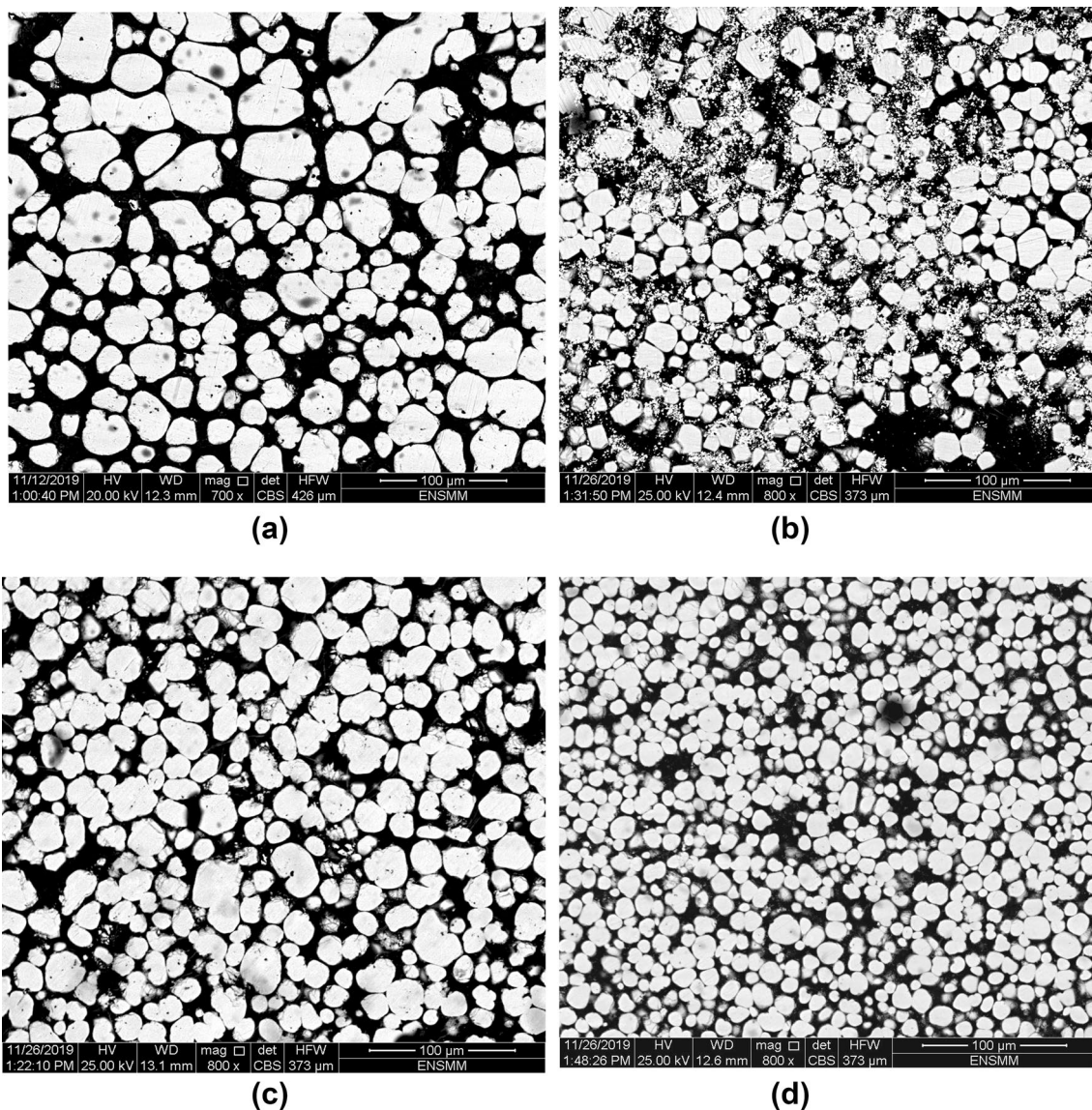


Fig. 4 a–d. BSE images heat-treated alloys (a) Al-40Nb, (b) Al-40Nb-2B, (c) Al-40Nb-2Si, (d) Al-40Nb-2Ti

solidification of liquid aluminum alloys, AlB_2 flakes form [17–20]. Borides have a hexagonal close packed crystal structure (HCP). They can form a fine flake-like structure depending on the cooling rate [8].

3.4 Electrochemical measurements

3.4.1 Potentiodynamic polarization curve

The effect of adding a third element on potentiodynamic polarization curves in Al-40% Nb alloy as cast and heat-treated after immersion for 24 h in 3.5 wt.% NaCl solution is shown in Figs. 6a and b, which is a superposition of the Tafel plot. As can be seen, as-cast and heat-treated alloys

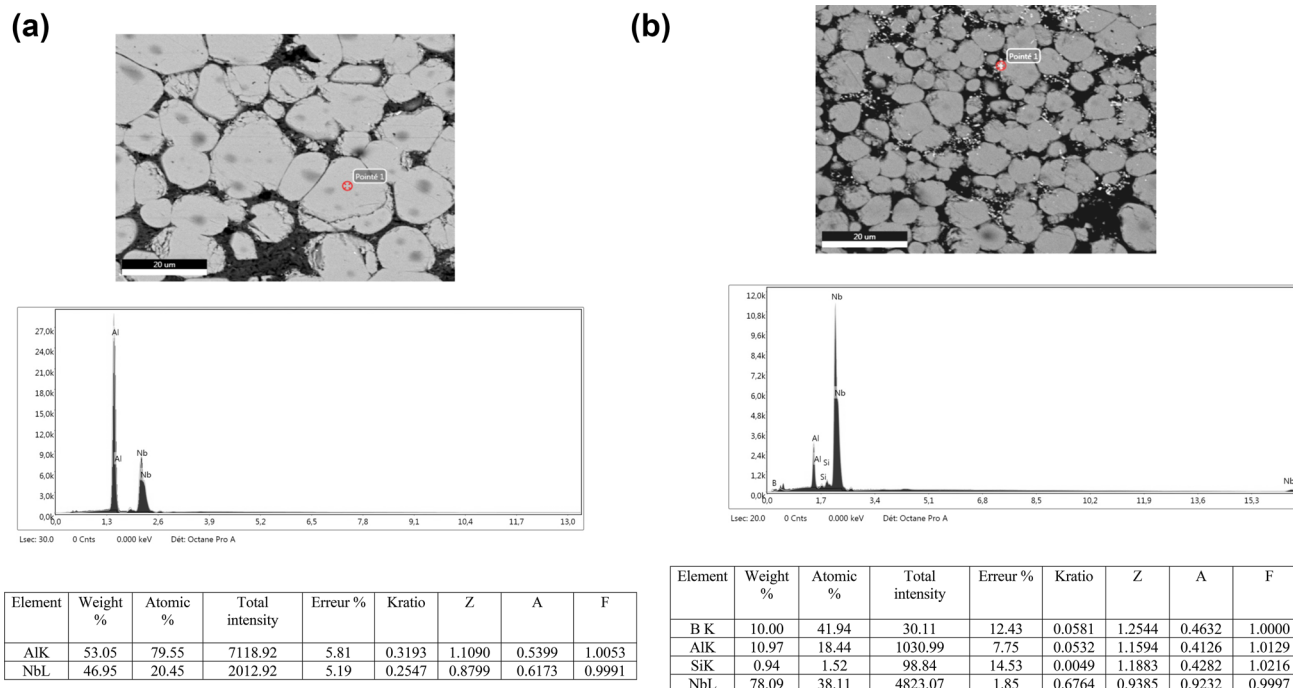


Fig. 5 a–b. EDS analysis from alloy #4 and alloy #1

have different corrosion behavior. The fitted values of β_c , β_a , the corrosion potential (E_{corr}), and the corrosion current density (I_{corr}) of the Al-Nb-X system were obtained from the polarization curves using the Tafel curves extrapolation method and are listed in Tables 2 and 3. The pitting potential of alloys grows with the nature of more elements in the order of #4 as cast < #2 as cast < #3 as cast < #1 as cast, Fig. 7. From this perspective, pitting occurs more quickly in sample #4 as cast because it includes the highest proportion of aluminum. Figure 7 depicts the effect of a 1-h heat treatment at 500 °C, which results in a drop in the potential towards the noble value for all alloys, particularly alloy #3. It should be noted that most commercial alloys have a lower E_{pit} than pure aluminum. Alloying Elements and Their Effects $Mo > V > Ni > Nb > Cr > Si > Ti > Mn$ is the order in which the

alloying elements influence the ennobling of the E_{pit} in aluminum binary alloys [49, 50].

The value of corrosion rate, which changes with the type of the elements in order, backs up this conclusion alloy #4 (as-cast) < alloy #2 (as-cast) < alloy #3 (as-cast) < alloy #1 (as-cast) Fig. 8. The difference in microstructure is mostly responsible for this finding. The greatest Rp values are 2.497(k. cm²) and 5.470(k. cm²) for alloy #3 as-cast and alloy #1 heat treated, respectively. The corrosion rates for alloy #1 as-cast and alloy #2 heat-treated are $170.95 \times 10^{-3}(\text{mm. y}^{-1})$ and $144.741 \times 10^{-3}(\text{mm. y}^{-1})$ respectively. Table 4 compares the electrochemical properties of several binary and ternary aluminum alloys reported in the literature, indicating how alloying components affect corrosion behavior. The volume proportion of the second phase,

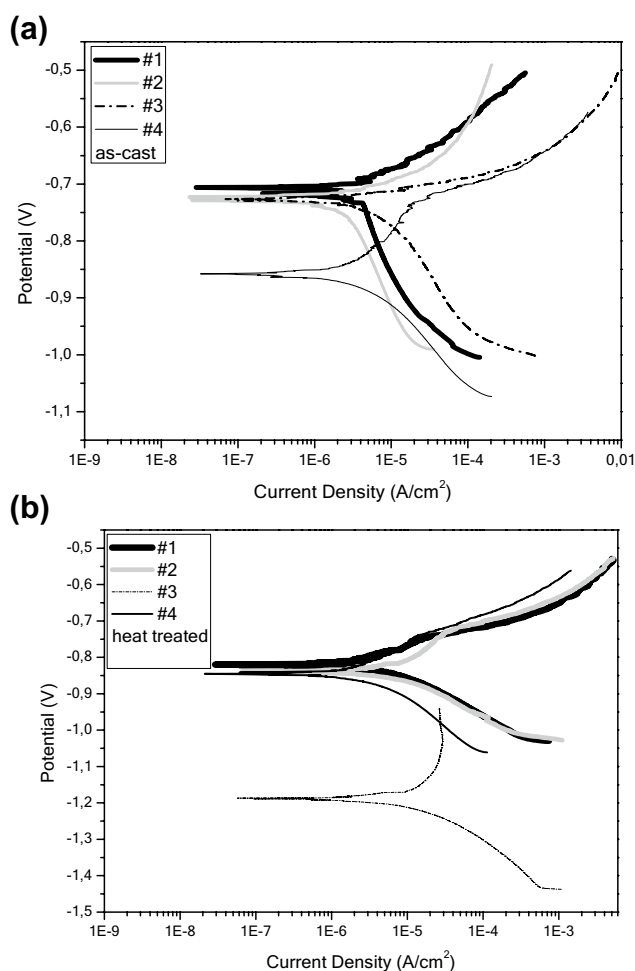


Fig. 6 **a.** Potentiodynamic polarization curves of Al-Nb and Al-Nb-X alloys as cast in 3.5 wt.% NaCl medium at room temperature. **b.** Potentiodynamic polarization curves of Al-Nb and Al-Nb-X heat treated alloys in 3.5 wt.% NaCl medium at room temperature

Table 2 Electrochemical parameters of Al-Nb and Al-Nb-X as-cast with different Nb content 3.5% NaCl solution at room temperature

Alloy state	Potential (VSCE)	Current density ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Cathodic beta (VSCE)	Anodic beta (VSCE)	$R_p(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_R \times 10^{-3} (\text{mm}\cdot\text{y}^{-1})$
As-cast						
Alloy #1	-0.710	17.717	0.317	0.066	1.344	170.95
Alloy #2	-0.726	4.397	0.129	0.029	2.387	44.42
Alloy #3	-0.725	7.447	0.295	0.050	2.497	74.22
Alloy #4	-0.859	3.82	0.101	0.177	9.93	38.1

Table 3 Electrochemical parameters of Al-Nb and Al-Nb-X heat treated with different Nb content 3.5% NaCl solution at room temperature

Alloy state	Potential (V_{SCE})	Current density ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Cathodic beta (V_{SCE})	Anodic beta (V_{SCE})	$R_p (\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_R \times 10^{-3} (\text{mm}\cdot\text{y}^{-1})$
Heat treated						
Alloy #1	-0.810	2.754	0.082	0.060	5.470	26.57
Alloy #2	-1.192	14.325	0.122	0.362	2.760	144.741
Alloy #3	-0.834	6.242	0.100	0.091	3.326	62.211
Alloy #4	-0.743	5.00	0.239	0.044	3.25	49.9

as well as its distribution in the matrix, influence corrosion resistance. As a result, the alloy's hardness is critical, and it increases in lockstep with the corrosion potential [49]. The hardness of the binary Al-40% Nb alloy, for example, is around 423.5Hv, rising to 490.85Hv for Al-40% Nb-2%Ti, 494.16Hv for Al-40% Nb-2% B, and 456.27 Hv for Al-40% Nb-2% Si.

3.4.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Figure 9a–b shows Nyquist plots of as-cast and heat-treated Al-Nb alloys assessed in a 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature. A semicircle arcs diagram is commonly regarded as a charge transfer mechanism on an inhomogeneous surface [53, 54]. By assuming an electric equivalent circuit (ECC) for the interface between electronic (electrode) and ionic conducting (electrolyte) materials, semicircle behavior can be understood. EC-Lab® V10.37 is used to fit EIS data, as well as a complicated equivalent circuit model of samples with distinct addition elements (B, Ti, Si) as-cast alloy #1, as-cast alloy #2, as-cast alloy #3, and binary as-cast (Al-40% Nb). Figure 10 shows alloy # 4, which is made up of resistance (R_s) in series with (Z_{CPE1}) in parallel arrangement with (R_1) and (Z_{CPE2}) in parallel arrangement with (R_2), where R_s is the ohmic resistance of the electrolyte between the working electrode (W_E) and reference electrode (R_E). In addition, Z_{CPE1} denotes the oxide layer's capacitance, whereas R_1 denotes the passive layer's polarization resistance. The Z_{CPE2} constant phase element is also important to consider because of the double layer capacitance, and R_2 is the charge transfer resistance. $Z_{\text{CPE}} = 1/(Q(i\omega)^n)$ $i = (-1)^{1/2}$, ω is the angular frequency, $\omega = 2\pi f$ and f is the frequency, $n = 0$ corresponds to a pure resistor, $n = 1$ to a

Fig. 7 Pitting potential (Epit) variation versus third element (As-cast and heat treated)

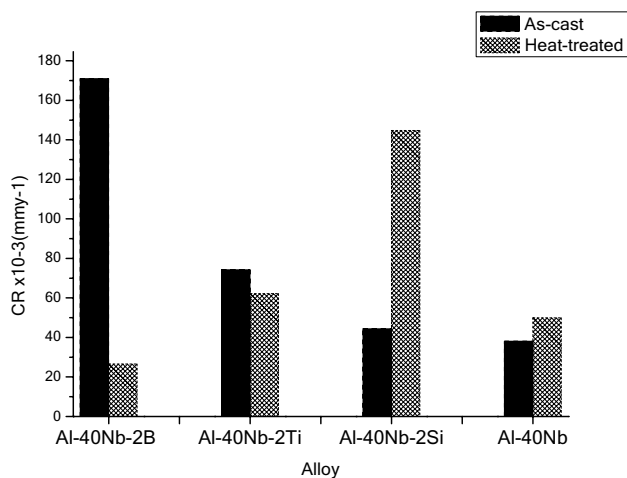
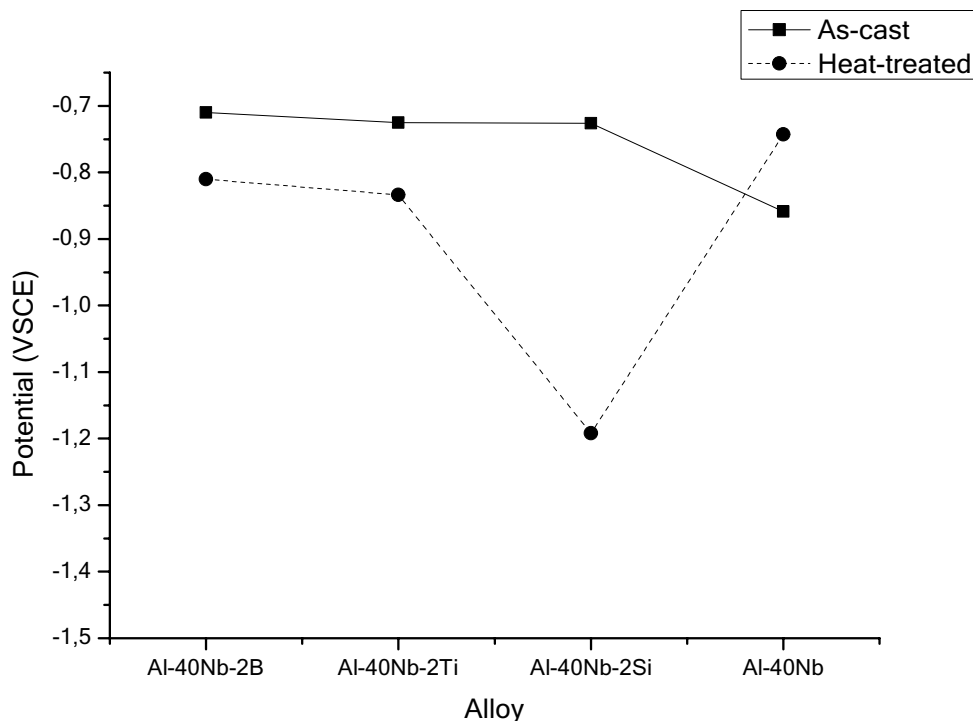


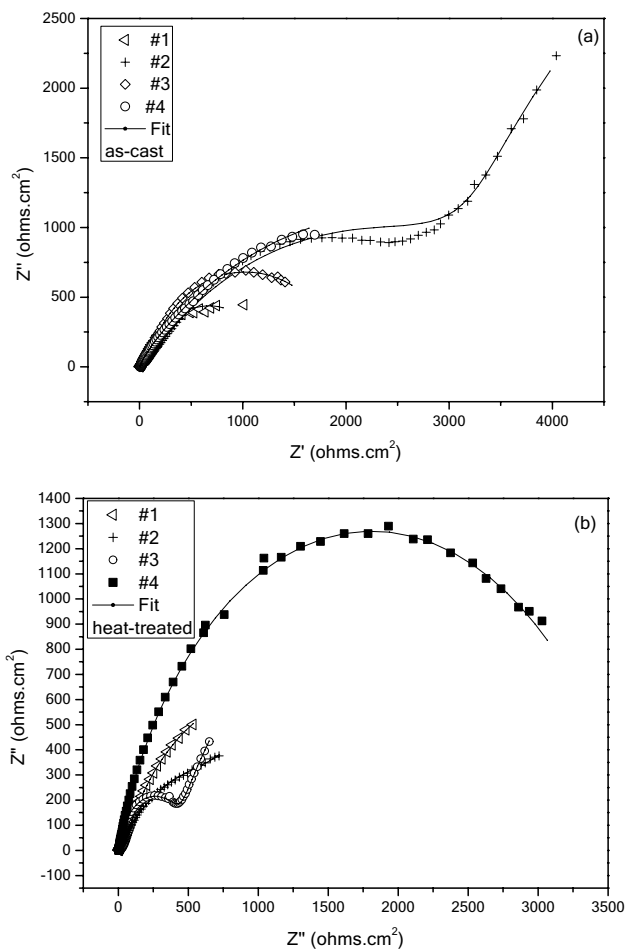
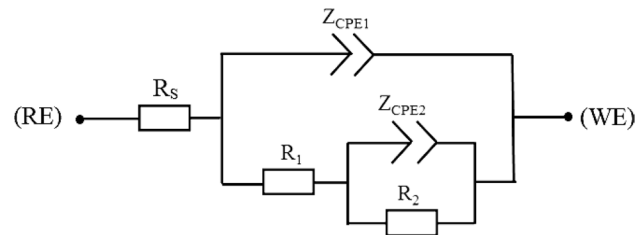
Fig. 8 Corrosion rate variation versus nature of addition element (As-cast and heat-treated)

pure capacitor, and $n=0.5$ to a Warburg type impedance [55].

Porosity and roughness have been linked to changes in n value [56]. The corrosion resistance is proportional to the diameter of the Nyquist semicircle. It's worth noting that the best electrochemical corrosion behavior corresponds to the largest semicircle arc. Higher R_{ct} values indicate the creation of a persistent oxide layer on the surface, which significantly improves the alloy's corrosion resistance. Two dominant processes may be envisaged occurring in tandem, according to Nyquist plots: one capacitive behavior of charge separation at interface and the other resistive behavior of electron transfer process. The combination of these two processes produces a capacitive semicircle response on a Nyquist plot, from which the Nyquist data for alloy #2 as cast (Fig. 11a) exhibit arc-like behavior over the frequency

Table 4 Electrochemical features of some Al base alloys

Alloy system	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (V_{SCE}) mV	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	Epit (V_{SCE})	Rp ($k\Omega \text{ cm}^2$)	CR (mm/year)	Refs
Al-9%Si	0.98	-722	-	-	-	-	-	[36]
Al-7% Si As-cast	-	-600	-	-	-	-	0.0216	[33]
Al-7% Si Heat-treated	-	-925	-	-	-	-	0.002	[33]
Al-10%Cu-5%Ti	8.2	-1.1	255	145	-	4.90	0.09	[40]
Al-5%Ti	-	-	-	-	-303	-	-	[49]
Al-5%Mo	-	-	-	-	-46	-	-	[49]
Al-5%V	-	-	-	-	-120	-	-	[49]
Al-5%Si	-	-	-	-	-202	-	-	[49]
Al-5%Nb	-	-	-	-	-144	-	-	[49]
Al-40%Nb As-cast	0.38	-859	177	101	-	9.93	0.00381	Present work
Al-40%Nb Heat-treated	0.05	-743	44	239	-	3.25	0.00499	Present work
Al-24%Co	0.13	-706	-	-	-	-	-	[51]
Al-15%Co-2%Ti	0.04	-490	-	-	-	-	-	[52]

**Fig. 9** a–b Nyquist plots of Al-Nb alloys as-cast and heat-treated**Fig. 10** Equivalent circuit model of samples with different addition elements (B, Ti, Si)

range investigated and the diameter of the arc is larger than of the other samples and is associated with lower corrosion rate [57, 58], for heat-treated alloys it is alloy #4 which shows the best impedance parameter obtained after the fit. The changes on the surface of the sample during the EIS experiment were seen using the Bode plot generated from the EIS data.

Figure 11a shows that the impedance value of alloy #2 as-cast is the highest over the entire frequency range, while alloy #4 has the lowest impedance in both the medium and high-frequency ranges. Otherwise, heat-treated alloys #3, #2, and #4 have the highest impedance value in the low-frequency range, while alloys #4, #1, #2, and #3 have the highest impedance value in the high-frequency range. The alloys #2, #3, #1, and #4 have the highest impedance in the medium-frequency band. The Bode-phase plots reveal two-time constants, as shown in Fig. 11b, which reflects a highly capacitive behavior typical of passive materials [59]. Two-time constants result from a heterogeneous surface induced by defects and/or element segregation [60]. Low-frequency phase angles approaching 60° for as-cast #4 and heat-treated

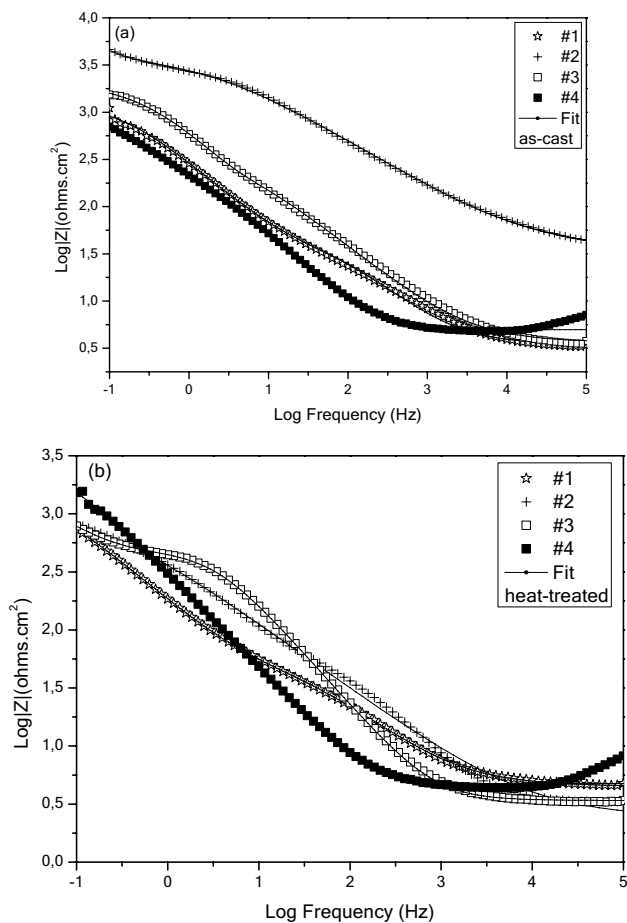


Fig. 11 a–b. Bode plots of Al-Nb alloys as-cast and heat-treated

#3 alloys, and phase angles approaching 70° for heat-treated alloy #4 and alloy #3 alloys, indicating capacitive behavior (Figure 12a and b). In the medium-frequency range, alloy 3# [61] had the largest phase angle, which was close to 60° at high-intermediate frequencies. The creation of the surface oxide layer corresponds to the first peak in the middle frequency for all alloys.

4 Conclusion

The nature of the additional element (such as boron, silicon, or titanium) added to the binary alloy Al-40% Nb rapidly solidified after melting under magnetic induction has an impact not only on the microstructure but also on the electrochemical properties after immersion in saline solution, as shown in this study.

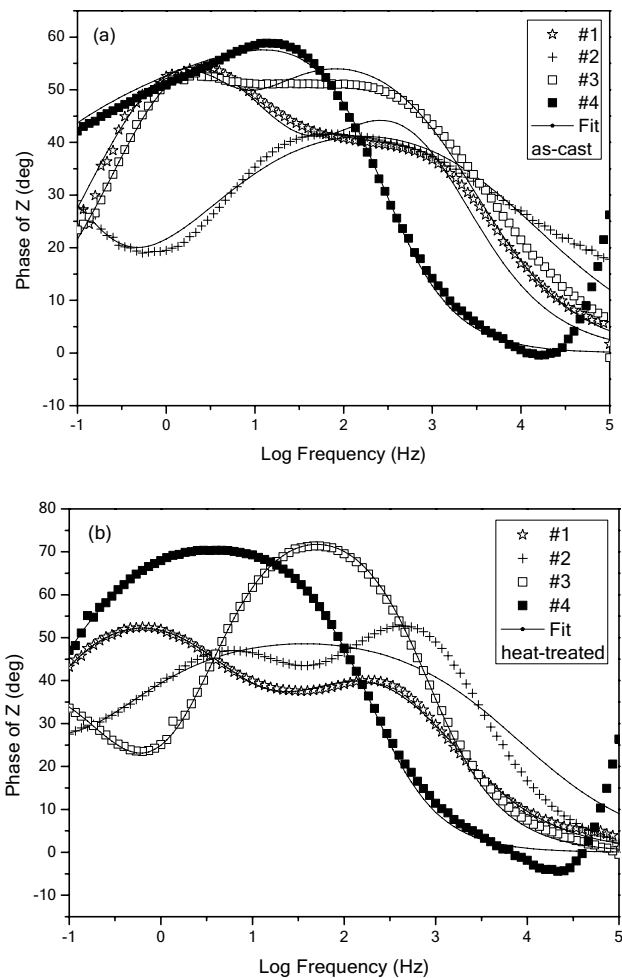


Fig. 12 a–b. Phase plots of Al-Nb alloys as-cast and heat-treated

In the raw condition, the three components considerably improve the binary alloy's corrosion and strengthening characteristics.

The pitting potential of alloys increases with the nature of additional elements in the order of #4 as-cast < #2 as-cast < #3 as-cast < #1 as-cast, according to the findings.

The corrosion rate changes with the nature of the elements in the following order: alloy #4 as-cast < alloy #2 as-cast < alloy #3 as-cast < alloy #1 as-cast. However, after 1 h of heat treatment at 500°C , the ternary alloy containing silicon has the lowest corrosion potential when compared to the two other alloys containing boron and titanium, respectively, as well as the alloy without addition, which sees its potential increase solely due to temperature action.

Acknowledgements The authors are very grateful to the DGRSDT for financial assistance and to researchers at the ENSMM Annaba for SEM observations.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Audebert F, Galano M, Saporiti F (2014) The use of Nb in rapid solidified Al alloys and composites. *J. Alloys Compounds* 615:S621–S626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.129>
- Schwarz H-G, Briem S, Zapp P (2001) Future carbon dioxide emissions in the global material flow of primary aluminium. *Energy* 26(8):775–795. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(01\)00032-9](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00032-9)
- Hirsch J (2011) Aluminium in innovative light-weight car design. *Mater Trans* 52(5):818–824. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201132>
- Toros S, Ozturk F, Kacar I (2008) Review of warm forming of aluminum–magnesium alloys. *J Mater. Process Technol* 207(1–3):1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.057>
- Rambabu P, Prasad NE, Kutumbarao VV, Wanhill RJH (2017) Aluminium alloys for aerospace applications. In: Prasad NE, Wanhill RJH (eds) *Aerospace materials and material technologies*. Springer, Singapore, pp 29–52
- K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. In *Smart corrosion protection, in Intermetallic Matrix Composites*, Elsevier, 2018, p. 425–462.
- Ujah CO, Popoola API, Popoola OM, Aigbodion VS (2018) Electrical conductivity, mechanical strength and corrosion characteristics of spark plasma sintered Al–Nb nanocomposite. *Int J Adv Manuf Technol*. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-3128-x>
- Shibli SMA, Jabeera B, Manu R (2007) Development of high performance aluminium alloy sacrificial anodes reinforced with metal oxides. *Mater Lett* 61(14–15):3000–3004. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.062>
- Pramod SL, Bakshi SR, Murty BS (2015) Aluminum-based cast in situ composites: a review. *J Mater Eng Perform* 24(6):2185–2207. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1424-2>
- Di Franco F, Santamaria M, Di Quarto F, La Mantia F, de Sá AI, Rangel CM (2013) Dielectric properties of Al–Nb amorphous mixed oxides. *ECS J State Science Technol* 2(11):205–210. <https://doi.org/10.1149/2.012311jss>
- Ghandvar H, Idris MH, Asma T, Bakar A, Nafari A, Ahmad N (2020) Microstructural characterization, solidification characteristics and tensile properties of Al 15%Mg2Si–x(Gd–Sb) in-situ composite. *J Mater Res Technol* 9(3):3272–3291
- Abboud J, Mazumder J (2020) Developing of nano sized fibrous eutectic silicon in hypereutectic Al–Si alloy by laser remelting. *Sci Rep* 10:12090. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69072-1>
- Saidman SB, Garcia SG, Bessone JB (1995) Electrochemical behaviour of Al–In alloys in chloride solutions. *J Appl Electrochem*. <https://doi.org/10.1007/BF00262964>
- D. R. Salinas, Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: case of Al±Zn, p. 9.
- Shayeb HAE (2001) Effect of gallium ions on the electrochemical behaviour of Al, Al±Sn, Al±Zn and Al±Zn±Sn alloys in chloride solutions. *Corr Sci* 43(3):643–654
- Gudić S, Smoljko I, Kliškić M (2010) Electrochemical behaviour of aluminium alloys containing indium and tin in NaCl solution. *Mater Chem Phys* 121(3):561–566. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.040>
- Mostaan H, Karimzadeh F, Abbasi MH (2012) Thermodynamic analysis of nanocrystalline and amorphous phase formation in Nb–Al system during mechanical alloying. *Powder Metallurgy* 55(2):142–147. <https://doi.org/10.1179/1743290111Y.000000018>
- Gauthier V, Bernard F, Gaffet E, Vrel D, Gailhanou M, Larpin JP (2002) Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl3 via MASHS reaction. *Intermetallics* 10(4):377–389. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00010-9)
- Almeida A, Petrov P, Nogueira I, Vilar R (2001) Structure and properties of Al–Nb alloys produced by laser surface alloying. *Mater Sci Eng A* 303(1–2):273–280. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01838-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01838-4)
- Mareci D, Popa IM, Ungureanu G, Aelenei D, MirzaRosca JC (2006) Electrochemical response of aluminum in contact with beer. *Sci Study Res-Chem Chem Eng Biotechnol Food Ind* 7(4):769–778
- Rana RS, Purohit R, Das S (2012) Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum. *Alloy Composites* 2(6):8
- Guzowski MM, Sigworth GK, Sentner DA (1987) The role of boron in the grain. *MTA* 18(4):603–619. <https://doi.org/10.1007/BF02649476>
- Chen Y, Pan Y, Lu T, Tao S, Wu J (2014) Effects of combinative addition of lanthanum and boron on grain refinement of Al–Si casting alloys. *Mater Design* 64:423–426. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.068>
- Yuying W, Xiangfa L, Xiufang B (2007) Effect of boron on the microstructure of near-eutectic Al–Si alloys. *Mater Characterization* 58(2):205–209. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.04.009>
- Sarkar R, Ghosal P, Muraleedharan K, Nandy TK, Ray KK (2011) Effect of boron and carbon addition on microstructure and mechanical properties of Ti–15–3 alloy. *Mater Sci Eng A* 528(13–14):4819–4829. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.014>
- Hernandez-Rodriguez M, Laverde-Cataño D, Lozano D, Martinez-Cazares G, Bedolla-Gil Y (2019) Influence of boron addition on the microstructure and the corrosion resistance of CoCrMo alloy. *Metals* 9(3):307. <https://doi.org/10.3390/met9030307>
- Wang M, Hu K, Liu G, Liu X (2020) Synchronous improvement of electrical and mechanical performance of A356 alloy reinforced by boron coupling nano-AlNp. *J Alloys Compounds* 814:152217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152217>
- Cui X, Wu Y, Zhang G, Liu Y, Liu X (2017) Study on the improvement of electrical conductivity and mechanical properties of low alloying electrical aluminum alloys. *Composites B Eng* 110:381–387. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.042>
- Cui X, Wu Y, Liu X, Zhao Q, Zhang G (2015) Effects of grain refinement and boron treatment on electrical conductivity and mechanical properties of AA1070 aluminum. *Mater Design* 86:397–403. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.149>
- Zhu J, Kamiya A, Yamada T, Shi W, Naganuma K (2003) Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys. *Mater Sci Eng A* 339(1–2):53–62. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00102-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00102-8)
- Yan BC, Zhang J, Lou LH (2008) Effect of boron additions on the microstructure and transverse properties of a directionally solidified superalloy. *Mater Sci Eng A* 474(1–2):39–47. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.082>

32. Baetzner C, Beuers J, Hoch M, Korniyenko K (2009) Aluminium—Niobium—Silicon. LandoltBörnstein. https://doi.org/10.1007/978-3-540-88053-0_12
33. El-Aziz KA, Saber D, Sallam HE-DM (2015) Wear and corrosion behavior of Al–Si matrix composite reinforced with alumina. *J Bio TriboCorros* 1(1):5. <https://doi.org/10.1007/s40735-014-0005-5>
34. Osório WR, Goulart PR, Garcia A (2008) Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al–Si alloys. *Mater Lett* 62(3):365–369. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.051>
35. Bandil K et al (2019) Microstructural, mechanical and corrosion behaviour of Al–Si alloy reinforced with SiC metal matrix composite. *J Composite Mater* 53(28–30):4215–4223. <https://doi.org/10.1177/0021998319856679>
36. Osório WR, Cheung N, Spinelli JE, Goulart PR, Garcia A (2007) The effects of a eutectic modifier on microstructure and surface corrosion behavior of Al–Si hypoeutectic alloys. *J Solid State Electrochem* 11(10):1421–1427. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0300-x>
37. Revilla RI, De Graeve I (2018) Influence of Si content on the microstructure and corrosion behavior of additive manufactured Al–Si alloys. *J. Electrochem. Soc.* 165(13):C926–C932. <https://doi.org/10.1149/2.0101814jes>
38. Kumar V, Mehdi H, Kumar A (2015) Effect of silicon content on the mechanical properties of aluminum. *Alloy* 02(04):6
39. Sasikumar Y, Indira K, Rajendran N (2019) Surface modification methods for titanium and its alloys and their corrosion behavior in biological environment: a review. *J Bio TriboCorros* 5(2):36. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0229-5>
40. Sherif E-SM, Ammar HR, Khalil KA (2014) Effects of copper and titanium on the corrosion behavior of newly fabricated nanocrystalline aluminum in natural seawater. *Appl Surf Sci* 301:142–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.019>
41. Yasakau KA, Zheludkevich ML, Ferreira MGS (2018) Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. In: Mitra R (ed) *Smart corrosion protection*. Woodhead Publishing, Intermetallic Matrix Composites, pp 425–462
42. Knipling KE, Dunand DC, Seidman DN (2006) Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys—a review. *Z Metallkd* 97(3):246
43. Witusiewicz VT, Bondar AA, Hecht U, Rex S, Velikanova TY (2008) The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti. *J. Alloys Compd.* 465:64
44. Fan QH, Zhao YM, Huang J, Ouyang LS, Kuang Q (2012) Large-scale synthesis of aluminum diboride nanowires by Ni(NO₃)₂ catalyst. *J Cryst Growth* 346:75–78
45. Djurdjević MB, Manasijević S, Odanović Z, Dolić N (2013) Calculation of liquidus temperature for aluminum and magnesium alloys applying method of equivalency. *Adv Mater Sci Eng* 2013:1–8
46. Wang S, Xiazhang MF, Wang LJ, Su X (2018) *J Mater Process Technol* 255:105–109
47. Prach O, Trudonoshyn O, Puchnin M (2017) Effects of chemical composition on mechanical properties of Al–Mg–Si–Mn based alloys. *Mater Eng—Materiálové inžinierstvo* 24:11–20
48. Mondolfo LF (1976) *Aluminum alloys: structure and properties*. Butterworths, London, pp 312–53
49. Esquivel J, Murdoch HA, Darling KA, Gupta RK (2018) Excellent corrosion resistance and hardness in Al alloys by extended solid solubility and nanocrystalline structure. *Mater Res Lett* 6(1):79–83. <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1396262>
50. Pride ST, Scully JR, Hudson JL (1994) Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth. *J Electrochem Soc* 141:3028–3040
51. Palcut M, Priputen P, Šalgó K, Janovec J (2015) Phase constitution and corrosion resistance of Al–Co alloys. *Mater Chem Phys* 166:95–104
52. Debili MY, Sassane N, Boukhris N (2017) Structure and corrosion behavior of Al–Co–Ti alloy system. *Anti Corros Methods Mater* 64:443–451
53. Shi YZ, Yang B, Xie X, Brechtl J, Dahmen KA, Liaw PK (2017) Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al content and potential scan-rate dependent pitting behavior. *Corros Sci* 119:33
54. Singh D, Dhayal V, Agarwal DC (2019) *Surf Eng Appl Electrochem* 55(4):436–442
55. A. Toloei, V. Stoilov, D. Northwood. Proceedings of the ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE 2013 November 13–21, 2013, San Diego, California, USA.
56. Chen Y, Jepson WP (1999) EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. *Electrochim Acta* 44(24):4453–4464
57. Prakashaiah, B. G., *Corros Sci* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.021>.
58. Arthanari S, Jang JC, Shin KS (2019) *J Alloys Compd* 783:494–502
59. Seikh AH, Baig M, Ammar HR, Alam MA (2016) The influence of transition metals addition on the corrosion resistance of nanocrystalline Al alloys produced by mechanical alloying. *Metals* 6:140
60. Morquech CPC et al (2012) *Int. J. Electrochem. Sci.* 7:1125–1133
61. Liyana NK, Fazal MA, Haseeb ASMA (2018) Polarization and EIS studies to evaluate the effect of aluminum concentration on the corrosion behavior of SAC105 solder alloy. *Mater Sci-Poland* 35(4):694–701

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Structure and Corrosion Behaviour of Al–Nb Alloys

F. Layachi^a, M. Y. Debili^{a, *}, and H. Bedboudi^a

^a *Laboratory of Magnetism and Spectroscopy of Solids LM2S, Department of Physics, Faculty of Science, Badji Mokhtar Annaba University BP.12, Annaba, 23000 Algeria*

**e-mail: mydebili@yahoo.fr*

Received January 20, 2021; revised June 2, 2021; accepted July 22, 2021

Abstract—Effects of niobium content on the microstructure and corrosion were investigated on various Al–*x*% Nb alloys (*x*: 10, 20, 25, 30, 40, and 50 wt %) prepared by high-frequency electromagnetic fusion melting and solidification at room temperature. Microstructural characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Vickers microhardness, and scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical tests in 3.5 wt % NaCl solution, via potentiodynamic polarization curves and impedance spectroscopy (EIS) was accomplished on both as-cast and annealed alloys. All of the results highlight the role played by the intermetallic trialuminide compound Al₃Nb dispersed within the matrix consisting of α -Al solid solution. The volume fraction of the Al₃Nb intermetallic phase controls the mechanical properties through the microhardness acting as reinforcement of the α -Al matrix in the manner of a composite material. It also acts as a precaution against corrosion by the pitting of aluminum. This effect naturally varies according to the niobium content and the distribution of the intermetallic phase.

Keywords: aluminium–niobium, alloy, Al₃Nb, corrosion, microstructure

DOI: 10.1134/S1023193522050081

INTRODUCTION

The addition of an appropriate metal improve properties and leads to a change in the microstructure of aluminum-based alloys which are extensively used in industry fields for reducing energy consumption and pollution [1] and are environmentally friendly because they lead to lower CO₂ emissions [2–5], due to their remarkable properties such as low density (2.71 g/cm³), high-strength, easy workability, good corrosion resistance in a variety of aggressive environments [6, 7], excellent electrical and thermal conductivities [5]. The melting point of niobium and its good corrosion resistance to NaCl medium [1, 6, 8] are the principal reasons that led us to choose it as an additive element to aluminium. for application in Al-battery systems, anode materials in cathodic protection systems [9], and sacrificial anodes in cathodic protection of steel in seawater [9–13]. Al–Nb alloys which are very attractive for many applications are widely studied by several techniques in literature [6, 8, 14–26] owing to have attracted many considerations as high-temperature structural materials [19, 24] such as turbine components in power plants, spacecraft, stationary gas turbines [15, 19, 25, 27–29] due to their low ductility at room temperature [27], excellent super-conductivity, high elastic stiffness, and strength, also exhibit high oxidation resistance at high temperatures [24, 26, 29, 30]. Several studies have investigated the influence of the addition of suitable TM (transition

metal) on electrochemical behavior. Khireche et al. [31] have investigated the addition of Zn and Sn, the aluminum activation depend on the type and proportion of element, by addition of 5 wt % of Zn to pure Al and 5 wt % of Zn with different Sn contents (0.1, 0.2, 0.4 wt %) respectively, this composition may be appropriate for active anodes. Gupta et al. [32] have discussed the effect of Cr addition as allowing addition element on the corrosion behavior in 0.01 M NaCl medium, the addition of Cr leads to improvement of corrosion resistance and hardness with comparison to pure Al and commercial Al, this improvement was attributed to a nanocrystalline structure obtained from the ball milling process and extended solid solubility of Cr in Al, and uniformly distributed fine intermetallic phases in the Al–Cr matrix. Ujah et al. [6] investigated the relationship between corrosion resistance and microstructure, where they did studies on corrosion behavior of Al and Al–*x*% Nb alloys with *x* = 1, 4, 8, 12 in acidic and saline media, synthesized by spark plasma sintering and found out Al–1% Nb and Al–4% Nb had good corrosion resistance than pure aluminium in both mediums, the nanocomposite can replace pure Al as a conductor in power transmission conductors, therefore the addition of niobium to aluminium enhances electrical conductivity, strength, and corrosion resistance. Oladijo et al. [33] have discussed the correlation between porosity and corrosion rate of stainless steel, brass, super Invar and Aluminium2xxx alloys, they have demonstrated that the corro-

Table 1. Crystallographic data of phases

Phase	Crystal structure	Lattice parameters, nm	Space group	Prototype	Strukturbericht
Al ₃ Nb [42]	Tetragonal	$a = 0.384$ $b = 0.863$	$I4/mmm$	Al ₃ Ti	D0 ₂₂
Al [42]	Cubic	$a = 0.405$	$Fm\bar{3}m$	Cu	A ₁
Nb [42]	Cubic	$a = 0.331$	$Fm\bar{3}m$	W	A ₂

sion rate decreased with increasing porosity, they have found a low porosity sample make it get better E_{corr} . Kong et al. [34] studied the effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of nickel-based alloys through high-throughput sample fabrication, the grain size of the as-received nickel-based alloys decreased with the Nb content.

In this work, we highlight the effect of the addition of different Nb contents via the intermetallic compound (Al₃Nb) formed by congruent fusion from the liquid, as shown in the equilibrium phase diagram [35], on the microstructural evolution as well as electrochemical behavior of Al– x % Nb alloys with (x : 10, 20, 25, 30, 40, and 50 wt %) in 3.5 wt % NaCl solution (seawater equivalent), which exhibits good corrosion resistance compared to other aluminium alloys.

EXPERIMENTAL PART

Al–Nb binary system alloy, in the present work, was fabricated by a high-frequency induction fusion process. In the first time, commercial Al and Nb elemental powder (99.9% purity) were mixed and cold compacted into the cylinder, the density of the product was sufficient to be intended for high-frequency induction fusion (HF). LinnTherm 600 types (300 kHz) and power of 6 kW with a primary vacuum. The samples thus fused and solidified have a mass of 5 g and are cut with a microtome before mechanical polishing with (600–4000) SiC grinding paper and etched with Keller's reagent solution of (5 mL HF + 9 mL HCl + 22 mL HNO₃ + 74 mL H₂O) for 10 s, then the bulk obtained was treated in the air under the temperature of 500°C at annealing time of 60 min and air-cooled.

The as-elaborated structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a (Panalytical) diffractometer provided with copper anticathode ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$). The scanning was made between 20° and 90° with a step size of 0.013°/s. DSC thermo grams were obtained using a DSC type LABSYS EVO with alumina crucibles to heat the sample under argon atmosphere. The samples were heated with a temperature rise rate of 12°C/min in the temperature range 30–800°C. The surface morphologies of the samples before and after the corrosion test were investigated by

light microscopy (Nikon ECLIPS LV150N). Scanning electron microscopy SEM FEI Quanta 250 apparatus was used for qualitative and quantitative analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Digital surfMountains^{®8} software was used to visualize 3D surface morphology. For electrochemical characterization, the surface was mechanically polished with SiC emery paper and subsequently treated to remove the impurities by two successive baths of acetone (99.5%) then ethanol (95%) rinsed in deionized water. Electrochemical measurements were performed using the PARSTAT 4000 instrument, controlled by a microcomputer with Versa Studio software to record the curves of polarization, connected to a cell to three electrodes potentiostat manufactured. The electrochemical cell is amounting to three electrodes. The used electrodes are: the working electrode which is the sample, the reference in saturated calomel electrode (SCE) of KCl ($E = 0.242 \text{ V}$), and the counter electrode was graphite rode. All the experiment was measured in a corrosive medium by using a solution of sodium chloride (NaCl) at 3.5% for 24 h under potential in open circuit (OCP). The potential that is our equilibrium potential was measured after 24 h. Then polarization curves were recorded with a sweep of an interval –250 at 250 mV, compared with the equilibrium potential, and a 0.5 mV/s scanning speed to record the curve of polarization. The electrochemical measurements were performed at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1a, 1b show the XRD patterns of as-cast and heat-treated Al–Nb alloys which reveal, in addition to the diffraction peaks of the α -Al solid solution, the presence of diffraction peaks related to the intermetallic Al₃Nb compound as expected by the equilibrium phase diagram of the Al–Nb system Fig. 2 and Table 1. The solubility of Niobium in aluminium is almost zero [35] and may be subject to discussion in many recent works based on inconsistencies between the most recent assessments [36, 37]. A re-investigation of the solubility limits of the (Nb), AlNb₃, AlNb₂, and the Nb-rich side of the Al₃Nb phases on the Nb–Al system has also been studied [38, 39].

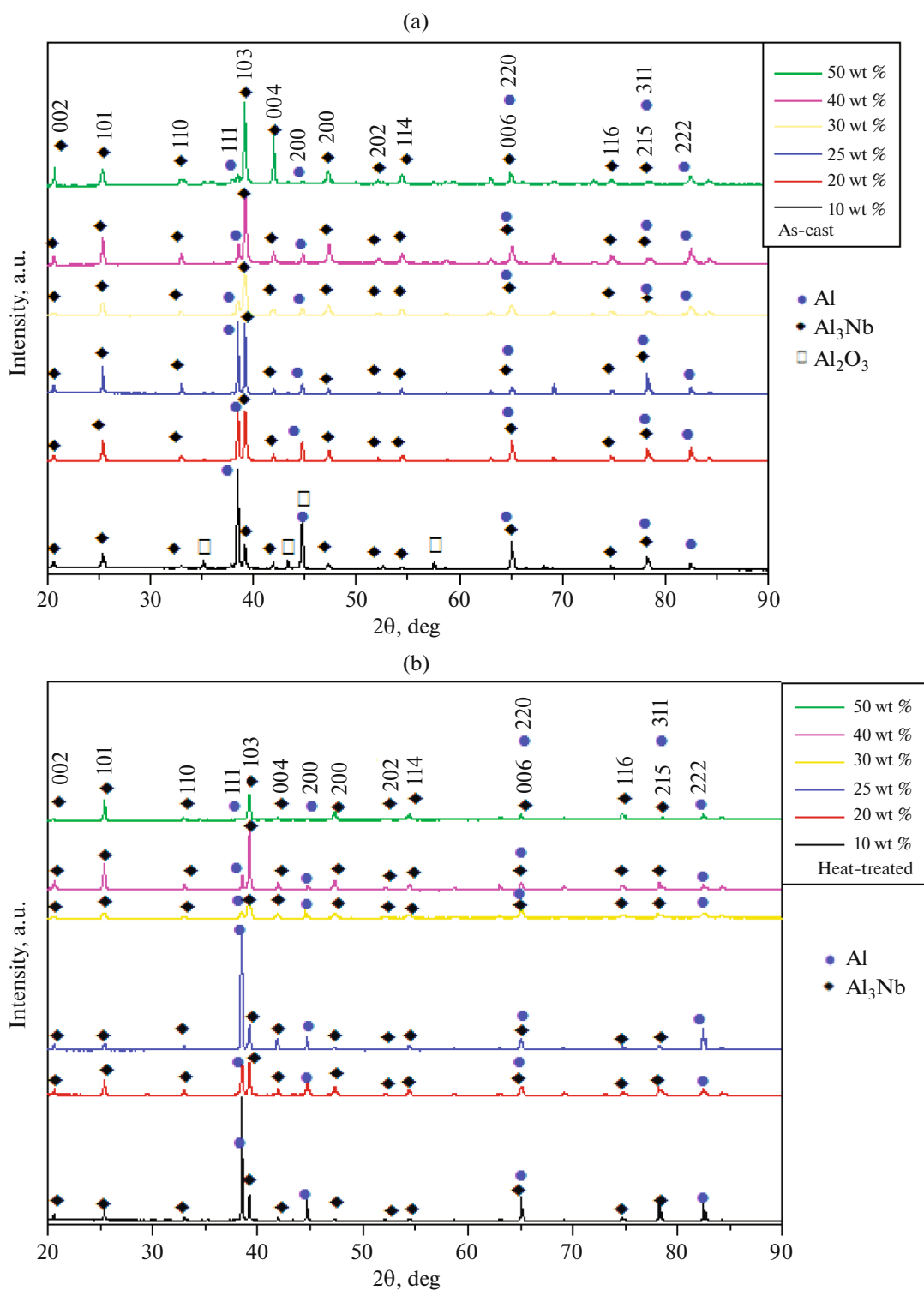


Fig. 1. (a) XRD patterns of as-cast samples with different Nb content. (b) XRD patterns of heat-treated samples with different Nb content.

XRD patterns of Al–Nb as-cast and heat-treated alloys indicate the crystallization of the alloys in two phases. Indeed, we note the presence of (111), (200), (220), (311), and (222) peaks corresponding to α -Al

according to (JCPDScards 00-004-0787) [40], the intensity of the diffraction peak at $2\theta = 38^\circ$ decreases with the increase of niobium content. Moreover, the intensity of the diffraction peak indexed as (103) of the

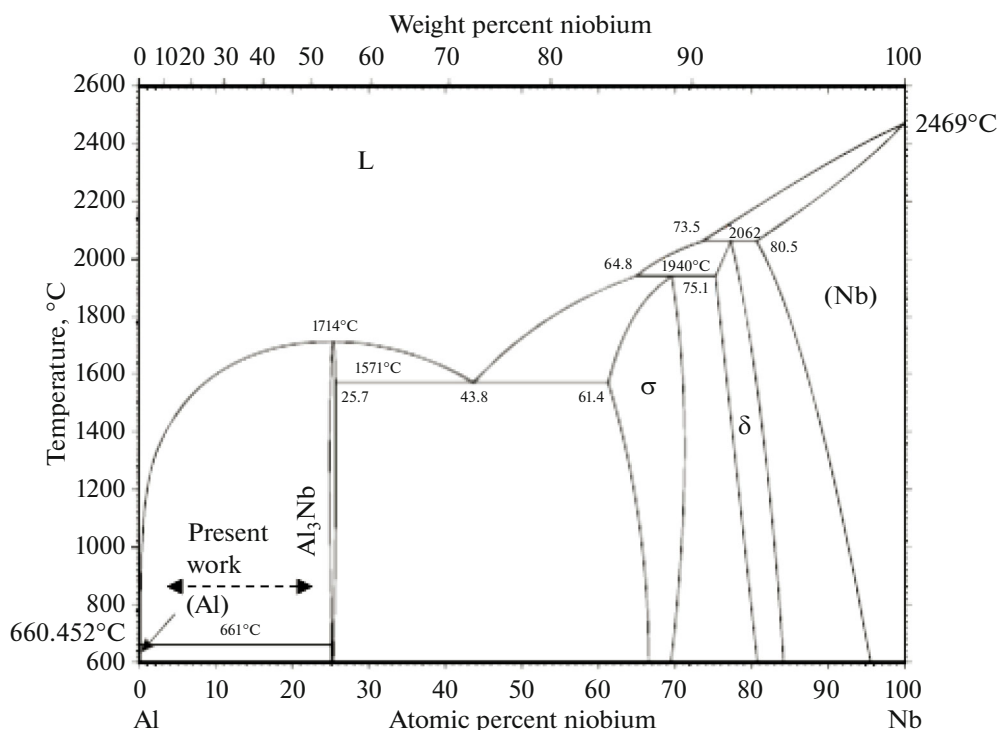


Fig. 2. Equilibrium phase diagram of Al–Nb system [35].

tetragonal phase Al_3Nb which appears towards $2\theta = 39^\circ$, increases with niobium content. Diffraction peaks as (002), (101), (110), (103), (004), (200), (202), (114), (006), (116), (215) are related to the tetragonal phase Al_3Nb according to (JCPDS cards 03-065-4945) [41], similar results have been reported by other authors [16].

X-ray diffraction patterns from Al–Nb as-cast and heat-treated are similar; the decrease in the diffraction peak intensity of aluminum is due to the increase in niobium content. After annealing at 500°C for 1 h, the intensity of Al_3Nb phase diffraction peaks increases in turn and could be explained by the increase of trialuminide intermetallic Al_3Nb compound volume fraction.

Thermal Analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) curves recorded from as-cast Al–Nb alloys from room temperature to 1500°C are similar during heating and show an endothermic melting peak at 660°C corresponding to aluminium Figs. 3a, 3b. Also, there is one exothermic broad peak in the range of $883\text{--}1250^\circ\text{C}$ and with a maximum at 1134°C , only in alloy 10 wt % and could be related to the aluminothermic reduction of the pentoxide of niobium by excess aluminium leading to the formation of Al_3Nb intermetallic compound [25] depending on the chemical reaction $\text{Al} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Nb}$. Montana et al. [14] observed

an exothermic peak in the range $820\text{--}995^\circ\text{C}$ with a maximum at 933°C and they attributed it to Al_3Nb according to a reaction with $\Delta G = -40 \text{ kJ/mol}$. H. Sina et al. [27] studied the formation of aluminides by using a mixture of Al–Nb powder with different compositions of Al, they found another exothermic peak beyond the melting point of aluminum at $800 \pm 20^\circ\text{C}$, when a combustion reaction is initiated in fine and coarse Al particles, they concluded that the presence of this peak is attributed to the formation of (Al_3Nb) and determined the activation energy for Al_3Nb compound formation as $255 \pm 26 \text{ kJ mol}^{-1}$, their result was confirmed by SEM. Unlike Al_3Ti and Al_3V , Al_3Nb melts congruently, which facilitates its production in large quantities [39, 43].

However, for all alloys, except 50 and 40 wt %, an anomaly in differential scanning calorimetry has been revealed by the occurrence of a double exothermic peak, only during the cooling step, a position where the aluminium crystallization peak should appear, i.e. around 660°C Fig. 3c, this could be likened to the crystallization of αAl solid solution and $\alpha\text{Al}\text{--}\text{Al}_3\text{Nb}$ eutectic [44]. This is all the more marked as the niobium content is low i.e. alloy 10 wt %, the effect persists but becomes less pronounced for higher niobium contents i.e. alloy 30 wt % while it disappears for alloy 40 wt % and alloy 50 wt %.

The microhardness of Al–Nb alloys as-cast and heat treated, increases quasilinearly with the content of a harder element (Nb) as shown by Fig. 4, similar

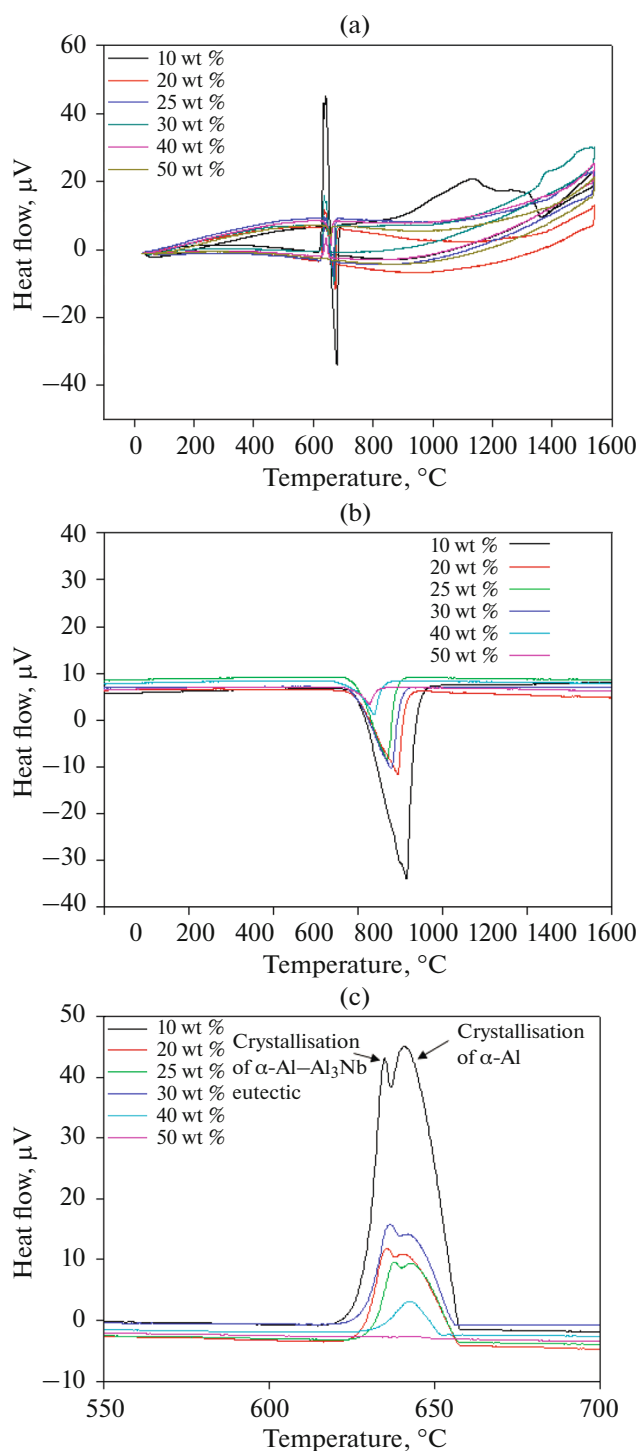


Fig. 3. (a) Heating-cooling (whole temperature range). (b) Heating (Partial temperature range) enlarged image. (c) Partial temperature range (cooling) enlarged image.

results have been reported by other authors [44–47], this increase can be attributed to the microstructural changes in α -Al matrix by the formation of the primary dendritic structure [16]. The authors [48–51] reported in their studies the relationship between microstructural and mechanical properties. The hard-

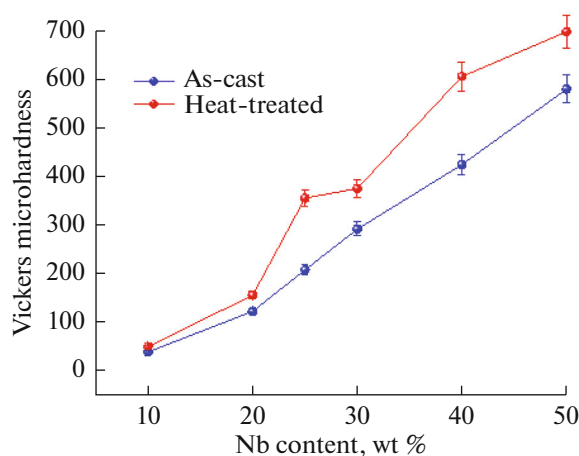


Fig. 4. Microhardness evolution in as-cast and heat-treated specimen versus Niobium content.

ness of alloy 30 wt % was ~ 10 times higher than that of pure Al (30 HV). The evolution of microhardness of Al–Nb alloys heat-treated is higher than the as-cast; the gap widens further as the niobium content increases which may be attributed to the increase in Al_3Nb volume fraction after heat treatment leading to a composite-like behavior.

The observations of the microstructure by scanning electron microscopy were carried out on the entire as-cast and heat-treated alloys Figs. 5a–5l. Indeed, the structure is made up of two phases essentially α -Al and the intermetallic Al_3Nb dispersed uniformly within the aluminium matrix with a nearly spherical shape and a volume fraction estimated approximately to 70% of the total volume with an average particle size lying between 10 to 30 μm in most alloys except alloy 10 wt % where the secondary Al_3Nb phase has a dendritic morphology well developed in secondary arms [45] and represents almost 30% of the total alloy volume, as well as a eutectic structure visible in the SEM micrograph of Fig. 5a. This particular morphology is also observed in the same alloy after heat treatment at 500°C Fig. 5b. The chemical analysis by EDS done at several particular points of as-cast alloy 10 wt % makes it possible to determine the mass and atomic compositions of Al_3Nb Figs. 6a, 6b and Table 2, α -Al matrix Figs. 6c, 6d and Table 3, Al_2O_3 Figs. 6e, 6f and Table 4, global alloy composition Table 5. All niobium was used either to form Al_3Nb phase or to go into solid solution in the aluminum network, but we did not find any pure unmelted or undissolved Niobium particles [46]. Alloy 50 wt % is the niobium richest and its structure is totally different from that of other alloys both in the as-cast and in the heat-treated states. A aluminium solid solution is reduced to a minor phase and therefore confines in the Al_3Nb inter-particle spacing Fig. 7a. The chemical analysis by EDS done at particular points of as-cast

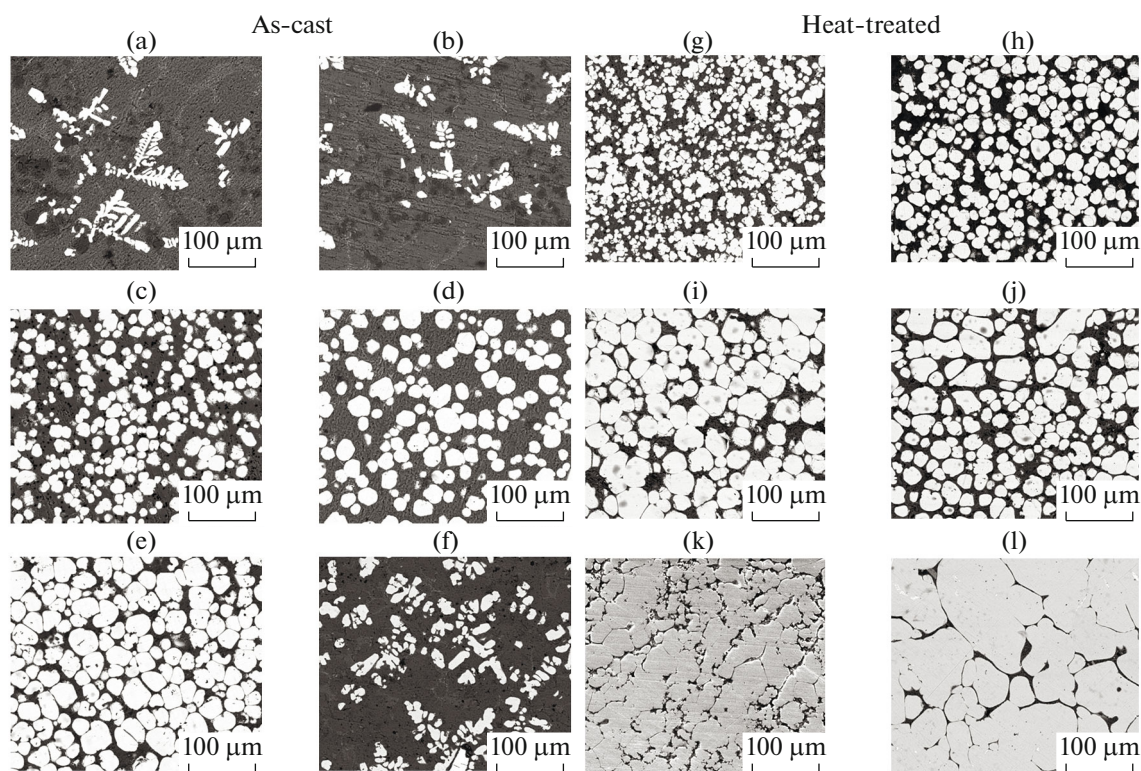


Fig. 5. Microstructure by scanning electron microscopy of as-cast and heat-treated alloys: (a) 10 wt % as-cast; (b) 10 wt % heat-treated; (c) 20 wt % as-cast; (d) 20 wt % heat-treated; (e) 25 wt % as-cast; (f) 25 wt % heat-treated; (g) 30 wt % as-cast; (h) 30 wt % heat-treated; (i) 40 wt % as-cast; (j) 40 wt % heat-treated; (k) 50 wt % as-cast; (l) 50 wt % heat-treated.

alloy 50 wt % permits the determination of the mass and atomic compositions of Al_3Nb which to become the major phase Figs. 7a, 7b and Table 6, $\alpha\text{-Al}$ Figs. 6c, 6d and Table 7. Therefore alloy 50 wt % behaves like an intermetallic alloy.

The effects of niobium content on potentiodynamic polarization curves in aluminium matrix of Al–Nb alloys as-cast and heat-treated after immersion for 24 h in 3.5 wt % NaCl solution is presented in a superposition of Tafel plot in Figs. 8a, 8b.

As it can be seen, there is different corrosion behavior of as-cast and heat-treated alloys, the fitted values of β_c , β_a , the corrosion potential (E_{corr}), and the corrosion current density (I_{corr}) of the Al–Nb system were obtained from the polarization curves by extrapolation method of the Tafel curves and listed in Tables 8a, 8b.

Resistance of polarization R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) was determined using the relationship of Stern et Geary [47, 48].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.31 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}$$

Where β_a and β_c are anodic and cathodic tafel slopes respectively, I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) is a current density.

The corrosion rate CR (mm/yr) was calculated using the Faraday equation [49]

$$\text{CR} = K \frac{I_{\text{corr}} \text{EW}}{d}$$

Where K is a conversion factor ($3.27 \times 10^{-3} \text{ mm g}/(\mu\text{A cm yr})$), I_{corr} the corrosion current density in ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), EW the equivalent weight of alloy and d is the density of alloy (g/cm^3).

Table 2. EDS quantitative analysis of Al_3Nb (alloy 10 wt % as-cast)

Element	Wt %	At %	Total intensity	Erreur, %	K ratio	Z	A	F
AlK	48.69	76.57	6801.10	6.14	0.2791	1.1202	0.5086	1.0060
NbL	51.31	23.43	2484.69	5.03	0.2893	0.8890	0.6349	0.9991

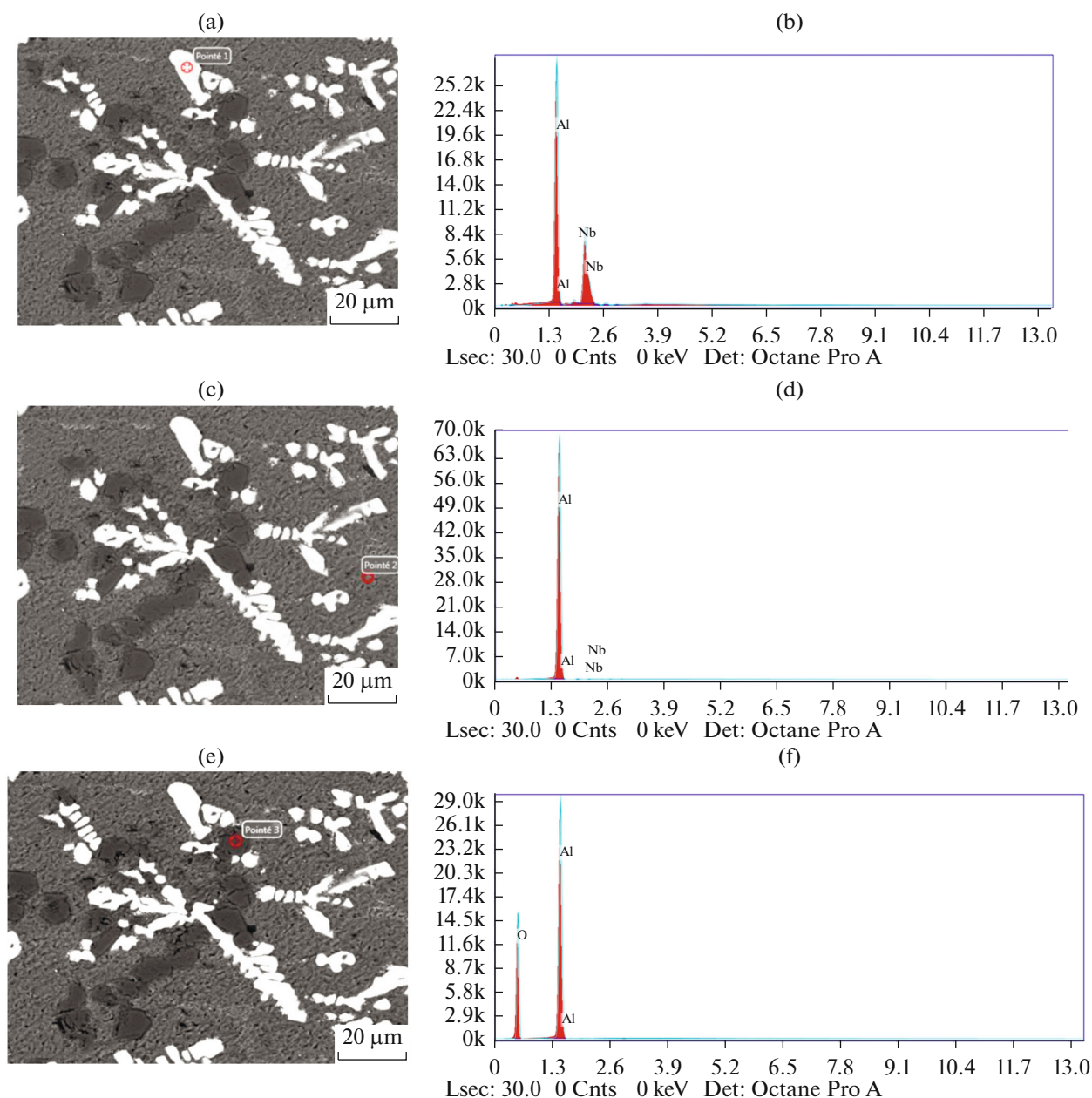
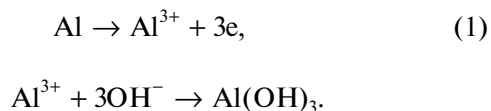


Fig. 6. SEM image and EDS analysis of alloy 10 wt % as-cast, (a, b) Al_3Nb , (c, d) $\alpha\text{-Al}$ matrix, (e, f) Al_2O_3 .

These reactions can occur into the anodic and cathodic electrochemical process, two reactions occur in the anode sites represented by the equation in the reaction below (1) [50]:



The cathodic reaction in neutral solution of (NaCl) given by the reduction of oxygen is represented in equation (2) [50]: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$.

The results indicated that the pitting potential of alloys increases with the increase of Nb content in the order of 30 wt % as-cast < 40 wt % as-cast < 50 wt % as-cast, so the pitting potential of alloy 50 wt % as-cast is nobler than that of alloy 40 wt % as-cast and alloy 30 wt % as-cast respectively Fig. 9. The removal of the Al atom corresponds to the initiation of pitting [51, 52], from this point of view, the pitting is occurring more quickly than in sample 30 wt % as-cast because it contains the highest proportion of aluminum. The result is confirmed by the value of corrosion rate which increases with the increase of Al content in

Table 3. EDS quantitative analysis of α -Al (alloy 10 wt % as-cast)

Element	Wt %	At %	Total intensity	Erreur, %	K ratio	Z	A	F
AlK	98.42	99.54	17260.35	1.35	0.9622	1.0033	0.9743	1.0001
NbL	1.58	0.46	34.24	9.91	0.0054	0.7935	0.4329	0.9983

sequence 50 wt % as-cast < 40 wt % as-cast < 30 wt % as-cast Fig. 10. This result is attributed essentially to the difference in the microstructure. Alloy 50 wt % as-cast has high R_p with value equal to $14.63 \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2)$ then that of alloy 30 wt % as-cast and alloy 40 wt % as-cast with values $8.67 \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2)$ and $9.93 \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2)$ respectively, due to the low corrosion current density, consequently therefore the samples 30 wt % as-cast and 40 wt % as-cast have high corrosion rate (CR) values $45.60 \times 10^{-3} \text{ (mm yr}^{-1})$ and $38.10 \times 10^{-3} \text{ (mm yr}^{-1})$

respectively then that of sample 50 wt % as-cast with value $29 \times 10^{-3} \text{ (mm yr}^{-1})$.

On another hand, the effect of heat treatment for 1 h at 500°C was investigated and shown in Fig. 9, which lead to an increase in the potential towards the noble value with -0.775 V for alloy 30 wt % heat-treated, -0.743 V for alloy 40 wt % heat-treated, and -0.724 V for alloy 50 wt % heat-treated.

The type of aluminum corrosion in seawater is the pitting corrosion [52], it occurs on the surface of the

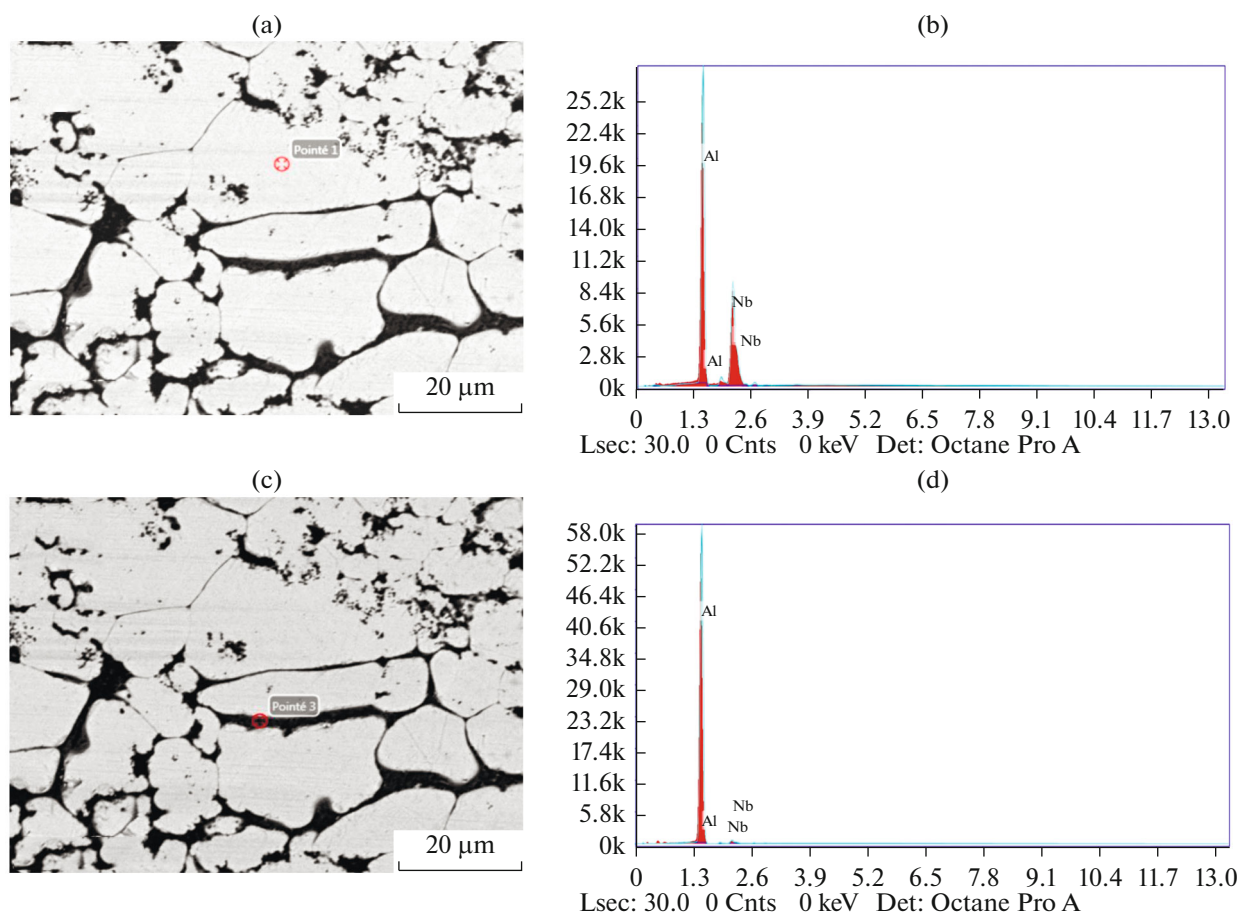
**Fig. 7.** SEM image and EDS analysis of alloy 50 wt % as-cast, (a, b) Al_3Nb , (c, d) α -Al matrix.

Table 4. EDS quantitative analysis of Al₂O₃ (alloy 10 wt % as-cast)

Element	Wt %	At %	Total intensity	Erreur, %	K ratio	Z	A
OK	55.08	67.41	2803.45	7.94	0.1923	1.0501	0.3325
AlK	44.92	32.59	7250.39	6.05	0.2150	0.9345	0.5120

Table 5. EDS global quantitative analysis (alloy 10 wt % as-cast)

Element	Wt %	At %	Total intensity	Erreur, %	K ratio	Z	A	F
AlK	89.83	96.82	14904.86	2.58	0.7837	1.0220	0.8529	1.0010
NbL	10.17	3.18	255.37	7.71	0.0380	0.8088	0.4625	0.9985

metal, the chloride ion Cl⁻ interact with the region near to work electrode (sample) and causes the decomposition of aluminum matrix [53]. Figures 11a, 11b shows Nyquist plots of Al–Nb alloys as-cast and heat-treated which are evaluated in 3.5 wt % NaCl solution at room temperature. A semi-circle arcs diagram is usually thought of as a mechanism of charge transfer on an inhomogeneous surface [54, 55].

Semi-circle behavior can be understood by assuming an electric equivalent circuit (ECC) for the interface between electronic (electrode) and ionic conducting (electrolyte) materials. EIS data are fitted by EC-Lab[®] V10.37, and complex equivalent circuit model of samples with different Nb content of as-cast and heat-treated are presented in Fig. 12 and consisted of the resistance (R_s), in series with (Z_{CPE1}) in parallel arrangement with (R_1) and (Z_{CPE2}) which is also in parallel with (R_2), in which R_s is the ohmic resistance of the electrolyte between the working electrode (WE) and reference electrode (RE), in addition, Z_{CPE1} cor-

responds to the capacitance of the oxide layer and R_1 is the polarization resistance of the passive layer. Another factor to consider is the Z_{CPE2} constant phase element due to a double layer capacitance and R_2 is the charge transfer resistance. $Z_{CPE} = 1/(Q(i\omega)^n)$, ω is the angular frequency, $\omega = 2\pi f$ and f is the frequency, $n = 0$ corresponds to a pure resistor, $n = 1$ to a pure capacitor and $n = 0.5$ to a Warburg type impedance [56]. Change in n value has been related to porosity and roughness [57]. The diameter of the Nyquist semicircle corresponds to the corrosion resistance. It is important to remark that the highest semicircle arc corresponds to the best electrochemical corrosion behavior. The higher values of R_{ct} indicate the formation of a stable oxide layer on the surface that offers a significant increase in the corrosion resistance of the alloy. Nyquist plots revealed that two dominant processes could be imagined happening in parallel 1 capacitive behavior of charge separation at interface and 2 resistive behavior of electron transfer process. The combination of these two processes results in capacitive

Table 6. EDS quantitative analysis of Al₃Nb (alloy 50 wt % as-cast)

Element	Wt %	At %	Total intensity	Erreur, %	K ratio	Z	A	F
AlK	48.41	76.37	6844.43	6.14	0.2770	1.1211	0.5074	1.0060
NbL	51.59	23.63	2545.28	4.96	0.2922	0.8897	0.6373	0.9991

Table 7. EDS quantitative analysis of α -Al (alloy 50 wt % as-cast)

Element	Wt %	At %	Total intensity	Erreur, %	K ratio	Z	A	F
AlK	92.77	97.79	14483.92	2.20	0.8396	1.0155	0.8906	1.0007
NbL	7.23	2.21	159.00	8.00	0.0261	0.8035	0.4507	0.9984

Table 8. Electrochemical parameters

Alloy type	Potential, V _{SCE}	Current density, $\mu\text{A cm}^{-2}$	Cathodic beta, V _{SCE}	Anodic beta, V _{SCE}	R _p , k Ω cm ²	C _R $\times 10^{-3}$, mm yr ⁻¹
------------	-----------------------------	--	---------------------------------	-------------------------------	---	---

(a) of Al–Nb as-cast with different Nb content 3.5% NaCl solution at environmental temperature

Pure Al	−0.713	0.4	0.216	0.017	18.06	4.36
10 wt % as-cast	−0.867	2.94	0.187	0.270	16.31	31.6
20 wt % as-cast	−0.938	17.23	0.133	0.565	2.719	181.4
25 wt % as-cast	−0.917	4.53	0.172	0.264	10.021	47.1
30 wt % as-cast	−0.897	4.44	0.142	0.234	8.67	45.6
40 wt % as-cast	−0.859	3.82	0.101	0.177	9.93	38.1
50 wt % as-cast	−0.805	3.09	0.198	0.218	14.63	29

(b) of Al–Nb heat-treated with different Nb content 3.5% NaCl solution at environmental temperature

10 wt % heat treated	−0.887	6.73	0.152	0.333	6.75	72.3
20 wt % heat-treated	−0.849	2.21	0.137	0.188	15.6	23.3
25 wt % heat-treated	−0.837	2.41	0.161	0.128	12.86	25.1
30 wt % heat-treated	−0.775	6.27	0.169	0.051	2.73	64.4
40 wt % heat-treated	−0.743	5.00	0.239	0.044	3.25	49.9
50 wt % heat-treated	−0.724	4.41	0.198	0.065	4.83	42.8

semi-circle response on the Nyquist plot, from which the Nyquist data for 10 and 50 wt % as-cast Fig. 11a, show a good arc-like behavior over the frequency range examined and the diameter of the arc is larger than that of the other samples and is associated with a lower corrosion rate [58, 59], for heat-treated alloys it is 25 and 50 wt %. Different impedance parameters were obtained after fit and are listed in Tables 9a, 9b.

Typical microstructures from optical microscopy micrographs Figs. 13a–13l associated with 3D surface morphology images Figs. 13a'–13l' clearly show that some alloys, in particular 10, 40, and 50 wt % as-cast Figs. 13b–13j–13l and 13b'–13j'–13l', after corrosion test, performs better than before corrosion unlike alloy 20 wt % and alloy 25 wt % as-cast Figs. 13d–13f and 13d'–13f'. This is based on the autonomous actions of

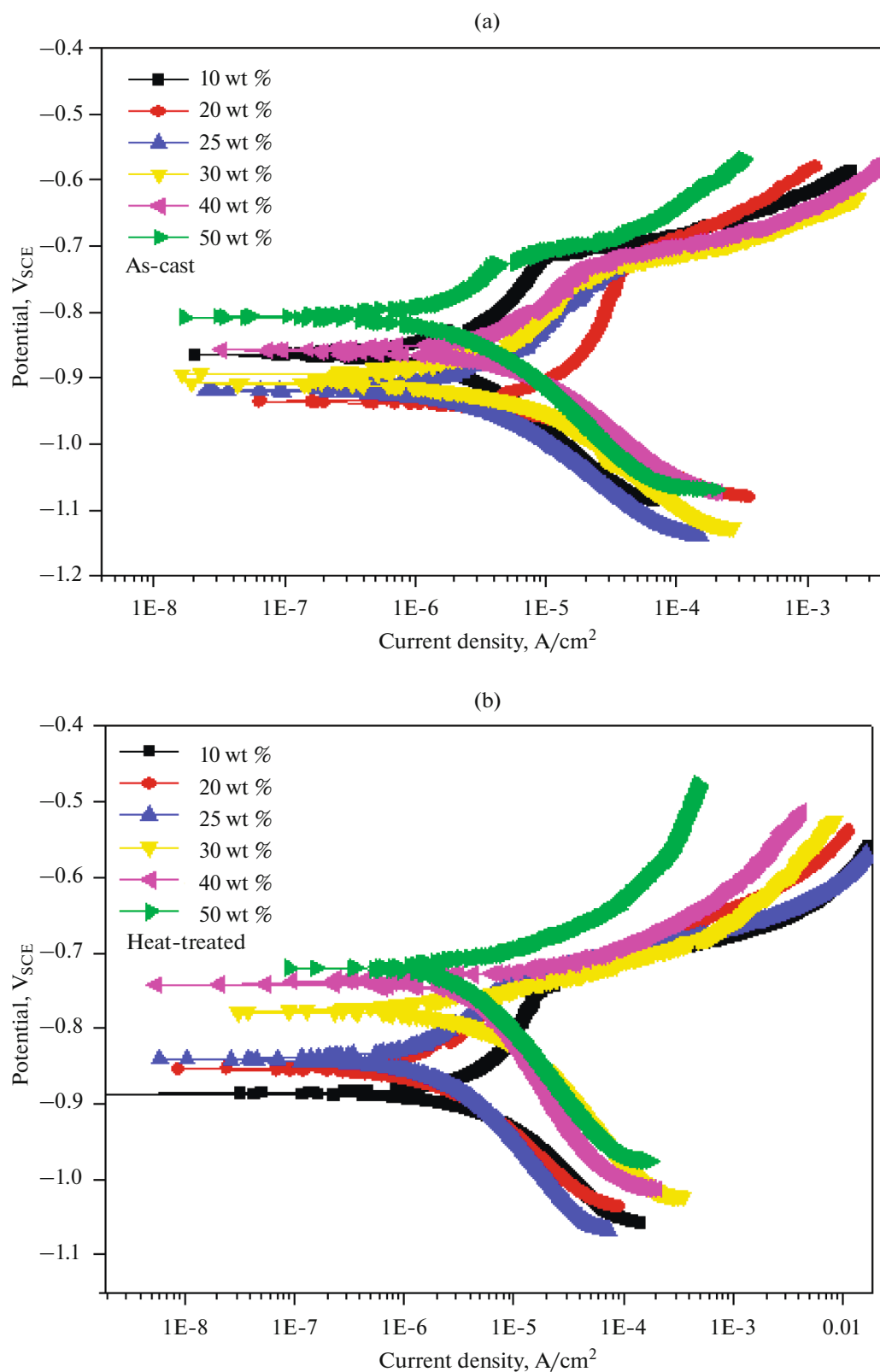


Fig. 8. (a) Potentiodynamic polarization curves of Al–Nb alloy as cast in 3.5 wt % NaCl medium at room temperature. (b) Potentiodynamic polarization curves of Al–Nb heat-treated alloys in 3.5 wt % NaCl medium at room temperature.

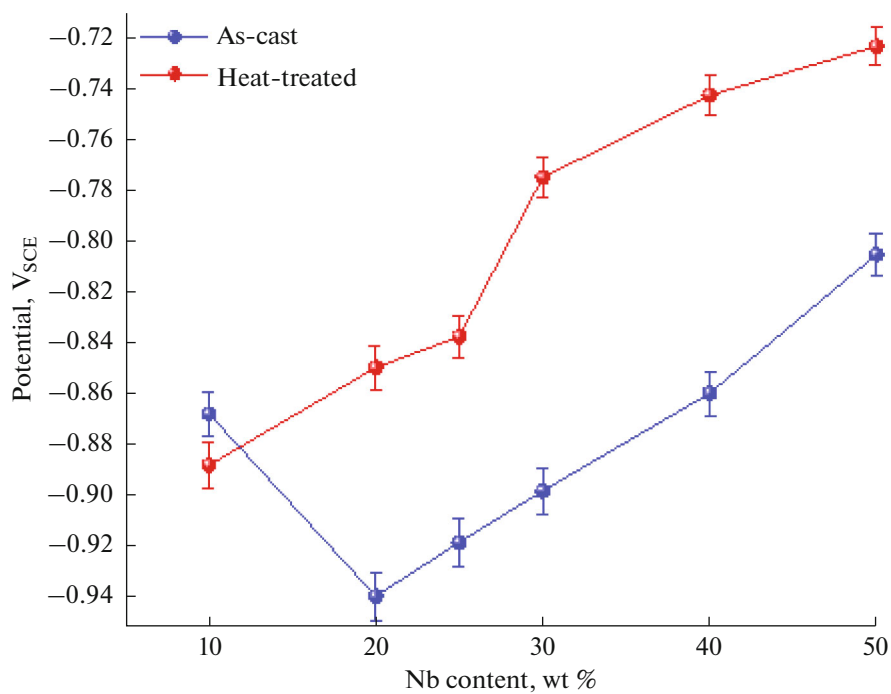


Fig. 9. Potential variation versus Nb content (as-cast and heat-treated).

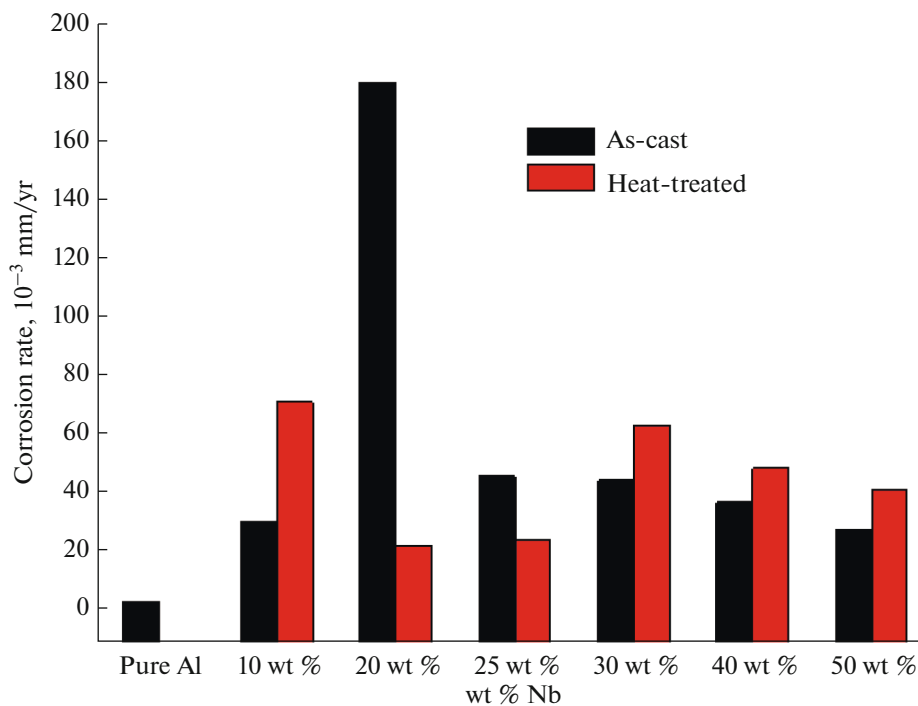


Fig. 10. Corrosion rate variation versus Nb content (as-cast and heat-treated).

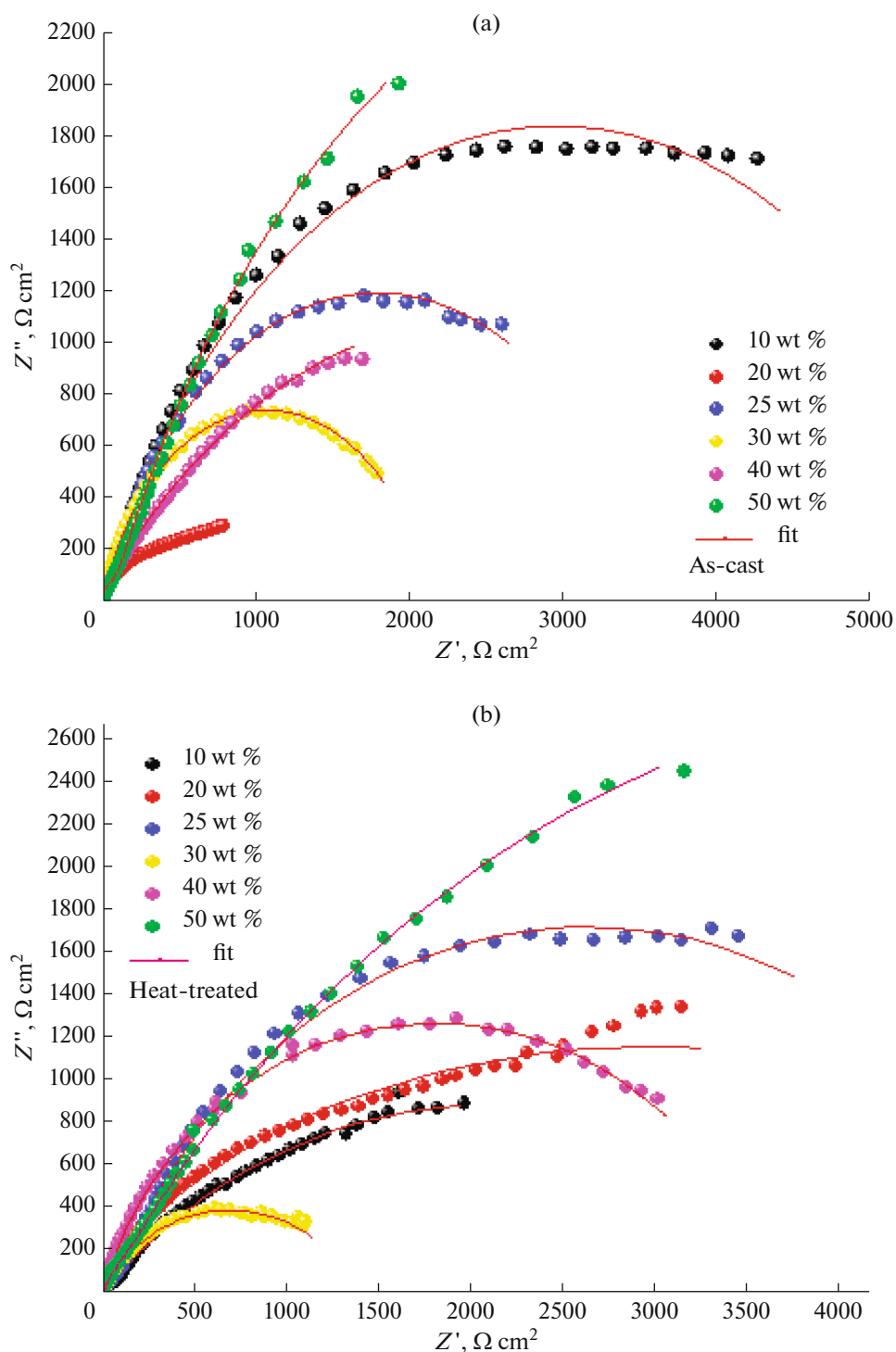


Fig. 11. Experimental EIS diagrams of Al–Nb as-cast (a) and heat-treated alloys; (b) in medium 3.5 wt % NaCl at room temperature Nyquist plot.

corrosion inhibitors at the site of damage [60] and can however lead to a self-healing behavior. Different behaviors can be at the origin of the type of corrosion depending on the niobium content of the alloy and

therefore the volume fraction and the morphology of the Al_3Nb phase or the microstructure [61, 62]. This can range from pitting corrosion as in the case of alloy 10 wt %, pitting initiates at defects on the surface of the

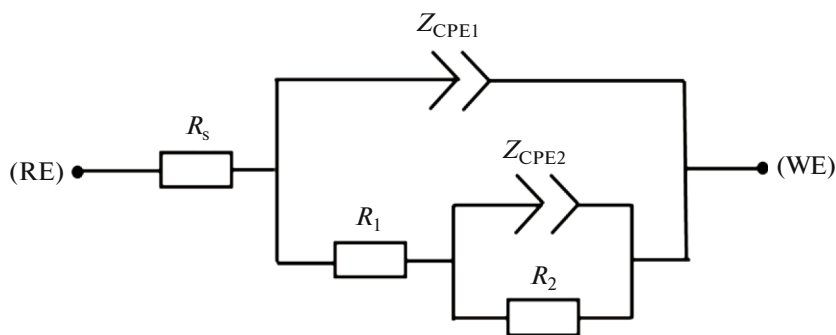


Fig. 12. Equivalent electrochemical circuit of Al–Nb alloys in medium 3.5 wt % NaCl at room temperature.

aluminium, such as at second phase particles, to crevice corrosion alloy 20 wt % or intergranular corrosion alloy 50 wt % which is caused by potential differences between the grain-boundary region formed exclusively

by α -aluminium and the adjacent grain boundaries or Al_3Nb pavement Figs. 13k, 13l. On the other hand, the presence of the Al_3Nb intermetallic phase in large quantities can also be responsible for a galvanic cou-

Table 9. Electrochemical impedance parameters

Alloy	$R_1, \Omega \text{ cm}^2$	$F, \mu\text{F cm}^{-2}$	n_1	$R_s, \Omega \text{ cm}^2$	$F, \mu\text{F cm}^{-2}$	n_2	$R_2, \Omega \text{ cm}^2$
(a) of Al–Nb as-cast with different Nb content 3.5% NaCl solution at room temperature							
10 wt % as-cast	7.982	23.51	0.74	14.71	104.5	0.69	5958
20 wt % as-cast	5.203	92.91	0.84	2.46	1146	0.24	6703
25 wt % as-cast	5.16	52	0.86	45.64	147.2	0.71	3564
30 wt % as-cast	4.531	18.42	0.99	8.57	184.5	0.73	2171
40 wt % as-cast	4.973	23.43	0.94	10.05	396.9	0.53	4279
50 wt % as-cast	3.208	36.34	0.99	123.1	404.2	0.72	8078
(b) of Al–Nb heat-treated with different Nb content 3.5% NaCl solution at room temperature							
10 wt % heat-treated	5.70	69.94	0.66	29.55	285.9	0.46	4275
20 wt % heat-treated	5.92	15.69	0.87	22	177.7	0.40	6452
25 wt % heat-treated	5.15	27.3	0.83	97.1	117.5	0.72	5135
30 wt % heat-treated	4.25	39.98	0.89	6.601	281.7	0.58	1423
40 wt % heat-treated	4.738	20.13	0.99	15.35	110	0.70	3670
50 wt % heat-treated	4.857	53.99	0.87	216.1	225	0.60	10324

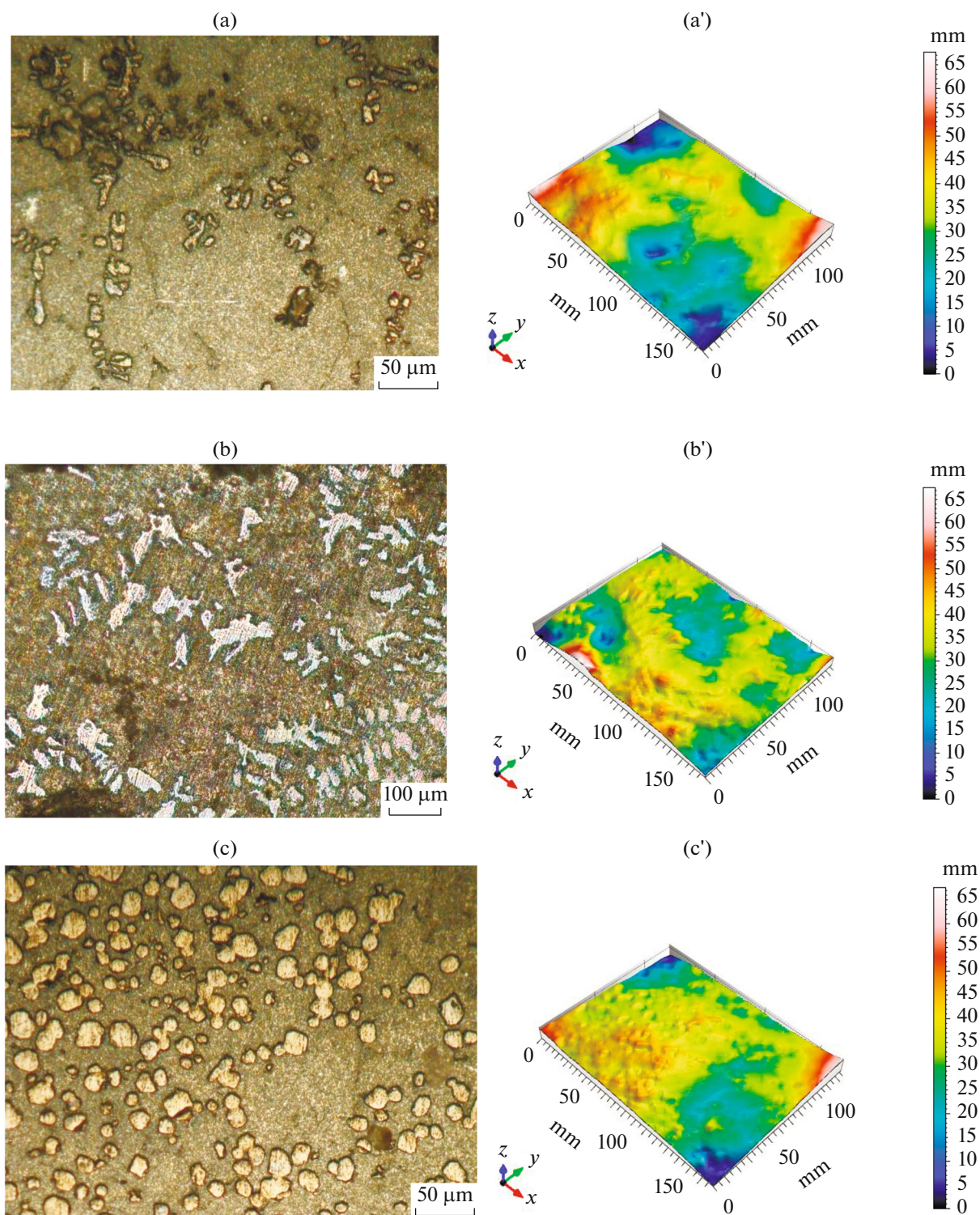


Fig. 13. Optical micrographs with associated 3D surface morphology (as-cast alloys): (a–a') 10 wt % before corrosion, (b–b') 10 wt % after corrosion, (c–c') 20 wt % before corrosion, (d–d') 20 wt % after corrosion, (e–e') 25 wt % before corrosion, (f–f') 25 wt % after corrosion (g–g') 30 wt % before corrosion, (h–h') 30 wt % after corrosion, (i–i') 40 wt % before corrosion, (j–j') 40 wt % after corrosion, (k–k') 50 wt % before corrosion, (l–l') 50 wt % after corrosion.

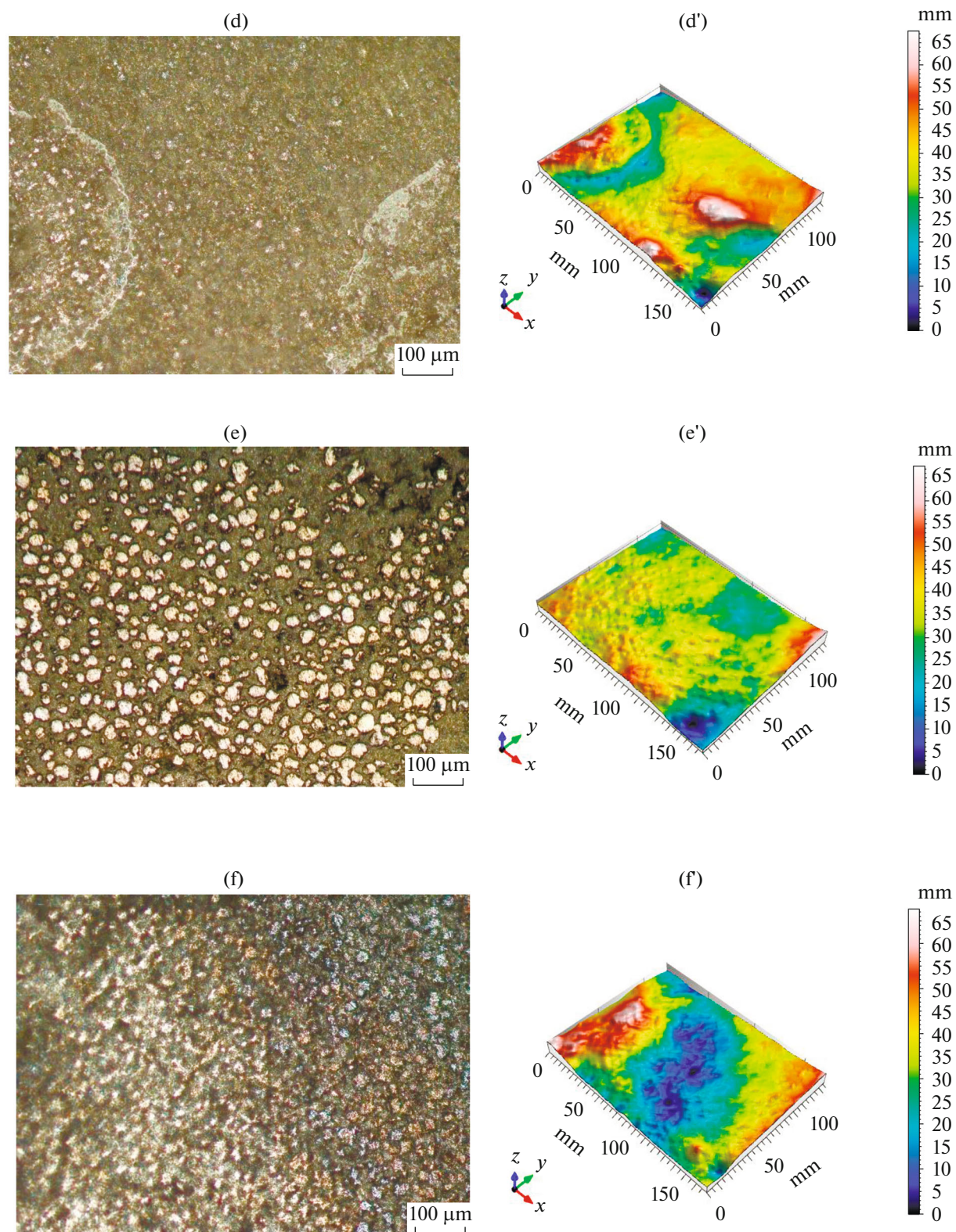


Fig. 13. (Contd.)

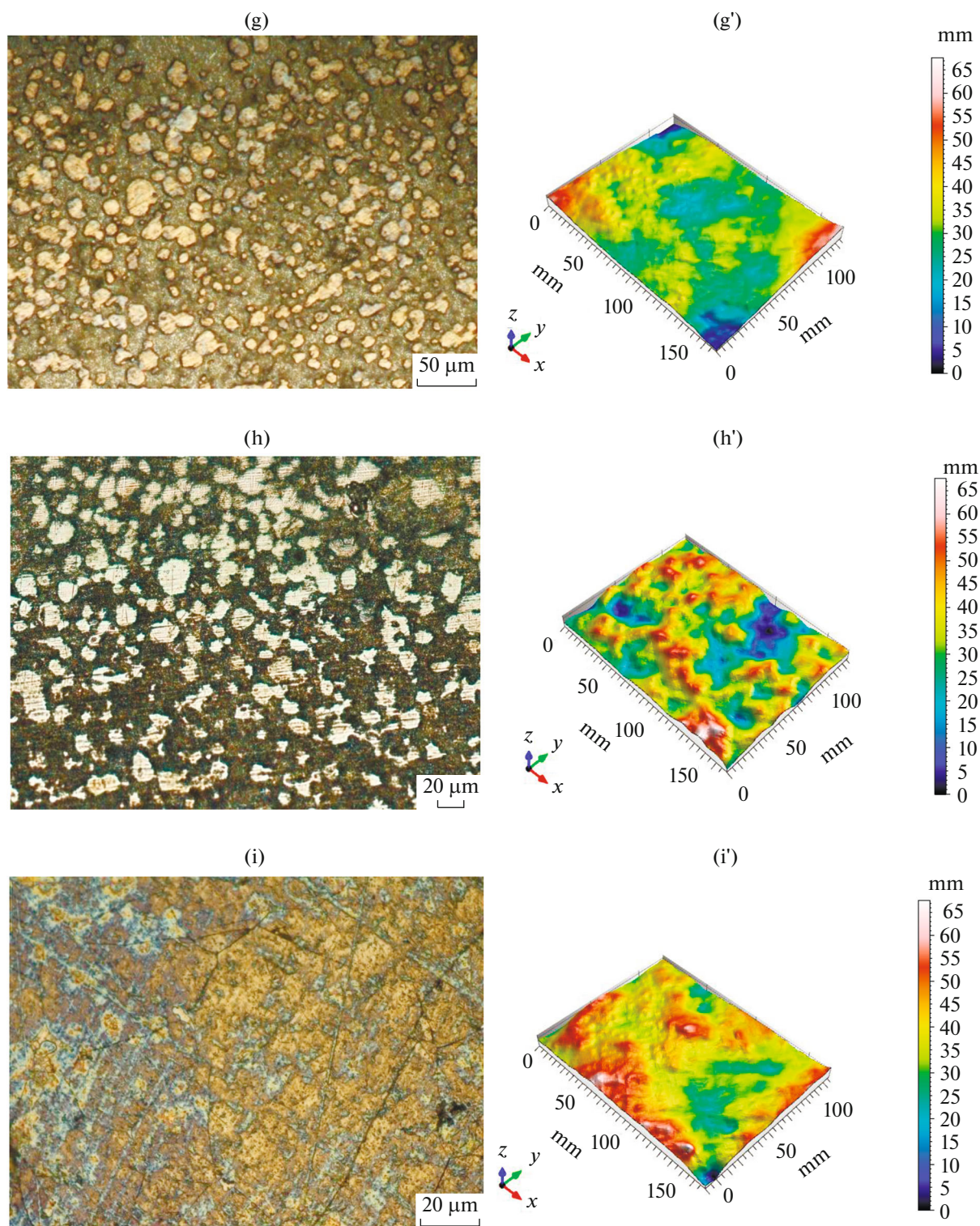


Fig. 13. (Contd.)

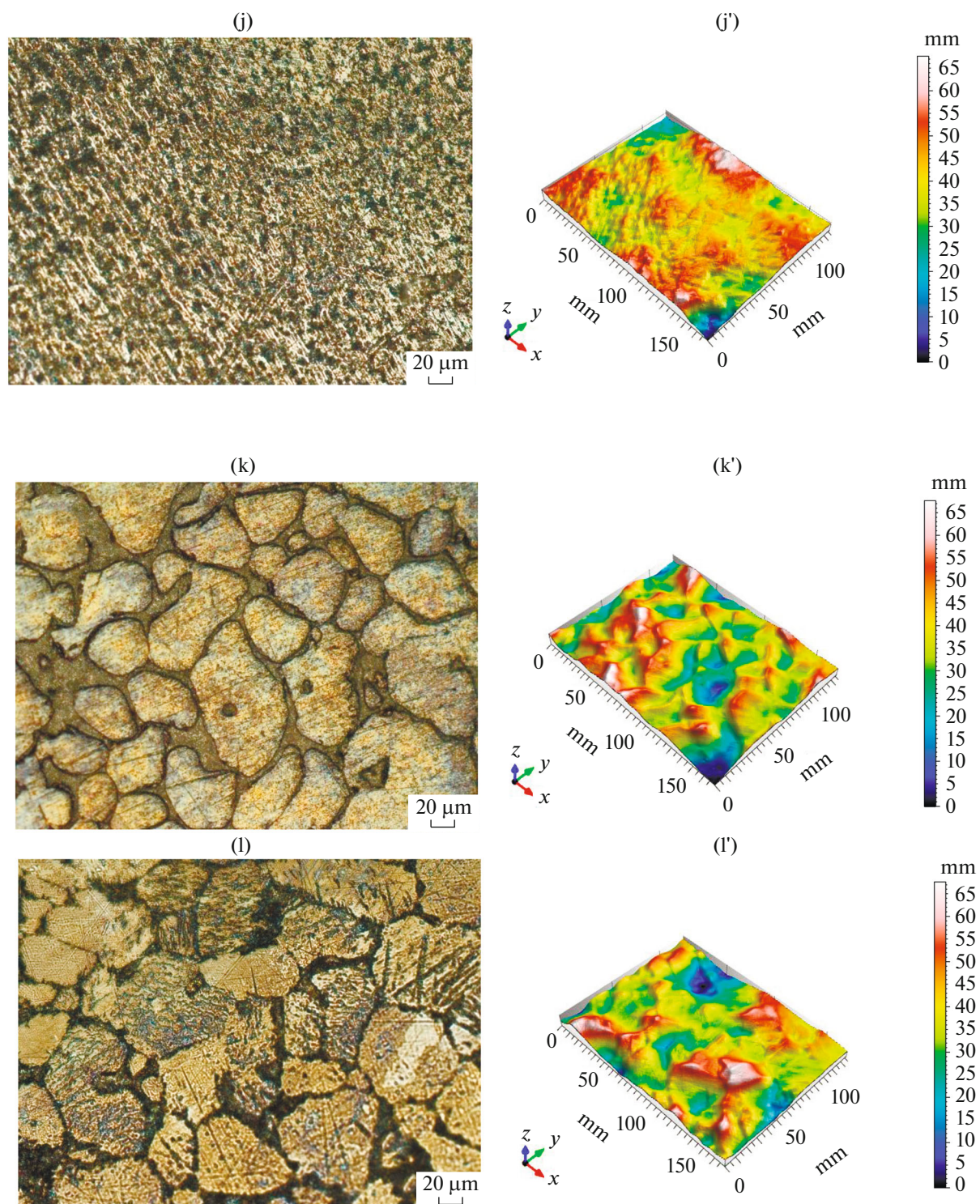


Fig. 13. (Contd.)

pling between the matrix and the second phase particles [62]. Active components of the matrix alloy and the intermetallic phases may corrode selectively.

CONCLUSIONS

This work covers results regarding the effect of niobium addition on aluminum synthesized by the high-frequency induction fusion technique. The main concluding remarks are as below:

(1) X-ray diffraction and thermal analysis show that as-cast and heat-treated Al–Nb alloys crystallize in a mixture of Al₃Nb and Al (Nb) solid solution.

(2) Al₃Nb intermetallic compound dispersed in the solid solution fcc α -Al matrix and associated with heat treatment plays a key role in corrosion resistance improvement of Al–Nb system by obstructing the potential sites for possible pitting corrosion which would be disastrous for the material. This preventive effect is all the more visible as the niobium content is high, as is the case of the alloy containing 50 wt % Al.

(3) Alloy 50 wt % is the niobium richest and its structure is totally different from that of other alloys both in the as-cast and in the heat-treated states. A α -Al solid solution is reduced to a minor phase and therefore confines in the Al₃Nb inter-particle spacing.

(4) Alloy 50 wt % as-cast and alloy 20 wt % heat treated 1 h at 500°C, show the best results concerning corrosion in a saline medium (3.5 g/L NaCl). The effect of heat-treatment is to change the distribution and volume fraction of the intermetallic phase, so that after heat treatment an alloy may end up with improved corrosion resistance compared to the raw state.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was carried out with the help of the Directorate General of Scientific Research and Technological Development DGRSDT. The authors are grateful to researchers at the ENSMM Annaba for SEM observations and Digital surf MountainlabPremium8 Software Company.

CONFLICT OF INTERESTS

Authors announce that there is no conflict of interest.

REFERENCES

- Audebert, F., Galano, M., and Saporiti, F., The use of Nb in rapid solidified Al alloys and composites, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 615, p. 621.
- Schwarz, H.G., Briem, S., and Zapp, P., Future carbon dioxide emissions in the global material flow of primary aluminium, *Energy*, 2001, vol. 26, p. 775.
- Hirsch, J., Aluminium in innovative light-weight car design, *Mater. Trans.*, 2011, vol. 52, p. 818.
- Toros, S., Ozturk, F., and Kacar, I., Review of warm forming of aluminum–magnesium alloys, *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, vol. 207, p. 1.
- Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., and Ferreira, M.G.S., Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection, in *Intermetallic Matrix Composites*, Mitra, R., Ed., Woodhead Publ., 2018, p. 425.
- Ujah, C.O., Popoola, A.P.I., Popoola, O.M., and Aigbodion, V.S., Electrical conductivity, mechanical strength and corrosion characteristics of spark plasma sintered Al–Nb nanocomposite, *Int. J. Adv. Manufact. Technol.*, 2019, vol. 101, p. 2275.
- Pramod, S.L., Bakshi, S.R., and Murty, B.S., Aluminum-based cast in situ composites: a review, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, vol. 24, p. 2185.
- Di Franco, F., Santamaria, M., Di Quarto, F., La Mantia, F., de Sá, A.I., and Rangel, C.M., Dielectric properties of Al–Nb amorphous mixed oxides, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, vol. 2, p. 205.
- Saidman, S.B., Garcia, S.G., and Bessone, J.B., Electrochemical behaviour of Al–In alloys in chloride solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, p. 252.
- Salinas, D.R., Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: case of Al±Zn, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, p. 1063.
- Shayeb, H.A.E., Effect of gallium ions on the electrochemical behaviour of Al, Al±Sn, Al±Zn and Al±Zn±Sn alloys in chloride solutions, *Corros. Sci.*, 2001, vol. 43, p. 643.
- Gudić, S., Smoljko, I., and Kliškić, M., Electrochemical behaviour of aluminium alloys containing indium and tin in NaCl solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, vol. 121, p. 561.
- Shibli, S.M.A., Jabeera, B., and Manu, R., Development of high performance aluminium alloy sacrificial anodes reinforced with metal oxides, *Mater. Lett.*, 2007, vol. 61, p. 3000.
- Mostaan, H., Karimzadeh F., and Abbasi, M.H., Thermodynamic analysis of nanocrystalline and amorphous phase formation in Nb–Al system during mechanical alloying, *Powder Metall.*, 2012, vol. 55, p. 142.
- Gauthier, V., Bernard, F., Gaffet, E., Vrel, D., Gailhounou, M., and Larpin, J.P., Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction, *Intermetallics*, 2002, vol. 10, p. 377.
- Almeida, A., Petrov, P., Nogueir I., and Vilar, R., Structure and properties of Al–Nb alloys produced by laser surface alloying, *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, vol. 303, p. 273.
- Vilar, R., Conde, O., and Franco, S., Crystallographic structure of Al₃Nb in laser-processed Al–Nb alloys, *Intermetallics*, 1999, vol. 7, p. 1227.
- Baumann, J.R., Lieberman, E.K., Simon, M., and Bucher, E., Growth, structural study, and thermal stability of metallic Al/Nb superlattices, *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 45, p. 3778.
- Wang, N., Chao, D., Hou, J., Zhang, Y., Huang, K., Jiao, S., and Zhu, H., Direct synthesis of Nb–Al inter-

- metallic nanoparticles by sodiothermic homogeneous reduction in molten salts, *Intermetallics*, 2013, vol. 43, p. 45.
20. Miao, W., Tao, K., Liu, B.X., and Li, B., Formation of NbAl₃ by Nb ion implantation using metal vapor vacuum arc ion source, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, 2000, vol. 160, p. 343.
 21. Santamaria, M., Di Franco, F., Di Quarto, F., Skeldon, P., and Thompson, G.E., Tailoring of the solid state properties of Al–Nb mixed oxides: a photoelectrochemical study, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 4201.
 22. De Sá, A.I., Rangel, C.M., Smith, C.J.E., Skeldon, P., and Thompson, G.E., Growth of anodic oxides on sputtered Al–Nb alloys, *Key Eng. Mater.*, 2002, vol. 230, p. 44.
 23. Wang, F., Liang, Y.F., Shang, S.L., Liu, Z.K., and Lin, J.P., Nb–Al diffusion reaction in high Nb containing TiAl porous alloys, *Mater. Sci. Technol.*, 2015, vol. 31, p. 1388.
 24. Peng, L.M., Synthesis and mechanical properties of niobium aluminide-based composites, *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, vol. 480, p. 232.
 25. De Lazzari, C.P., Danielle Goya Simões, D., and Trani Capocchi, J.D., Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing, *Mater. Res.*, 2007, vol. 10, p. 215.
 26. Yeh, C.L. and Wang, H.J., Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb–Al intermetallics, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 485, p. 280.
 27. Sina, H. and Iyengar, S., Studies on the formation of aluminides in heated Nb–Al powder mixtures, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 628, p. 19.
 28. Fleischer, R.L., Field, R.D., Denike, K.K., and Zabalá, R.J., Mechanical properties of alloys of IrNb and other high-temperature intermetallic compounds, *Metallurg. Trans. A*, 1990, vol. 21, p. 306.
 29. Jiao, Z., Li, C., Bai, Y., Zhang, M., Liu, Q., Ling, X., Gong, Y., Liu, F., and Liu, Z., A comparative study of NbAl₃ and Nb₃Al intermetallic compounds under pressure, *Comput. Mater. Sci.*, 2017, vol. 126, p. 280.
 30. Khireche, S., Boughrara, D., Kadri, A., Hamadou L., and Benbrahim, N., Corrosion mechanism of Al, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in 3 wt % NaCl solution, *Corros. Sci.*, 2014, vol. 87, p. 504.
 31. Gupta, R.K., Fabijanic, D., Zhang, R., and Birbilis, N., Corrosion behaviour and hardness of in situ consolidated nanostructured Al and Al–Cr alloys produced via high-energy ball milling, *Corros. Sci.*, 2015, vol. 98, p. 643.
 32. Oladijo, O.P., Obadele, B.A., Venter, A.M., and Cornish, L.A., Investigating the effect of porosity on corrosion resistance and hardness of WC–Co coatings on metal substrates, *Afr. Corros. J.*, 2016, vol. 2, p. 37.
 33. Decheng, K., Chaofang, D., Xiaoqing, N., Liang, Z., Cheng, M., Jizheng, Y., Yucheng, J., Yupeng, Y., Kui, X., Xuequn, C., and Xiaogang, Li, High-throughput fabrication of nickel-based alloys with different Nb contents via a dual-feed additive manufacturing system: effect of Nb content on microstructural and mechanical properties, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 785, p. 826.
 34. Okamoto, H., Supplemental literature review of binary phase diagrams: Ag–Nd, Ag–Zr, Al–Nb, B–Re, B–Si, In–Pt, Ir–Y, Na–Si, Na–Zn, Nb–P, Nd–Pt, and Th–Zr, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2014, vol. 35, p. 636.
 35. Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Rex, S., and Velikanova, T.Y., The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti, *J. Alloys Compd.*, 2008, vol. 465, p. 64.
 36. He, C., Stein, F., and Palm, M., Thermodynamic description of the systems Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 637, p. 36.
 37. Carvalho Coelho, G., Angelo Nunes, C., Fiorani, J.M., David, N., and Vilasi, M., *Mat. Res.*, 2019, vol. 22, p. 1.
 38. Jorda, J.L., Lükiger, R.F., and Muller, J., A New metallurgical investigation of the niobium–aluminium system, *J. Less Common. Met.*, 1980, vol. 75, p. 227.
 39. Ribaud, G., La théorie du chauffage par courants induits de haute fréquence, *J. Phys. Radium*, 1932, vol. 3, p. 537.
 40. Souilah, Y., Boutouta, A., Boukhessaim, S., Bedboudi, H., Bourbia, A., and Draissia, M., Correlation of hardness and corrosion characteristics with crystalline structures of Al–Mg alloys, *Phys. Scr.*, 2013, vol. 88, p. 06560.
 41. Knipling, K.E., Dunand, D.C., and Seidman, D.N., Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys—a review, *Z. Metallkd.*, 2006, vol. 97, no. 3, p. 246.
 42. George, E., Totten, D., and MacKenzie, S., *Handbook of Aluminum*, vol. 2: Alloy Production and Materials Manufacturing, CRC Press, 2003, p. 736
 43. Prach, O., Trudonoshyn, O., and Puchnin, M., Effects of chemical composition on mechanical properties of Al–Mg–Si–Mn based alloys materials engineering, *Mater. Inž.*, 2017, vol. 24, p. 11.
 44. Car, T., Radić, N., Panjan, P., and Tonejc, A., Mechanical properties of Al–(Nb, Mo, Ta, W) thin films, *Strojarsstvo*, 2011, vol. 53, p. 429.
 45. Osório, W.R., Freire, C.M., and Garcia, A., The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys, *J. Alloys Compd.*, 2005, vol. 397, p. 179.
 46. Osório, W.R., Santos, C.A., Quaresma, J.M.V., and Garcia, A., Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn–Al castings, *J. Mater. Process. Technol.*, 2003, vol. 143–144, p. 703.
 47. Donelan, P., Modelling microstructural and mechanical properties of ferritic ductile cast iron, *Mater. Sci. Technol.*, 2000, vol. 16, p. 261.
 48. Quaresma, J.M.V., Santos, C.A., and Garcia, A., Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al–Cu alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, 2000, vol. 31, p. 3167.

49. Khun, N.W. and Liu, E., Effect of substrate temperature on corrosion performance of nitrogen doped amorphous carbon thin films in NaCl solution, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 4762.
50. Benzarouk, H., Drici, A., Mekhnache, M., Amara, A., Guerioune, M., Bernède, J.C., and Bendjffal, H., Effect of different dopant elements (Al, Mg, and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP), *Superlattices Microstruct.*, 2012, vol. 52, p. 594.
51. Enos, D.G., The potentiodynamic polarization scan, *Tech. Rep. no. 33*, Center for Electrochemical Science & Engineering. Department of Materials, 1997.
52. Wong, L.L., Martin, S.I., and Rebak, R.B., Methods to calculate corrosion rates for alloy from polarization resistance experiments, *Proc. ASME 2006 Pressure Vessels and Piping/ICPVT-11 Conf.*, Vancouver, 2006.
53. Shi, Y.Z., Yang, B., Xie, X., Brechtel, J., Dahmen, K.A., and Liaw, P.K., Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al content and potential scan-rate dependent pitting behavior, *Corros. Sci.*, 2017, vol. 33, p. 119.
54. Singh, D., Dhayal, V., and Chandra, D.A., Corrosion performance of nano-alumina coatings over anodized aluminum alloy by dip coating method, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 436.
55. Toloei, A. and Stoilov, V.D., *Northwood Proc. ASME 2013 Int. Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE2013*, San Diego, CA, Nov. 13–21, 2013.
56. Chen, Y. and Jepson, W.P., EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, no. 24, p. 4453.
57. Prakashaiah, B.G., Vinaya Kumara, D., Anup Pandith, A., Nityananda Shetty, A., and Amitha Rani, B.E., Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives, *Corros. Sci.*, 2018, vol. 136, p. 326.
58. Arthanari, S., Jang, J.C., and Shin, K.S., Corrosion performance of high pressure die-cast Al–Si–Mg–Zn alloys in 3.5 wt % NaCl solution, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 783, p. 494.
59. Song, G.L. and Liu, M., Corrosion and electrochemical evaluation of an Al–Si–Cu aluminum alloy in ethanol solutions, *Corros. Sci.*, 2013, vol. 72, p. 73.
60. Wen, J., Cui, H., Wei Na, Song, X., Zhang, G., Wang, C., and Song, Q., Effect of phase composition and microstructure on the corrosion resistance of Ni–Al intermetallic compounds, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 695, p. 2424.
61. Gupta, R.K., Murty, B.S., and Birbilis, N., Corrosion behaviour of high-energy ball milled, anocrystalline Al alloys, in *An Overview of High-Energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys*, Cham: Springer Int. Publ., 2017.
62. Kharitonov, D.S., Sommertunec, J., Örneka, C., Ryld, J., Kuriloe, I., Claessona, P.M., and Pana, J., Corrosion inhibition of aluminum alloy AA6063-T5 by vanadates: microstructure characterization and corrosion analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. 116.