



UNIVERSITE HASSAN 1<sup>ER</sup>

Centre d'Études Doctorales en Sciences  
et Techniques & Sciences Médicales



**Faculté des sciences et techniques Settat**

## **THÈSE DE DOCTORAT**

Pour l'obtention de grade de Docteur en chimie

Formation Doctorale : **Chimie Appliquée et Environnement**

Spécialité : **Sciences des matériaux et électrochimie**

Sous le thème :

### **Influence du magnésium et de l'étain sur le comportement métallurgique et électrochimique de l'aluminium : Application aux batteries Al-NaCl**

Présentée par :

**YOUSSEF GOUALE**

**Soutenue le : 25 Février 2021**

A la Faculté des sciences et Techniques de Settat devant le jury composé de :

<b>Pr. Lamiri Abdeslam</b>	<b>FST de Settat</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. Azzi Mohammed</b>	<b>Faculté des sciences de Casablanca</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Zertoubi Mustapha</b>	<b>Faculté des sciences de Casablanca</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Anouar Abdellah</b>	<b>FST de Settat</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Chafi Mohammed</b>	<b>EST de Casablanca</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Essahli Mohamed</b>	<b>FST de Settat</b>	<b>Directeur de Thèse</b>

**Année Universitaire : 2020 /2021**

## Résumé:

---

L'objectif de ce travail est d'améliorer la corrosion et la résistance aux chocs mécaniques de l'aluminium dans les batteries, on a choisi l'étain comme élément d'ajout en le combinant avec l'aluminium et formant des alliages Al-Sn. Par le biais de la polarisation, la spectroscopie de l'impédance électrochimique, l'évolution de la dureté et microscopie optique, on a pu étudier l'effet de l'ajout de l'étain sur la corrosion de l'aluminium dans NaCl ainsi que sa dureté et sa structure cristalline. On a notamment étudié l'influence de la concentration de l'électrolyte dans la batterie (NaCl) et celle de la température sur la résistance de l'aluminium à la corrosion. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de l'étain a diminué significativement le taux de corrosion de l'aluminium et a augmenté sa dureté. Ce qui signifie que la durée de vie et la performance de la batterie va augmenter également.

**Mots clés** : Batterie, Corrosion, Inhibition, Alliages Al-Sn, Al-Mg, NaCl.

## Abstract:

---

The purpose of our work is to improve the corrosion and mechanical shocks resistance of Aluminium in the batteries; we have chosen tin as an element of addition by combining it with the aluminum and forming an Al-Sn alloy. By means of the potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, hardness evolution and the optical microscopy, we have been able to study the effect of the tin addition on the corrosion of aluminum in NaCl as well as on its hardness and its crystalline structure. We have also studied the influence of the electrolyte's concentration in the battery (NaCl) and of temperature on the corrosion resistance of aluminum. The results obtained showed that the addition of tin have reduced significantly the corrosion rate of aluminum and increased its hardness. This means that the lifetime and the performance of the battery will be increased as well.

***Keywords:*** *Battery, Corrosion, Inhibition, Al-Sn,Al-Mg alloys, NaCl*

## Communications présentées dans les colloques nationaux et internationaux :

---

Titre de la communication	Auteurs	Nom complet de la rencontre scientifique	Lieux	Date
Durcissement Structural des alliages Al-Sn	Youssef Gouale Salma Khatbi, Saad Elmadani and Mohamed Essahli.	3 <sup>ème</sup> journées internationale Matériaux, Environnement FSTS	Settat	2015
Electrochemical and Metallurgical effect of Sn addition on aluminium in Al-NaCl Battery	Youssef Gouale Salma Khatbi And Mohamed Essahli	9 <sup>ème</sup> rencontre nationale d'électrochimie	Saidia	2017
Electrochemical and Metallurgical effect of Mg addition on aluminium in Al-NaCl Battery	Youssef Gouale Salma Khatbi Mohammed Chafi and Mohamed Essahli	1 <sup>er</sup> édition Conférence Internationale de dépollution des eaux et énergies vertes  ESTC	Casablanca	2019

---

## Publications dans les revues internationales à comité de lecture :

---

Titre de la publication	Auteurs	Nom complet du périodique scientifique	Volume, issue, page et année	Base de données du périodique scientifique
Electrochemical and metallurgical effect of Sn Addition on Al in Al-NaCl Batteries	Youssef Gouale, Salma Khatbi and Mohamed Essahli	Portugaliae Electrochimica Acta	2018, 36(2), 89-99	ISSN 1647-1571
Electrochemical activation of aluminium by the addition of Tin, in 3% NaCl	Youssef Gouale, Salma Khatbi and Mohamed Essahli	Portugaliae Electrochimica Acta	2019, 37(5), 317-325	ISSN 1647-1571
Improving the Corrosion Resistance of Lead in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M by the Addition of Phosphonic Compounds for Lead Grid Batteries	Salma Khatbi, Youssef Gouale Abdeslam Lamiri and Mohamed Essahli	Portugaliae Electrochimica Acta	2016, 34(6), 383-393	ISSN 1647-1571
Electrochemical and Metallurgical Behavior of Lead-Aluminium Casting Alloys as Grids for Lead-Acid Batteries	Salma Khatbi, Youssef Gouale Abdeslam Lamiri and Mohamed Essahli	Portugaliae Electrochimica Acta	2018, 36(2), 133-146	ISSN 1647-1571

## Liste des figures :

---

Figure 1 : Propriétés mécaniques de l'aluminium.....	12
Figure 2 : Impact des éléments d'addition sur la viscosité de l'aluminium à 700C° .....	15
Figure 3 : Corrosion galvanique.....	18
Figure 4 : Maille hexagonale de magnésium.....	27
Figure 5 : Courbe de refroidissement d'un métal pur .....	38
Figure 6 : Passivité des alliages d'aluminium.....	40
Figure 7 : Diagramme potentiel de l'aluminium.....	42
Figure 8 : Domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion.....	43
Figure 9 : Propagation auto catalytique des piqûres.....	44
Figure 10 : Comparaison de la corrosion à la ligne d'eau dans l'eau.....	45
Figure 11 : Mécanisme de la corrosion filiforme.....	46
Figure 12 : Mécanismes de propagation des fissures de CSC.....	46
Figure 13 : Principe de la protection cathodique.....	48
Figure 14 : Principe de la protection cathodique par courant imposé.....	49
Figure 15 : Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques.....	50
Figure 16 : Modèle de Helmholtz.....	51
Figure 17 : Modèle de Gouy-Chapman.....	52
Figure 18 : Modèle de Stern.....	52
Figure 19 : Exemple d'une série de potentiel standards (T= 298.15K).....	55
Figure 20 : Dispositif utilisé : (A) Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes .....	59
Figure 21 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de TAFEL. .....	61
Figure 22 : Courbe intensite-potential en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) : en pointilles : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.....	62
Figure 23 : Cellule en pyrex avec trois électrodes.....	62
Figure 24 : Représentation schématique d'un système de corrosion.....	63
Figure 25 : Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.....	64
Figure 26 : Courbes de polarisation.....	64
Figure 27a : Dispositif des essais d'immersion.....	66
Figure 27 b : Montage électrochimique est un appareil potentiostat-galvanostat PGZ100 couplé au logiciel Voltmaster 4.....	71
Figure 28 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	72
Figure 29 : Diagramme d'impédance dans le plan de Bode.....	72
Figure 30 : Diagramme de phase binaire de l'alliage Al-Sn.....	73
Figure 31 : Évolution de la dureté en fonction du temps à Température ambiante des alliages Al-Sn bruts de coulée trempés dans l'eau.....	76
Figure 32 : Précipitation discontinue (sur vieillissement) des alliages Al-0.2%Sn (a), Al- 0.4%Sn (b) et Al-0.6%Sn (c) bruts de coulée à 20°C après 1 mois de vieillissement.....	77
Figure 33 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de Sn sur la corrosion d'Al et les paramètres de ces courbes dans 3%NaCl à 25°C.....	78

Figure 34 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la température sur la corrosion des alliages Al-0.2%Sn (a), Al-0.4%Sn (b) et Al-0.6%Sn (c) dans 3% NaCl.....	79
Figure 35 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration NaCl sur la corrosion des alliages Al-0.2%Sn (a), Al-0.4%Sn (b) et Al-0.6%Sn (c) dans 3%NaCl .....	81
Figure 36 : Représentations Nyquist des diagrammes d'impédance de l'effet de la teneur en étain sur la corrosion de l'Al dans 3%NaCl à 25°C.....	82
Figure 37 : Évolution de la dureté en fonction du temps à température ambiante des alliages de fonte Al-Sn immergés dans l'eau.....	83
Figure 38 : Précipitation discontinue des alliages coulés Al-2% Sn (1), Al-4% Sn (2) et Al-6% Sn (3) à 20 ° C après 20 jours de vieillissement.....	84
Figure 39 : Diagrammes de de Nyquist des alliages Al-Sn avec différentes concentrations d'étain dans 3% NaCl.....	85
Figure 40 : Courbes de polarisation de l'effet du temps d'immersion sur l'Al pur (a); Al-2% Sn (b); Al-4% Sn (c); Al-6% Sn (d) dans 3% NaCl à 25° C.....	86
Figure 41 : Évolution de la dureté en fonction du temps à température ambiante des alliages coulés Al-Mg immergés dans l'eau.....	91
Figure 42 : Précipitation discontinue (vieillissement excessif) des alliages coulés Al-0,2% Mg (1), Al-0,4% Mg (2) et AL-0,6% Mg (3) à 20 ° C après 1 mois de vieillissement.....	92
Figure 43 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration de Mg sur la corrosion d'Al dans 3%NaCl à 25 ° C.....	93
Figure 44 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la température sur les alliages Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) dans 3%NaCl .....	94
Figure 45 : Courbes de polarisation de l'effet de la concentration de NaCl sur la corrosion d'Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) à 25 ° C.....	96
Figure 46 a : Représentations de Nyquist de l'impédance de l'effet de concentration de Mg sur la corrosion des alliages Al-Mg dans 3% NaCl à 25 ° c.....	97
Figure 46 b : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion.....	97
Figure 47 : Schéma de principe de l'ECAP. L'échantillon (test material) passe au travers d'une filière (die) coudée avec un angle par l'application d'une pression via un piston (plunger) .....	100
Figure 48 : Schéma de principe des 4 routes de déformation par ECAP.....	101
Figure 49 : Appareillage de déformation plastique sévère sur les alliages AlSn .....	102
Figure 50 : Alliage Al-Sn après 3 passes de l'ECAP.....	102
Figure 51 : TEM images showing the effect of successive passes of ECAP on the microstructure and their corresponding SAD pattern, region selected: 7 µm in diameter. (a) Reference image in the as-cast condition, (b) 1 pass and (c) 4 passes.....	104
Figure 52 : TEM images (BF) of some dislocation cells boundaries of a sample subjected to 5 passes with different tilt angles. (a) 0°, (b) 1° (c) 2° and (d) 3°.....	104
Figure 53: Polarisation de l'aluminium pur après 2pass ECAP.....	105
<b>Figure 54</b> : Polarisation d'alliage Al-Sn après 2 pass ECAP.....	106

---

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Carte d'identité de l'aluminium.....	9
Tableau 2 : Propriétés mécaniques de l'aluminium.....	11
Tableau 3 : Impact de la température sur la pression de l'aluminium.....	13
Tableau 4 : Propriétés physiques de l'aluminium.....	16
Tableau 5 : Propriétés chimiques de l'aluminium.....	20
Tableau 6 : Carte d'identité de l'étain.....	24
Tableau 7 : Propriété mécanique de l'étain.....	24
Tableau 8 : Caractéristiques physiques de l'étain.....	25
Tableau 9 : Propriétés chimiques de l'étain.....	26
Tableau 10 : Classifications d'alliage.....	30
Tableau 11 : Alliages d'aluminium corroyés.....	31
Tableau 12 : Alliages d'aluminium de fonderie.....	31
Tableau 13 : Impact des éléments d'addition sur l'aluminium.....	33
Tableau 14 : Limites de solubilité des éléments d'addition à l'état liquide ou solide à la température eutectique.....	33
Tableau 15 : Principales différences entre la protection cathodique galvanique, et la protection par courant imposé.....	50
Tableau 16 : Échantillons des alliages aluminium avec différents teneurs d'étain.....	68
Tableau 17: Composition chimique des alliages Al-0.2%Sn (1), Al-0.4%Sn (2) et Al-0.6%Sn (3) .....	77
Tableau 18 : Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration de Sn sur la corrosion de l'Al dans 3%NaCl à 25°C.....	78
Tableau 19 : Paramètres de polarisation de l'effet de la température sur la corrosion des alliages Al-Sn 3% dans NaCl.....	80
Tableau 20 : Paramètres de polarisation de l'effet de la concentration de NaCl sur la corrosion des alliages Al-Sn dans 3%NaCl.....	81
Tableau 21 : Valeurs des paramètres des boucles de capacitatives principales des diagrammes d'impédance des alliages Al-Sn à différentes teneurs en Sn dans une solution de 3% NaCl .....	82
Tableau 22 : Composition chimique des alliages Al-2%Sn (1),Al-4%Sn (2) et Al-6%Sn (3) .....	84
Tableau23 : Paramètres dialectiques caractérisant le diagramme d'impédance des effets de l'ajout de Sn sur la corrosion de Al dans 3% NaCl à 25°C.....	85
Tableau 24 : Paramètres des courbes de polarisation I-E des alliages purs d'Al , Al-2% Sn, Al-4% Sn et Al-6% Sn dans 3% de NaCl.....	87
Tableau 25: Composition chimique des alliages Al-0.2%Mg (1), Al-0.4%Mg (2) et Al-0.6%Mg.....	90
Tableau 26 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration de Mg sur la corrosion d'Al dans 3%NaCl à 25 ° C.....	93



Tableau 27 : Paramètres de polarisation de l'effet de la température sur les alliages Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) dans 3% NaCl.....	95
Tableau 28 : Paramètres de polarisation de l'effet de la concentration de NaCl sur la corrosion d'Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) à 25 ° C.....	96
Tableau 29 : Paramètres diélectriques caractérisant les diagrammes d'impédance de l'effet de concentration de Mg sur la corrosion des alliages Al-Mg dans 3%NaCl à 25 ° C.....	98

## Sommaire :

---

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	4
I. Propriétés de l'Aluminium.....	5
1. Historique de l'aluminium.....	6
a. Production d'alumine.....	7
b. Production de l'aluminium.....	7
c. Principales caractéristiques de l'aluminium.....	7
c. 1. Masse volumique.....	7
c.2. Résistance à la corrosion.....	8
c.3. Conductibilité électrique.....	8
c.4. Propriétés mécaniques.....	8
c.5. Module d'élasticité.....	8
c.6. Ténacité.....	8
c.7. Résistance à la fatigue.....	9
2. Carte d'identité de l'aluminium.....	9
3. Propriétés mécaniques de l'aluminium.....	10
4. Propriétés physiques de l'aluminium.....	12
a) Densité.....	12
b) Température de fusion .....	12
c) Température d'ébullition.....	13
d) Pression de vapeur.....	13
e) Conduction thermique.....	14
f) Conductivité électrique.....	14
g) Influence de la température.....	14
h) Viscosité.....	14
i) Propriétés magnétiques.....	15
5. Propriétés optiques.....	15
6. Propriétés chimiques de l'aluminium.....	16
a) Structure cristalline.....	16
b) Tension superficielle.....	17
c) Résistance à la corrosion.....	17
d) Réduction à chaud.....	19
e) Réactions chimiques.....	19
7. Propriétés biologiques de l'aluminium.....	21
a) Dans le corps humain.....	21
b) Effets sur la santé.....	21
c) Effets sur l'environnement.....	22
II. Propriétés de l'étain.....	22
1. Historique de l'étain.....	23
2. Carte d'identité de l'étain.....	24
3. Propriétés mécaniques de l'étain.....	24

4. Propriétés physiques de l'étain.....	24
5. Propriétés chimiques de l'étain.....	25
a) Effets sur l'environnement.....	26
III. Propriétés du Magnésium.....	26
1. Caractéristiques physiques.....	27
2. Caractéristiques thermiques.....	28
3. Caractéristiques mécaniques.....	28
4. Caractéristiques chimiques.....	29
IV. Alliages d'aluminium.....	29
1. Généralités sur les alliages d'aluminium.....	30
a) Diversités d'alliage.....	30
b) Classifications d'alliage.....	30
c) Codification d'un alliage.....	30
d) Composition d'un alliage.....	32
e) Constitution d'un alliage.....	33
2. Propriétés des alliages d'aluminium.....	34
a) Influence de la position.....	34
b) Influence de la sensibilité à la trempe.....	34
c) Influence de la texture.....	34
d) Influence de maintien à chaud.....	34
e) Résistance à la fatigue.....	35
f) Ténacité.....	35
3. Alliages de corroyage.....	35
a) Série 1000 (aluminium).....	35
b) Série 5000 (aluminium magnésium).....	36
4. Alliages de fonderie.....	36
a) 5xx.x - Alliages Al-Mg.....	36
b) 8xx.x – Alliages Al-Sn.....	36
5. Diagramme d'équilibre des phases.....	37
V. Corrosion de l'aluminium.....	38
1. Généralités sur la corrosion de l'aluminium.....	38
2. Passivité de l'aluminium.....	40
3. Diagramme de Pourrai.....	41
4. Types de corrosion d'aluminium.....	43
a. Corrosion uniforme.....	43
b. Corrosion par piqûres.....	43
c. Corrosion caverneuse.....	44
d. Corrosion filiforme.....	45
5. Protection cathodique.....	47
a. Principes de la protection cathodique.....	47
b. Systèmes de protection cathodique.....	48
VI. Aspect thermodynamique et cinétique.....	50
1. Aspect thermodynamique.....	50
a. Interface métal/solution.....	50

b. Répartition des charges.....	51
c. Potentiel d'équilibre.....	52
d. Potentiel de référence.....	53
Références.....	56
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	59
1. Mécanisme des réactions électrochimiques.....	59
a. Dispositifs expérimentaux.....	59
a.1 Courbe de polarisation .....	59
2. Potentiel de corrosion.....	63
3. Caractéristiques de polarisation.....	63
a. Réalisations des courbes de polarisation.....	63
b. Résistance de polarisation.....	64
4. Réaction contrôlée par un transport de matière.....	65
5. Mesure de la vitesse de corrosion.....	65
a) Essais par immersion.....	66
b) Essais électrochimiques.....	66
II. Procédure expérimentale générale.....	68
Introduction.....	68
1. Méthode d'élaboration.....	68
2. Microstructure.....	69
3. Mesure électrochimique.....	69
4. Chronopotentiométrie.....	70
5. Courbe de polarisation potentiodynamique.....	70
6. Couplage galvanique.....	70
7. Impédance électrochimique.....	71
III. Influence de l'étain sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl.....	72
1. Mode opératoire.....	72
a) Alliages.....	72
b) Solution du Chlorure de Sodium.....	73
c) Dureté.....	73
d) Microscopie Optique.....	73
e) Techniques électrochimiques.....	74
Références.....	75
Chapitre III : ETUDE METALLURGIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES	
Al-Sn et Al-Mg DANS 3% NaCl.....	76
PARTIE A.....	76
Influence de l'étain sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl.....	76
1. Résultats et discussions.....	76
a. Dureté.....	76
b. Microscopie Optique.....	77
c. Polarisation potentiodynamique.....	78
d. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	82
Influence de l'étain sur l'activation électrochimique de l'aluminium.....	83
1. Résultats et discussions.....	83

a. Dureté.....	83
b. Composition chimique.....	83
c. Microscopie Optique.....	84
d. Techniques électrochimiques.....	85
Conclusions .....	87
Référence.....	89
PARTIE B : .....	90
Influence de Magnésium sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl.....	90
Introduction.....	90
1. Microscopie optique.....	90
2. Techniques électroniques.....	90
Résultats et discussions.....	91
1. Évolution de la dureté .....	91
2. Microscopie optique.....	92
3. Polarisation potentiodynamique.....	93
a) Effet de la teneur en Mg sur la corrosion en Al.....	93
b) Effet de la température en Mg sur la corrosion en Al.....	94
c) Effet de la concentration de NaCl sur la corrosion des alliages Al-Mg.....	96
d) Impédance spectroscopie électrochimique (EIS) .....	97
Conclusions.....	98
Références.....	99
PARTIE C : .....	100
Déformation plastique sévère sur l'alliage AL-Sn .....	100
1. Extrusion coudée à aire égale (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing) .....	100
2. Influence de l'ECAP sur la microstructure de l'alliage Al-Sn .....	102
3. Influence de l'ECAP sur les propriétés électrochimiques d 'alliage Al-Sn.....	105
Conclusion.....	106
Références.....	107
Conclusions générales.....	109
Perspectives.....	112
.....	



# **Introduction générale**

Compte tenu de la présence quasi universelle de l'eau sur la terre, les dégâts occasionnés par la corrosion aqueuse affectent pratiquement tous les domaines de l'activité humaine depuis le bâtiment jusqu'aux installations et appareils les plus sophistiqués tels les avions, les centrales nucléaires ou les circuits électroniques, en passant par les usines chimiques, les installations pétrolières et les matériels en contact avec l'eau de mer.

Ces dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporels. Le coût de remplacement des appareillages endommagés et les manques à gagner occasionnés par des arrêts non programmés font de la lutte contre la corrosion une exigence économique. Elle constitue aussi souvent une exigence de sécurité pour éviter les accidents dus aux ruptures brutales d'appareils corrodés et les pollutions par des fuites de produits dangereux.

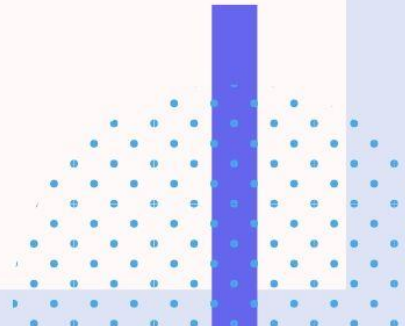
Pour lutter contre la corrosion, différents types de solutions doivent être envisagés. Le choix de matériaux résistants fait naturellement partie des remèdes mais il est loin d'être le seul. La modification des milieux corrosifs, la protection des surfaces par des revêtements et la protection électrochimique (protection cathodique et anodique) font également partie de l'arsenal des mesures possibles.

Les méthodes de protection électrochimique des matériaux exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire leur vitesse de corrosion en jouant sur le niveau de protection en tout point de l'interface métal- milieu soumis au risque de corrosion. Ces méthodes, quand elles peuvent être appliquées industriellement, s'avèrent généralement peu coûteuses et efficaces sur une longue durée.

La méthode de loin la plus employée est *la protection cathodique* qui provoque l'abaissement du potentiel électrochimique du métal jusqu'à un niveau suffisant. Cet abaissement de potentiel est assuré par le couplage électrique de l'ouvrage à protéger avec des anodes galvaniques (ou sacrificielles) constituées de matériaux moins nobles (systèmes galvaniques) ou par l'injection d'un courant électrique continu (systèmes à courant imposé). Les rares cas de défaillances d'une protection cathodique sur les canalisations enterrées sont dus à l'existence d'un revêtement vieilli constituant localement un écran au courant de protection. Cette technique se développe dans des nouveaux secteurs comme les ouvrages aériens en béton armé.

Ce rapport est divisé en trois parties : Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de l'aspect bibliographique de l'étude. Le second chapitre est consacré aux notions électrochimiques où nous développerons les aspects thermodynamique et cinétiques associées au procédé électrochimique. Et dans le troisième chapitre, des interprétations des résultats expérimentaux et une application seront développées. L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale et perspectives.





# **Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction :

L'aluminium est devenu de plus en plus le sujet de plusieurs recherches. Le but de ces recherches est de développer des anodes d'aluminium qui peuvent bien travailler dans un environnement alcalin et développer une batterie à base sur l'aluminium. Ce métal est connu pour son coût bas, et surtout sa capacité, sa densité de grande énergie et son potentiel négatif dans le circuit ouvert [1-3]. Or, et comme tout métal, l'aluminium a des inconvénients qui empêchent les chercheurs d'utiliser l'aluminium pur tant qu'anodes dans une batterie Al-NaCl. Cette réactivité élevée est réfléchiée par une corrosion intense de l'aluminium en formant une couche d'oxyde contenant  $Al_2O_3$  majoritairement ; cette couche diminue, fortement, la capacité de l'aluminium, ce qui entraîne une perte dans son potentiel quand il est dans une polarisation anodique [4]. Afin de surmonter tous ces obstacles qui préviennent l'usage de l'aluminium pur dans les batteries, plusieurs études ont été entreprises afin de trouver des alliages à base de l'aluminium qui peuvent entraver ou au moins diminuer le taux de corrosion de l'aluminium, et par suite améliorer la capacité et la durée de vie des batteries Al-NaCl et Al-air. D.D. Macdonald et al. [5] ont trouvé que quelques métaux comme Zn, Bi, Te, Pb, P et Ti (ou combinaison de ceux-ci) ont un effet positif sur la corrosion de l'aluminium, puisqu'ils réduisent son taux de corrosion, s'ils sont ajoutés en faibles quantités qui n'excèdent pas généralement 0.5%.

D'autres chercheurs [6-11] ont trouvé que les éléments Ga, In, Ti, P, As, Sb sont des bons freins à la corrosion de l'aluminium dans des milieux d'alcalin ou chlorure neutre. Ils ont ainsi trouvé que les éléments les plus effectifs sont ceux qui peuvent être, dans leur état pur, des surfaces catalytiques pauvres pour l'évolution de l'hydrogène. Cela suggère qu'ils émigrent par une diffusion en surface vers des surfaces qui ont des sites actives pour l'évolution d'hydrogène, ou qu'ils se dissolvent dans l'électrolyte afin de précipiter sur la surface de l'aluminium dans la forme d'une couche semi-continu ou continu. Avant ce travail, on a étudié l'effet de l'ajout de l'acide phosphorique et son sel  $K_2HPO_4$  dans l'électrolyte corrosif de 4 M  $H_2SO_4$  sur la résistance de corrosion du plomb. Les résultats obtenus ont été très remarquables, la corrosion et les taux de passivation ont réduit significativement [12].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'étain sur le taux de la corrosion de Al dans 3%NaCl et sur sa dureté afin d'obtenir un alliage qui peut être bien utilisé tant qu'une anode dans la batterie, être résistant à la corrosion, à la chaleur et aux chocs mécaniques.

Pour but d'améliorer la résistance de l'aluminium à la corrosion et aux chocs mécaniques, nous avons choisi l'étain comme élément d'addition en l'alliant avec l'aluminium. Par moyen de la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la dureté et le microscope de balayage électronique, nous avons pu étudier l'effet de l'étain sur la corrosion de l'aluminium dans NaCl ainsi que sur sa dureté et sa structure cristalline. Nous avons étudié aussi l'influence de la concentration de l'électrolyte de

la batterie (NaCl) et de la température sur la résistance à la corrosion de l'aluminium. Les résultats obtenus ont montré que l'addition de l'étain fait diminuer le taux de corrosion de l'aluminium et augmenter sa dureté. Ce qui fait que la durée de vie et la performance de la batterie augmenteront ainsi. [13].

Les alliages d'aluminium sont utilisés dans plusieurs secteurs, comme l'automobile, les industries aéronautiques, très récemment, dans le domaine des batteries de stockage d'énergie, ainsi que d'autres milieux agressifs, dû à sa résistance excellente à la corrosion [14]. La polarisation de l'aluminium de grande pureté, dans le sens cathodique, dans des électrolytes neutres, est caractérisée par une augmentation dans le taux de l'évolution d'hydrogène au-delà d'une certaine limite du potentiel négatif, ainsi par l'augmentation dans le taux de la dissolution du métal. Dans ce cas, un nombre de phénomène est prévu d'apparaître, incluant l'entraînement d'hybride [15-17].

La grande résistance à la corrosion des alliages d'aluminium est due à la capacité de leur surface de devenir passive ; ceci est lié à la réaction rapide de l'aluminium à l'oxygène, qui permet la création d'une couche fine et amorphe d'oxyde [18-21]. Grâce à cette couche d'oxyde formé sur la surface, les alliages d'aluminium, en contact avec l'atmosphère, sont sujet d'une corrosion par piqûres, fissuration de la corrosion sous tension, fatigue de la corrosion et l'attaque générale de la corrosion. L'aluminium est protégé par le zinc et le magnésium mais il est corrodé par le plomb et l'étain. Dans ces derniers cas, il doit y'avoir des dispositifs de protection spécifiques afin d'éviter le phénomène de la corrosion galvanique [22-28].

L'objectif de notre travail est de développer des alliages à base d'aluminium, qui peuvent être utilisés tant qu'anodes avec une activation électrochimique meilleur, pour la protection cathodique des matériaux, en possédant une dureté et résistance meilleure au choc mécanique.

Le but de cette section est l'étude de l'effet de l'addition d'étain à de l'aluminium dans une solution de chlorure de sodium NaCl à 3% en poids. Tout en soulignant également l'effet du temps d'immersion de l'alliage dans l'électrolyte sur sa résistance à la corrosion. [29]

## I. Propriétés de l'Aluminium :

L'essor extraordinaire qu'a pris l'industrie de l'aluminium au cours du XXe siècle est lié à l'ensemble des caractéristiques positives de ce métal. Entre 1950 et 1970, la production en aluminium a beaucoup augmenté. Les nombreux attributs et qualités de l'aluminium expliquent sa popularité croissante ; en effet ce métal est malléable, de couleur argentée, notamment remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. Après le silicium, l'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre. Mais il n'existe pas à l'état natif. On le trouve sous forme combinée dans différents minéraux et principalement dans la bauxite qui est une roche sédimentaire contenant plus de 50% d'oxyde d'aluminium ou alumine ( $Al_2O_3$ ). Mais il est également présent dans d'autres minéraux tels que la néphéline ou la leucite. La bauxite est facile à extraire, mais sa transformation en aluminium est complexe. La production de l'aluminium de première fusion comprend deux phases : la

première consiste à extraire l'alumine de la bauxite par un procédé chimique. La seconde, à réduire l'alumine en aluminium par un procédé électrolytique. La production d'aluminium de seconde fusion concerne le recyclage et la fin de vie de l'aluminium. Nous étudierons dans ce chapitre les caractéristiques de ce métal sous sa forme pure. [30-32]

## 1. Historique de l'aluminium :

Si l'histoire du bronze, du fer ou du cuivre date des temps très lointains ; celle de l'aluminium n'a connu le jour qu'au XIXe siècle, et ce au milieu de deux révolutions industrielles. Cette découverte tardive est expliquée par l'existence de l'aluminium dans la nature que sous forme de composés, masquant ainsi sa nature métallique. Parmi ses composés les plus connus, on retrouve l'alun, qui a été utilisé depuis l'antiquité. [33]

La découverte d'aluminium a connu une chronologie de faits, dont les plus importants sont les suivants :

- **En 1754 :** L'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été isolé pour la première fois par le chimiste allemand Andreas Sigismond Marggraf à partir de l'alun de potassium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{K}_2\text{SO}_4, 24 \text{H}_2\text{O}$  qui est un sulfate double d'aluminium et de potassium.
- **En 1821 :** Le minéralogiste et ingénieur Français Pierre Berthier (1782-1861) analyse un minerai dans les alentours des Baux-de-Provence, et identifie une forte teneur en alumine. Ce n'est que plus tard que ce minerai sera nommé « bauxite », et sera considéré comme le principal minerai d'aluminium.
- **En 1854 :** Toujours en France, le chimiste Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) procède à la réduction de chlorure double d'aluminium par le sodium, obtenant ainsi des globules d'aluminium pur. Grâce à cette impressionnante découverte, notre chimiste a obtenu le soutien financier de l'Empereur Napoléon III, lui permettant ainsi de produire de l'aluminium à Paris puis à Salindres dès 1860.
- **En 1871 :** Avec l'invention, par Zénobe Gramme de la dynamo, première machine tournante capable de produire du courant continu, les électrochimistes pouvaient alors disposer de la puissance électrique en quantité suffisante pour fabriquer de l'aluminium, du chlore, etc. C'est ainsi que les premières tonnes d'aluminium furent produites, à partir de 1890, à Frogès, près de Grenoble.
- **En 1886 :** Un nouveau procédé de production d'aluminium prend naissance, grâce à la découverte du français Paul Héroul (1863-1914) et de l'américain Charles Martin (1863-1914). Ce procédé se manifeste par la dissolution de l'alumine dans un bain de cryolithe et en décomposant ce mélange par électrolyse pour obtenir le métal brut en fusion. Le procédé permet d'obtenir de l'aluminium de manière économique. Quelle coïncidence, puisqu'ils déposent leur brevet la même année, sachant que chacun d'eux faisait ses recherches de manière simultanée et

indépendante. Malheureusement, leur vie prit fin la même année, faisant d'eux les fameux faux jumeaux d'aluminium.

- **En 1888** : Le chimiste autrichien Kart Bayer fait breveter en Russie, un procédé de transformation du minerai de bauxite en alumine. En effet, il s'agit d'attaquer la bauxite à chaud, sous pression, par de la soude, pour obtenir une liqueur d'aluminate de soude. Après élimination des oxydes de fer et de silicium, la liqueur restante est envoyée dans des décomposeurs pour la précipitation de l'alumine. L'alumine est récupérée par filtration, puis calcinée.

Jusqu'en 1886, l'aluminium a toujours coûté cher à produire. Son prix se comparait à celui de l'aluminium pur, et ses utilisations se limitaient à des objets de luxe. Depuis, l'aluminium a connu un développement très important, passant d'une production mondiale primaire de 2500t en 1895, à 57 000 000t en 2015. Couvrant ainsi l'industrie de transport, l'emballage, le bâtiment, l'électricité et la mécanique. Mais aussi l'architecture notamment les bâtiments, et aussi l'électro-ménager !

### a. Production d'alumine :

A partir du minerai, on extrait l'alumine par le procédé Bayer. La bauxite est attaquée à chaud, sous pression, par de la soude pour obtenir une liqueur d'aluminate de soude. Après décantation (élimination des oxydes de fer et de silicium), la liqueur restante est envoyée dans des décomposeurs pour la précipitation de l'alumine. L'alumine est récupérée par filtration, puis calcinée. [34]

### b. Production de l'aluminium :

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine dans de la cryolithe ( $Na_3AlF_6$ ) fondue, à environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone. L'aluminium se dépose au fond de la cuve avec un titre de 99,7% (les principales impuretés étant le fer et le silicium). Plusieurs procédés de raffinage permettent d'obtenir un titre plus élevé sachant que pour fabriquer une tonne d'aluminium, il faut deux tonnes d'alumine et quatre tonnes de bauxite.[35]

## C.Principales caractéristiques de l'aluminium

En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2% environ de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. L'aluminium et ses alliages prennent encore aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. Son utilisation s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières. [36]

### c.1 Masse volumique :

La masse volumique de l'aluminium est de  $2700 \text{ kg/m}^3$ . L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport

### **c.2 Résistance à la corrosion :**

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. On peut rendre cette couche d'oxyde protectrice plus épaisse par anodisation. L'aluminium et ses alliages peuvent alors être utilisés sans protection supplémentaire comme revêtements extérieurs dans le bâtiment. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium sont sujets à la corrosion par piqûre, la corrosion sous contrainte, la fatigue corrosion, voire la corrosion généralisée. Le degré de l'attaque dépend de l'alliage utilisé et de son état.

### **c.3 La conductibilité électrique :**

La conductibilité électrique de l'aluminium commercial atteint 62 % de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium. Un conducteur en aluminium, dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins. L'aluminium conduit très bien l'électricité puisqu'il se place immédiatement après le cuivre dans les métaux communs. Les impuretés et les éléments d'addition ont une influence plus ou moins importante sur la résistivité. La forme sous laquelle ces éléments sont intégrés dans la matrice d'aluminium modifie ses propriétés.

### **c.4 Propriétés mécaniques :**

L'aluminium commercial possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. On peut toutefois les améliorer considérablement par écrouissage, addition d'éléments d'alliage ou traitements thermiques, selon les cas.

### **c.5 Module d'élasticité :**

Le module d'élasticité est égal à 66,6 GPa pour l'aluminium pur et augmente en présence d'impuretés et d'éléments d'addition. D'un point de vue commercial, il est admis pour 69 GPa. Dans le cas des alliages, ce module est compris entre 69 et 72 GPa. La teneur en silicium l'augmente sensiblement de 70 à 82 GPa lorsque la teneur en silicium augmente de 2 à 18%. Le module de torsion est de 25 GPa pour l'aluminium pur; il est de 26 GPa pour l'aluminium commercial. Les caractéristiques mécaniques de traction varient en fonction de:

- Les conditions de transformation et de moulage ;
- La sensibilité à la trempe ;
- Les conditions de moulage ;
- Le maintien à chaud.

### **c.6 Ténacité :**

La ténacité ou résistance statique résiduelle à la propagation d'une fissure est une notion très importante en particulier dans le cas des alliages à haute résistance car elle conditionne la fiabilité et la sécurité des structures.

### c.7 Résistance à la fatigue :

La résistance à la fatigue à  $10^8$  cycles est donnée pour chaque alliage dans les tableaux de caractéristiques mécaniques. On détermine le rapport d'endurance comme étant le rapport entre la limite à la fatigue à  $10^8$ , en contraintes alternées et la charge de rupture en traction :

- a) 0,35 à 0,45 dans le cas des alliages sans durcissement structural ;
- b) 0,25 à 0,35 dans le cas des alliages avec durcissement structural.

### 2. Carte d'identité de l'aluminium :

Avant de s'attarder aux propriétés mécaniques, physiques et chimiques de l'aluminium, venons découvrir la carte d'identité de ce métal **Tableau 1** :

**Tableau 2:** Carte d'identité de l'aluminium.

<b>Symbole</b>	<b>AL</b>
Couleur	Blanc-Gris Argenté
Numéro atomique	13
Masse atomique	27 g/mole
Masse volumique	2700 kg/m <sup>3</sup>
Famille	Métaux pauvres
Température d'ébullition	2056° C
Température de fusion	660° C

L'aluminium dispose de plusieurs qualités, notamment :

- **Un métal abondant :**

L'aluminium est un métal abondant dans l'écorce terrestre, il constitue environ 8 %. D'ailleurs, c'est le troisième élément après l'oxygène et le silicium. Mais on ne le trouve dans la nature que combiné à d'autres éléments, en particulier sous forme d'oxydes car il est très avide d'oxygène. De nos jours, on retrouve l'aluminium dans les bauxites, avec une composition de 55% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% SiO<sub>2</sub>, 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 25% de perte au feu.

- **Un métal léger :**

La masse volumique de l'aluminium à 20°C est de 2,7 g/cm<sup>3</sup>. Elle est environ trois fois plus faible que celle de l'acier ((7-8 g/cm<sup>3</sup>). Cette légèreté est une propriété très importante pour de nombreuses utilisations de l'aluminium, en particulier l'aéronautique et l'aérospatiale.

- **Un métal malléable :**

Le réseau cristallin de l'aluminium présente une structure cubique à faces centrées. Cette structure autorise de nombreux plans de glissement : elle confère à l'aluminium sa grande malléabilité, qui se maintient aux basses températures.

- **Un métal qui conduit l'électricité :**

La résistivité des alliages d'aluminium se situe entre 25 et 65 nΩm. Ils sont utilisés dans les appareillages électriques et dans le transport de l'électricité. Pour les câbles aériens, on utilise des alliages dont les éléments diminuent la conductibilité, mais qui offrent un excellent compromis entre conductivité et résistance mécanique. Malgré une conductibilité inférieure d'un tiers à celle du cuivre, l'aluminium s'est imposé dans les conducteurs électriques grâce à sa faible densité (2,7 contre 8,9 pour le cuivre). Ainsi, pour des conducteurs de même longueur et de même masse, la conductibilité de l'aluminium représente environ 2 fois celle du cuivre.

- **Un métal qui transmet la chaleur :**

La conductibilité thermique de l'aluminium à 20°C est de 240 W /m °C. Située entre celle du cuivre (400) et celle de l'acier inoxydable 18-10 (15 à 20), elle est mise en valeur dans les ustensiles de cuisine, les échangeurs thermiques...

- **Un métal qui réfléchit la lumière :**

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium poli est de 85 à 90 % dans le spectre visible, 90 à 98% dans l'infrarouge. Le pouvoir réflecteur de l'argent est supérieur à celui de l'aluminium, mais c'est celui-ci qui est préféré à la surface des miroirs télescopes, parce qu'il ne se ternit pas.

- **Un métal souple :**

Le module d'élasticité de l'aluminium est de 67 000 MPa, à comparer avec celui de l'acier, d'environ 200 000 MPa. Sous les mêmes contraintes, dans le domaine élastique, une structure d'aluminium se déforme donc 3 fois plus qu'une structure en acier. La conception des structures en aluminium doit tenir compte de cette particularité, qui peut se révéler dans certains cas un avantage, comme par exemple dans les superstructures des navires. Une fois que nous avons fait un état des lieux des caractéristiques de ce métal, passons à une étude plus détaillée de ce métal.

### 3. Propriétés mécaniques de l'aluminium :

Quelles sont les propriétés mécaniques les plus importantes à étudier ?

- L'allongement à la rupture : noté A%, définit la capacité d'un matériau à s'allonger avant de rompre lorsqu'il est sollicité en traction.
- Le coefficient de poisson : permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.



- Le module de Young ou d'élasticité : est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope.
- Limite élastique : est la contrainte à partir de laquelle un matériau commence à se déformer de manière irréversible
- Résistance à la traction : est la contrainte maximale lors d'un essai de traction

Une fois que nous avons compris de quoi s'agit-il, nous pouvons regrouper les caractéristiques mécaniques de l'aluminium dans le **Tableau 2** récapitulatif.

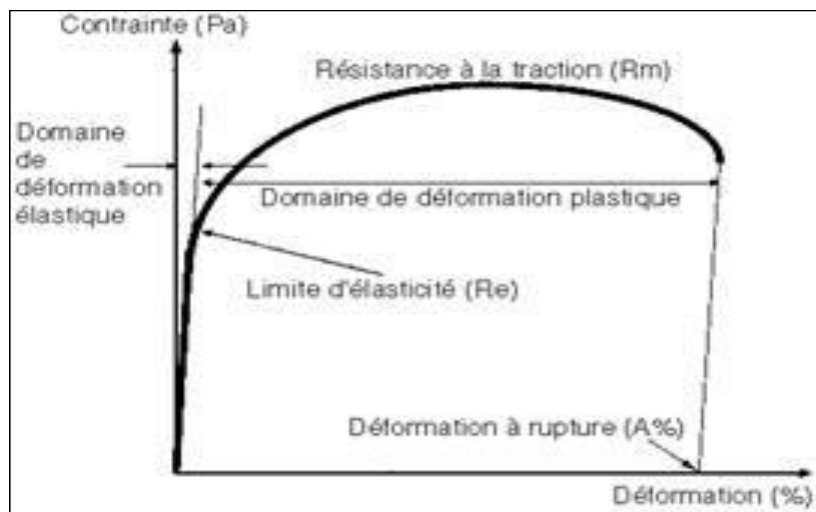
**Tableau 3: Propriétés mécaniques de l'aluminium**

Caractéristiques	Unité de mesure	Valeur
Allongement à la rupture	%	20 à 30
Coefficient de poisson	-	66.6
Module d'élasticité (Young)	GPa	0.34
Limite élastique à la traction	MPa	30
Module de torsion	GPa	25
Limite de résistance à la rupture	MPa	60 à 125

L'aluminium pur et les alliages non traités ont des propriétés mécaniques médiocres, ils sont « mous » ( $20 \text{ MPa} < Re < 100 \text{ MPa}$ ). Après traitement(s), la résistance mécanique est augmentée ( $100 \text{ MPa} < Re < 500 \text{ MPa}$ ) mais l'allongement à la rupture diminue fortement ( $1 < A\% < 20$ ). L'allongement à la rupture de l'aluminium pur est de l'ordre de 30 %. Il en va de même pour les alliages n'ayant subi ni écrouissage ni traitement thermique. Les caractéristiques mécaniques de traction varient en fonction des conditions de transformation et de moulage, sensibilité à la trempe, conditions de moulage et maintien à chaud. Dans ces cas, l'allongement à la rupture est compris entre 20 et 40 %. Bien sûr, la pureté du métal joue un rôle essentiel, car plus le métal est pur, plus la dureté, et la charge à la rupture diminuent alors que l'allongement augmente. De plus les produits en aluminium ont une surface fragile : ils sont sensibles aux coups et aux rayures.

Le module d'élasticité est de 66.6 GPa pour l'aluminium pur, et augmente en présence d'impuretés et d'éléments d'addition. Ceci montre qu'il est peu rigide mais cela peut être compensé par des traitements ou des alliages. D'un point de vue commercial, il est admis pour 69GPa. Dans le cas des alliages, ce module est compris entre 69 et 72 GPa. La teneur en silicium augmente de 2 à 18%. Le module de torsion est de 25 GPa pour l'aluminium pur, et il est de 26 GPa pour l'aluminium commercial. L'aluminium est un métal ductile et très malléable, le modèle à électrons libres de la liaison dans les métaux peut expliquer la malléabilité et la ductilité du métal, en effet il est malléable car ses liens métalliques sont non-directionnels, et ductile car les ions métalliques sont entourés par un nuage d'électrons, ainsi une force d'attraction agit dans toutes les directions, quand un stress est appliqué au métal, les électrons de valence délocalisés, se déplaçant librement continuent d'exercer une attraction uniforme sur les ions positifs.

Les caractéristiques de l'aluminium pur sont faibles, comme pratiquement celles de tous les métaux purs. On peut toutefois les améliorer considérablement par écrouissage, addition d'éléments d'alliage (que nous verrons dans le chapitre 3) ou traitements thermiques, selon les cas. Les propriétés mécaniques de l'aluminium peuvent être résumées dans la **Figure 1**.



**Figure 2:** Propriétés mécaniques de l'aluminium

## 4. Propriétés physiques de l'aluminium :

L'aluminium est, après le magnésium, le métal le plus léger qui puisse être utilisé industriellement. Sa densité est environ le tiers de celle du cuivre ou de celle de l'acier. Son point de fusion relativement bas associé à une parfaite stabilité à toute température même à l'état fondu rend aisé la fusion de l'aluminium et seul l'argent, le cuivre et l'or possèdent une conduction thermique supérieure à celle de l'aluminium. Enfin sa haute conductibilité électrique et son absence de magnétisme le désignent au même titre que le cuivre [37].

### a. Densité :

L'aluminium est un métal dont la densité est faible (2,7), c'est le plus léger de tous les métaux usuels, sa masse volumique est de  $2700 \text{ kg/ m}^3$  et la masse volumique des alliages d'aluminium est comprise entre  $2600$  et  $2800 \text{ kg/ m}^3$ . La masse volumique est fortement influencée par la température et diffère suivant que l'aluminium est à l'état solide ou liquide. En revanche, sa masse volumique est faiblement influencée par la présence d'impuretés. La présence de certains éléments (ex: B, Si, Mg, Li) dans l'aluminium diminue la masse volumique alors que d'autres éléments (ex: Ti, Zn, Cr, Fe, Cu) augmente la masse volumique de l'aluminium [38].

### b. Température de fusion :

Pour casser la liaison métallique de l'aluminium, il faut fournir une énergie qui atteinte un degré de température de fusion dépendante de la pureté de l'aluminium. Celle-ci varie suivant les mesures de  $657$  à  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  :

- 657 °C pour un aluminium « commercial » ;
- 659 °C et 660 °C pour le métal dont le titre est de 99,99 %.

La valeur maintenant admise de l'**enthalpie de fusion** de l'aluminium (encore couramment appelée chaleur latente de fusion) est de : **397 J .g<sup>-1</sup>**. Même pour le métal très pur, la fusion commence toujours aux joints de grain car les liaisons au niveau des défauts sont moins énergétiques. Lors de la fusion, l'aluminium (pur ou allié) subit une augmentation de volume d'un peu plus de 6,26% qui, à l'inverse, se traduit à la solidification par une contraction de volume dont il faut impérativement tenir compte lors du moulage de pièces en fonderie. Le coefficient de dilatation thermique linéaire de l'aluminium est de  $23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  entre +20°C et +100°C et varie en fonction de la température.

### c. Température d'ébullition :

L'aluminium est peu volatil. Le point d'ébullition n'est pas connu avec précision. Il se situe entre 2 700 et 2 800 K, 2 750 K (2 477 °C). L'enthalpie de vaporisation (encore couramment appelée chaleur latente de vaporisation) au point d'ébullition 2 767 K (2 494 °C) est de : 290,93 kJ mol<sup>-1</sup> (69,5 kcal mol<sup>-1</sup>), soit 10,76 kJ g<sup>-1</sup> [39].

### d. Pression de vapeur :

La pression de vapeur de l'aluminium, en fonction de la température, est indiquée dans le **Tableau 3**.

Tableau 4: Impact de la température sur la pression de l'aluminium

Température		Pression de vapeur (Pa)
(K)	(C)	
1000	727	7,4 x 10 <sup>-6</sup>
1200	927	3,7 x 10 <sup>-3</sup>
1400	1127	3,0 x 10 <sup>-1</sup>
1600	1327	7,8
1800	1527	98
2000	1727	700
2200	1927	3700
2400	2127	14300
2600	2327	44200
2700	2427	72400

La pression de vapeur du métal liquide depuis le point de fusion jusqu'à 1 800 °C se calcule, avec une précision d'au moins ± 5 %. L'enthalpie de vaporisation (encore couramment appelée chaleur latente de vaporisation) de l'aluminium à 2 500 °C est de 290 KJ mol<sup>-1</sup> soit 10,74 J g<sup>-1</sup>

### e. Conduction thermique :

L'aluminium a une conductivité thermique très élevée environ 66 % de celle du cuivre, celle des alliages d'aluminium, étant plus faible car les électrons dans l'aluminium ont une grande mobilité de mouvement (électrons libres), donc la structure de l'aluminium permet une grande diffusion de l'énergie cinétique par chocs de particule et ainsi transmettre rapidement la chaleur. La diffusivité thermique de l'aluminium est du même ordre de grandeur que celle du cuivre. La diffusivité thermique 'a' exprime l'aptitude d'un métal à transmettre la chaleur plutôt qu'à l'absorber. Une diffusivité élevée signifie que la chaleur y transite rapidement, ce qui est le cas pour l'aluminium.

D'une manière générale, à température ambiante, cette propriété est peu affectée par l'état métallurgique du métal. Les déformations plastiques et élastiques, même importantes, ne réduisent que de 2 à 3 % la conductivité thermique. Dans le cas d'un aluminium de haute pureté à l'état recuit (état zéro) et présentant une résistivité résiduelle  $\rho_0$  de  $5,94 \cdot 10^{-12}$  N.m et à température ambiante, la valeur de la conductivité thermique de l'aluminium non allié est de  $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Sa conductivité thermique est à son maximum entre 6 et 12k.

### f. Conductivité électrique :

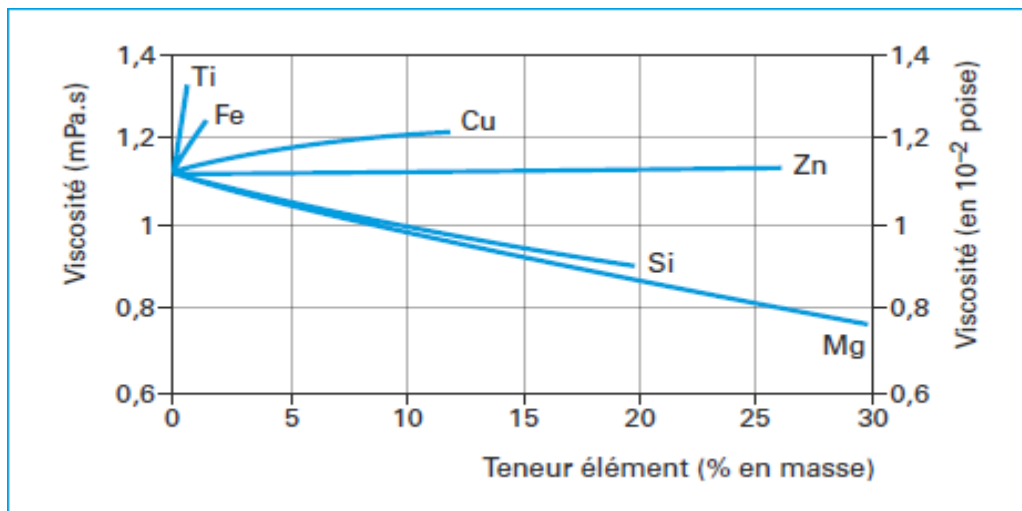
L'aluminium conduit très bien l'électricité puisqu'il se place immédiatement après le cuivre dans les métaux communs. Cela est dû au fait que l'aluminium a une électronégativité de  $1,61 < 2$  donc possède des liaisons métalliques, donc il s'agit d'un conducteur par conséquent ses électrons de valence sont délocalisés, sont libres de se déplacer à travers le métal, et peuvent monter très facilement d'un niveau d'énergie à un autre dans la même bande d'énergie. (3s<sup>2</sup>, 3p<sup>1</sup>) Valence de 3, à T=0K, bande partiellement remplie dans la même bande d'énergie. La conductivité électrique, inverse de la résistivité électrique, mesure l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité. Elle est généralement exprimée en pourcentage IACS (International Copper Annealed Standard) d'un échantillon standard de cuivre recuit dans des conditions normalisées. La valeur de la conductivité électrique de l'aluminium recuit (état O), à 20 °C, généralement admise est de : **37,66.106 S.m<sup>-1</sup> (64,94 % IACS)**. Soit une résistivité de : **2,6545.10<sup>-8</sup> .m < 10<sup>-5</sup> .m => conducteur**

### g. Influence de la température :

La résistivité augmente d'autant plus que la température du métal est élevée ainsi que l'illustrent les données du tableau concernant l'aluminium. Si la température augmente, sa résistivité augmente car les électrons sont gênés dans leur déplacement par les chocs des particules qui vibrent (vibration thermique). L'aluminium devient supraconducteur près du zéro absolu (0 K)

### h. Viscosité :

La viscosité du métal liquide dépend de sa pureté. Les inclusions, par exemple les particules d'oxyde, augmentent notablement la viscosité de l'aluminium. L'influence des éléments d'addition dépend de leur nature : le fer et le titane augmentent très fortement la viscosité alors que le silicium et le magnésium la réduisent notablement. C'est pour la composition eutectique des binaires aluminium-cuivre, aluminium-magnésium et aluminium-silicium, que la viscosité est minimale **Figure 2**.



**Figure 3:** Impact des éléments d'addition sur la viscosité de l'aluminium à 700C°

### i. Propriétés magnétiques :

Du fait de sa valence impaire et du peu d'électrons célibataires sur les derniers niveaux d'énergies, l'aluminium est paramagnétique. Il ne possède donc pas une aimantation spontanée mais, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé, il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis. Sa susceptibilité magnétique décroît avec la température.

## 5. Propriétés optiques :

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium poli est excellent et varie avec la longueur d'onde. Dans le spectre visible, il est de l'ordre de 85% à 90%, seul l'argent peut faire mieux. Cette propriété peut être améliorée par des traitements de surface comme le polissage et le brillantage. En effet, le pouvoir réflecteur dépend de l'état de la surface du métal. Cette propriété est utilisée en isolation. Nous pouvons ainsi regrouper les caractéristiques physiques de l'aluminium dans le **Tableau 4** récapitulatif .

**Tableau 5: Propriétés physiques de l'aluminium**

Propriété	Unité	Valeur
Numéro atomique		13
Point de fusion	C°	660.45
Point d'ébullition (sous 1013 10 <sup>-3</sup> bar)	C°	2056
Pression de vapeur (à 927 C°)	Pa	3.7 10 <sup>-3</sup>
Énergie interne massique	J kg <sup>-1</sup>	3.98 10 <sup>5</sup>
Capacité thermique massique (à 25C°)	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	897
Capacité Calorique Volumique	MJ/m <sup>3</sup> °K	2.39
Conductivité thermique (à 27C°)	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	237
Coefficient de dilatation linéique (à 25C°)	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	23.1
Résistivité électrique (à 25C°)	10 <sup>-9</sup> Ω m	26.548
Susceptibilité magnétique (à 25C°)	0.6 10 <sup>-3</sup>	

## 6. Propriétés chimiques de l'aluminium :

La tendance naturelle du métal est de retourner à son état stable d'oxyde, cette réaction inverse est la corrosion dont la réaction s'écrit :



Cette réaction globale est en fait la somme de deux demi-réactions électrochimiques:

- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$
- $3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow 3/2 \text{H}_2 \uparrow$

La très bonne tenue à la corrosion de l'aluminium explique le développement de ses nombreuses applications dans des milieux dans lesquels les conditions d'emploi peuvent être difficiles. Sa tenue à la corrosion dépend de différents paramètres tels que son état métallurgique (traitement qu'à subit le matériau), l'état de surface, des caractéristiques du milieu dans lequel il est exposé c'est à dire selon l'humidité, la température, ou encore la présence d'agents agressifs et dépend aussi de la fréquence d'entretien [40].

### a. Structure cristalline :

L'aluminium est un métal dont la structure cristalline, cubique à face centrée (CFC), à une arête égale à 0,4049596 nm. Sa coordinence est égale à 12 (le nombre de coordinence correspond au nombre d'atomes voisins immédiats d'un atome). Son diamètre atomique est de 286 pm et son volume atomique de 10 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. La plupart des éléments d'addition ne modifient que très faiblement les paramètres cristallographiques de l'aluminium, tout au plus la quatrième (exceptionnellement la troisième) décimale. La seule exception connue concerne le magnésium qui, au maximum de la solubilité dans l'aluminium (15,6 at %), élargit l'arête à 0,41176 nm.

Contrairement à d'autres métaux usuels, l'aluminium a toujours, à l'état solide, la même structure cristalline CFC quelle que soit la température : de 4 K à la température de fusion (933 K). Il n'y a donc aucune « variété allotropique » de la structure cristalline de l'aluminium. Il en est de même pour ses alliages. Contrairement à certains aciers, l'aluminium et ses alliages n'ont pas de points de transition à basse température [41].

### **b. Tension superficielle :**

La tension superficielle de l'aluminium liquide dépend beaucoup de l'atmosphère et de la pureté du métal. C'est une propriété difficile à mesurer du fait de la présence du film d'oxyde naturel qui constitue une enveloppe enfermant la goutte de métal. La plupart des résultats des mesures sont compris entre 850 et 900 mN·m<sup>-1</sup> pour l'aluminium à 99,99 % [42-48]. Pour l'aluminium à 99,986, sous argon, elle varie avec la température suivant la relation:

$$\gamma = 868 - 0,152 (\theta - \theta_f)$$

Avec :

$\gamma$  tension superficielle en N m<sup>-1</sup>,

$\theta$  température en °C,

$\theta_f$  température de fusion en °C.

La plupart des éléments d'addition à l'exception notable du silicium et du cuivre diminuent la tension superficielle de l'aluminium liquide.

### **c. Résistance à la corrosion :**

La très bonne tenue à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages est due à la présence permanente sur le métal d'un film continu d'oxyde d'aluminium, appelé « alumine » qui le rend passif à l'environnement. Ce film se forme dès que le métal est mis au contact d'un milieu oxydant : l'oxygène, l'air, l'eau. Il se reforme instantanément au contact de l'air lors des opérations de mise en forme : pliage, découpage, perçage et même lors du soudage. Son épaisseur est comprise entre 5 et 10 nanomètres. Le pH n'est pas le seul critère à prendre en compte pour prévoir la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium, il faut aussi tenir compte de la nature de l'acide base, par exemple les acides chlorhydriques et sulfuriques attaquent fortement l'aluminium et la soude caustique et la potasse même à faible concentration [49].

#### **• Corrosion par piqûres :**

La corrosion par piqûre est un phénomène électrochimique qui se produit sur des zones très restreintes de la surface de l'aluminium. Dans ces zones, la couche passive ne joue plus son rôle protecteur. Cette corrosion se caractérise par l'apparition de fines perforations après une phase d'amorçage qui peut être plus ou moins longue. Là où survient la corrosion par piqûres, il y a rupture de la couche passive. La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés contenant de l'oxygène ou un oxydant et se traduit par la formation de cavités dans le métal, généralement recouvertes de pustules blanches d'alumine hydratée gélatineuse très volumineuses [50].

- **Corrosion trans ou inter cristalline :**

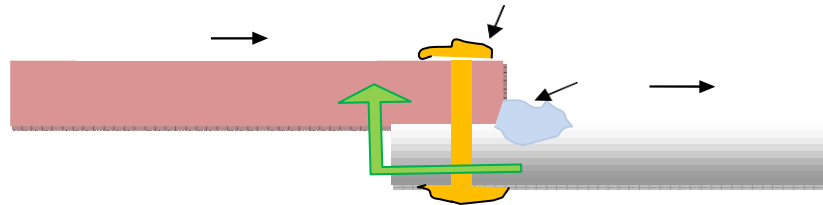
Cette corrosion résulte de la présence d'une zone anodique. Elle peut se propager de deux manières :

- La corrosion est trans cristalline lorsque celle-ci progresse dans toutes les directions ;
- La corrosion est inter cristalline lorsque celle-ci se propage le long des joints des grains. Elle peut provoquer une détérioration très conséquente des caractéristiques mécaniques et provoquer la ruine de la structure si la propagation est profonde.

- **Corrosion galvanique :**

L'aluminium et ses alliages sont plus électronégatifs que la plupart des métaux usuels. Dès que deux métaux ou alliages de nature différente sont en contact direct ou reliés électriquement par des boulons, dans un milieu humide et conducteur, par exemple l'eau de mer, l'un des métaux peut se consommer tandis que l'autre conservera son intégrité. Pour qu'il y ait corrosion galvanique il faut la présence d'un électrolyte et une continuité électrique entre les deux matériaux donc l'un des moyens simple pour éviter cette corrosion est d'interposer un isolant entre les deux. Sa stabilité physico-chimique dépend en particulier des caractéristiques du milieu. La vitesse de dissolution du film d'oxyde dépend du pH du milieu corrosif. Elle est très forte en milieu acide et alcalin, elle est faible dans les milieux proches de la neutralité de pH 5 à 9, le film est donc particulièrement résistant dans ces milieux [51]

**Figure 3.**



**Figure 3 :** corrosion galvanique.

**Conditions de la corrosion galvanique :**

Les conditions de ce processus électrochimique rappellent celles de la pile que Volta réalisa en 1800, avec du cuivre, du zinc et du vinaigre. Le courant de corrosion galvanique n'est observé que si les trois conditions suivantes sont simultanément satisfaites :

- ❖ Deux métaux de nature différente : dès que deux métaux de nature différente sont en contact, il y'a possibilité de corrosion galvanique. L'anode est constituée par celui dont le potentiel est le plus électronégatif .L'expérience montre que la corrosion galvanique ne se produit que si les deux métaux en contact présentent une différence de potentiel d'au moins 100 mV. L'intensité de la corrosion galvanique n'est pas



fonction de l'écart de potentiel entre les deux métaux.

- ❖ Un électrolyte en contact avec les deux phases : sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant dans le milieu liquide.
- ❖ Un contact électrique entre les deux matériaux : cette continuité électrique assure le transport des électrons entre les deux phases [52].

- **Procédés d'anodisation :**

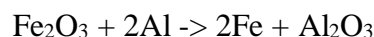
L'anodisation est un traitement de surface qui permet de protéger ou de décorer une pièce en aluminium par oxydation anodique. Et il existe l'anodisation chromique où l'on a une meilleure aptitude au frottement que les couches d'oxydes réalisées en milieu sulfurique et procure une forte résistance à la corrosion.

- **Colorations :**

Il existe deux méthodes de coloration : chimique et électrolytique. Pour la coloration chimique, on utilise des colorants organiques ou minéraux qui se fixent par absorption dans les couches externes de l'alumine et peu à peu migrent vers le fond des pores. Remarque sur propriétés chimique : L'aluminium possède des propriétés réductrices. En effet, Al est un métal très réducteur et il peut réduire des oxydes comme l'oxyde de fer ou de cuivre afin d'obtenir les métaux correspondants.

#### **d. Réduction à chaud :**

Par exemple réduction de l'eau avec obtention d'hydrogène gazeux et d'alumine, ou encore avec les oxydes de métaux comme Cr, Mn, Fe qui permettent d'obtenir le métal à partir de l'oxyde du minerai. La réduction de l'oxyde de fer III dégage tellement de chaleur que cette réaction est un procédé de soudure de pièces métalliques. L'aluminothermie est la production de hautes températures par réaction exothermique d'aluminium en poudre (réducteur) sur divers oxydes métalliques (oxydant). La réaction aluminothermique sur une pièce en fer permet le soudage des rails de chemin de fer à partir d'un mélange de poudre d'hématite (oxyde de fer  $Fe_2O_3$ ) et d'aluminium (Al) :



C'est une réaction d'oxydo-réduction ; elle se décompose en deux demi réactions

- Oxydation de l'aluminium :  $2Al + 3O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 6e^-$
- Réduction de l'oxyde de fer :  $Fe_2O_3 + 6e^- \rightarrow 2Fe + 3O_2$

L'oxydant est donc l'oxyde de fer et le réducteur est l'aluminium.

#### **e. Réactions chimiques :**

- **Réaction avec les sels des métaux :**

L'aluminium déplace de nombreux métaux de leurs sels, il réduit les cations cuivre, zinc, argent, plomb, fer à l'état de métaux.

- **Réaction avec les acides :**

L'aluminium est plus réducteur que l'hydrogène et réagit bien avec les acides chlorhydrique et sulfurique par exemple.

- **Réaction sur les bases :**

Il réagit bien avec la soude ou l'ammoniac concentré et s'il est plus réducteur que l'hydrogène son hydroxyde est amphotère. L'oxydation en aluminate en milieu très basique permet le dosage des ions nitrates (réduits en ammoniac) par la méthode de Dewarda.

- **Réaction avec le dioxygène :**  $2Al + 3O_2 \rightarrow 2AlO_3$  avec  $\Delta H = -1700kJ$

L'aluminium métallique en vrac n'est pas combustible en soi, mais la poudre d'aluminium nue est un solide réactif très inflammable. Au contact avec l'eau, la poudre ou les poussières d'aluminium peuvent chauffer spontanément. La poudre d'aluminium très fine et humide peut s'allumer dans l'air et dégager de l'hydrogène, d'où un danger d'explosion très grave, surtout si on est en espace clos. Dans certaines conditions, un nuage de poussières de poudre d'aluminium peut exploser lorsqu'une étincelle ou une flamme l'allume. Lors de l'évaluation du risque d'explosion d'un processus, les facteurs importants dont il faut tenir compte sont :

- Taille et la forme des particules ;
- Concentration des poussières ;
- Nature de toute impureté ;
- Teneur en oxygène ;
- Taux d'humidité ;
- Importance du confinement.

Raison pour laquelle, nous insistons pour prendre toutes les précautions nécessaires, lorsqu'il s'agit de travailler avec cette matière. Notamment, l'élimination de toute source d'allumage, la conservation loin de l'eau et l'aération des plans de travail. Nous pouvons regrouper les propriétés chimiques de l'aluminium dans le **Tableau 5**.

**Tableau 6: Propriétés chimiques de l'aluminium.**

Propriété	Valeur
Masse atomique	26,98154 g.mol <sup>-1</sup>
Électronégativité de Pauling	1,5
Structure cristalline	Cubique faces centrées
Rayon atomique (Van der Waals)	0,143 nm
Rayon ionique	0,05 nm

Isotopes naturels	1
Isotopes artificiels	16
Énergie de première ionisation	577,4 kJ.mol <sup>-1</sup>
Énergie de deuxième ionisation	1816,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Énergie de troisième ionisation	2744,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Minerais	bauxite, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3 H <sub>2</sub> O gibbsite : Al(OH) <sub>3</sub> diaspore : HAlO <sub>2</sub>

## 7. Propriétés biologiques de l'aluminium :

### a. Dans le corps humain :

L'organisme d'un sujet sain contient au total de 30 à 50 mg (ATSDR 1999), surtout présent dans l'os (environ 50 %), le poumon (environ 25 %) et le foie (20 à 25 %). Le reste est partagé dans d'autres organes, dont le système nerveux central et la rate. Les taux tissulaires et notamment dans le poumon et le cerveau augmentent avec l'âge (ATSDR 1999). Le traçage isotopique (isotope radioactif <sup>26</sup>Al) d'aluminium injecté montre que 24 heures après l'injection, 99 % de l'aluminium sanguin est passé dans la fraction plasmatique. Peu à peu, le taux intra-érythrocytaire augmente pour atteindre 14 %. L'aluminium se lie, dans le plasma, préférentiellement à la transferrine (80 %), et à l'albumine à hauteur de 10 %, les 10 % restants sont transportés par des protéines de bas poids moléculaire (LMW). L'Al-transferrine se dépose surtout dans la rate et le foie (riches en récepteurs-transferrine), pendant que l'Al-LMW se fixe dans l'os (qui ne contient pas de récepteurs-transferrine).[53]

L'homme élimine plus de 95 % de l'aluminium ingéré dans les fèces, et 83 % de l'aluminium qui aura passé la barrière intestinale sera éliminé par voie urinaire (avec une fonction rénale normale, la dose éliminée varie de 3 à 20 µg.l<sup>-1</sup> d'urine), des chélateurs (EDTA, déféroxamine, etc.) en accélérant l'élimination. La demi-vie dans l'organisme varie selon l'importance et la durée d'exposition et la durée de la redistribution de l'aluminium à partir des organes qui l'ont stocké. Elle peut durer plusieurs années. Elle est triphasique : en phase 1, la moitié de l'aluminium est éliminé en quelques heures, en phase deux, 50 % de ce qui reste est éliminé en quelques semaines, et il faut habituellement plus d'un an pour éliminer la moitié du reste.

### b. Effets sur la santé :

L'aluminium est l'un des métaux les plus utilisés, et aussi l'un des composés les plus abondants dans l'écorce terrestre. De ce fait, l'aluminium est communément utilisé comme un composé innocent. Pourtant, lorsqu'on est exposé à de fortes concentrations, il peut engendrer des problèmes sur la santé. La forme soluble dans l'eau de l'aluminium, c'est-à-dire les ions,

est la plus nocive. En général, on trouve ces ions aluminiums en combinaison avec d'autres ions, par exemple sous forme de chlorure d'aluminium. L'aluminium est quasiment insoluble dans l'eau à des pH supérieurs à 6. En revanche, sa solubilité croît rapidement en milieu acide. On peut absorber l'aluminium par l'intermédiaire de la nourriture, en respirant, ou par contact avec la peau. Une absorption pendant une longue période peut entraîner de sérieux problèmes sur la santé, tels que :

- Dommages au niveau du système nerveux central ;
- Démence ;
- Perte de mémoire ;
- Apathie ;
- Tremblements.

L'aluminium est un danger dans certains lieux de travail tels que les mines, où on peut le trouver dans l'eau. Les personnes travaillant dans des usines où l'aluminium est utilisé pendant le processus de production peuvent souffrir de problème aux poumons si elles respirent de la poussière d'aluminium. L'aluminium peut poser des problèmes aux reins s'il pénètre dans le corps lors d'une dialyse.

### **c. Effets sur l'environnement :**

Les effets de l'aluminium sur l'environnement tiré la sonnette d'alarme, principalement à cause des problèmes d'acidification des sols. Dans un sol acide, l'aluminium peut être soluble et il possède alors une forte activité biocide. Il peut s'accumuler dans les plantes. Il peut donc être mangé par les animaux et provoquer des problèmes de santé chez ces derniers. La concentration en aluminium est plus élevée dans les lacs acidifiés, par conséquent, dans ces lacs, le nombre de poissons et d'amphibiens diminue car il y a des réactions entre les ions aluminium et les protéines des œufs des poissons et les embryons des grenouilles. Des concentrations élevées en aluminium ont aussi des conséquences néfastes sur les oiseaux et les animaux qui mangent ces poissons, ainsi que sur les insectes contaminés et les animaux qui respirent l'aluminium dans l'air. Les conséquences pour les oiseaux sont la production de coquilles d'œufs plus fines, et des poussins dont le poids à la naissance est plus faible. Les animaux respirant de l'aluminium souffrent de problèmes aux poumons, de pertes de poids et d'un déclin d'activité.

Un autre aspect négatif de l'aluminium pour l'environnement est que ces ions réagissent avec les phosphates, ce qui rend ces phosphates moins disponibles pour les organismes de l'eau. On peut trouver des concentrations importantes d'aluminium ailleurs que dans les lacs acidifiés et dans l'air, par exemple dans les eaux souterraines des sols acidifiés. On pense qu'il peut alors endommager les racines des plantes.

## **II. Propriétés de l'étain :**

L'étain est un métal dont personne ne parle, méconnu et assez négligé. D'ailleurs, sur le site du London Metal Exchange, il est tout en bas de la liste des métaux cotés. Et pourtant, ce métal a lui aussi des propriétés. Les applications multiples de l'étain, à l'époque contemporaine, se répartissent entre les divers domaines d'utilisation où sa présence est indispensable soit comme constituant d'alliages à usages bien déterminés (bronzes, brasures, régules, etc.), soit comme revêtement d'autres métaux, ou encore sous forme de composés chimiques. Il n'est cependant quasi jamais utilisé à l'état pur, si ce n'est à un stade intermédiaire comme, par exemple, pour le trempage de pièces dans un bain fondu ou pour la coulée des anodes en vue d'un dépôt électrolytique subséquent dont celui sur acier pour obtenir le fer-blanc [54].

## 1. Historique de l'étain :

Dès l'Antiquité, l'étain, qui peut s'allier au cuivre comme au plomb, entra dans la composition du bronze, faisant naissance ainsi à la fameuse « ère de bronze ». Les romains s'intéressèrent pleinement à l'étain après la découverte des mines de Cornouaille. Son commerce devint prospère grâce aux Phéniciens, aux Chaldéens, et Carthaginois, en allant jusqu'en Inde pour le répandre dans toute l'Europe. Veillant à leur monopole, ils gardaient le secret de leurs routes maritimes, répandaient de faux récits de voyage, et envoyaient par le fond les navires concurrents qu'ils rencontraient, échouaient même leurs propres navires lorsqu'ils étaient suivis. On trouve l'étain dans la nature principalement sous forme de cassitérite, qui est l'oxyde  $\text{SnO}_2$ , et dans des sulfures mixtes tels que la stannite,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2$  et la téallite,  $\text{PbZnSnS}_2$  qui sont enrichis en oxyde  $\text{SnO}_2$  par grillage et par séparation des autres métaux. La métallurgie de l'étain n'est pas très facile, car la réduction de  $\text{SnO}_2$  se fait à haute température et la volatilisation de l'étain impose une récupération soignée des poussières et fumées.

Les lingots d'étain raffiné mis sur le marché alimentent ainsi toute une série d'industries dont la plupart des produits finis ne laissent même pas soupçonner la présence de l'étain, que ce soit en sidérurgie (produits plats en acier ou moulages en fonte perlitique), en construction mécanique (paliers, pièces frittées, outillages, pompes), dans l'industrie automobile (radiateurs, réservoirs, sièges, coussinets, blocs-moteur), en électronique (circuits imprimés, connexions), en verrerie (verre flotté ou float-glass, bouteilles), en céramique (carrelages), en chimie organique (réactifs, catalyseurs, PVC), en agrochimie (fongicides, insecticides, pesticides), en électrotechnique (contacteurs, bobinages, bus-bars). Il en est bien d'autres impossibles à détailler, sauf les métiers d'art dont les poteries d'étain (en alliage riche) révèlent de façon patente l'existence de ce métal qui, par son éclat ou sa patine lustrée, retient forcément l'attention de très nombreux amateurs.

L'étain est actuellement un élément déjà rare. Au rythme actuel de consommation, les ressources minières raisonnablement exploitables, ne nous laissent guère plus de 25 à 28 ans d'usage. Les principaux producteurs sont la Chine (40 %), l'Indonésie et le Pérou. La Chine, comme à son habitude, est devenue le plus gros consommateur et impose des quotas à l'exportation. Les réserves estimées sont de l'ordre de 6 Mt. La consommation actuelle est comprise entre 270 000 et 300 000 t/an [55].

## 2. Carte d'identité de l'étain :

La définition du mot Étain en français a été, et est toujours ambiguë car il désigne à la fois l'étain métal à 100% et l'étain en alliage. L'étain est un élément naturel de l'écorce terrestre. Il peut être retrouvé dans l'air, l'eau et les sols où il est naturellement présent dans les roches, ou près des lieux où il est extrait, produit, ou utilisé. Avant de s'attarder aux propriétés mécaniques, physiques et chimiques de l'aluminium, venons découvrir la carte d'identité de ce métal **Tableau 6** :

**Tableau 6 : carte d'identité de l'étain**

Symbole	Sn
Couleur	Gris argenté
Numéro atomique	50
Masse atomique	118.7 g/mole
Masse volumique	7.29 g/cm <sup>3</sup>
Famille	Métaux pauvres
Température d'ébullition	2270 C°
Température de fusion	232 C°

Ce métal, relativement rare et cher, est malléable et ductile ; il est plus dur mais moins lourd que le plomb, et sa brillance argentée persiste longtemps quand il est exposé à l'air sec aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur. Un bruit caractéristique du métal solidifié sous la forme d'un bâtonnet, et qui se manifeste chaque fois qu'on le plie, est dû au frottement des cristaux entre eux et est appelé le cri de l'étain [56]. On ajoutera aussi que ce métal sous-estimé est coté en bourse, son cours est même négocié à la London Métal Exchange, spécialisée dans les contrats à terme portant sur les métaux non ferreux **Tableau 7**.

## 3. Propriétés mécaniques de l'étain :

**Tableau 7 : propriété mécaniques de l'étain**

Caractéristiques	Unité de mesure	Valeur
Allongement à la rupture	%	80-90
Coefficient de poisson	-	
Module d'élasticité (Young)	GPa	41.59
Limite d'élasticité	Kgf/mm <sup>2</sup>	
Module de torsion	GPa	
Limite de résistance à la rupture	MPa	

## 4. Propriétés physiques de l'étain :

Nous connaissons trois variétés allotropiques de l'étain. La variété stable CNTP est l'étain blanc ou étain b, métal blanc, de densité 7,28, très malléable. À plus de 161 °C, il se transforme en étain g, fragile, de densité 6,5, qui fond à 232 °C et bout vers 2.270 °C. À température plus élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le dioxyde SnO<sub>2</sub>, et

finit par brûler avec une flamme blanche. À basse température (12 à 13 °C), l'étain b se transforme lentement en étain a ou étain gris, de densité 5,75, mais vers - 50 °C, la transformation, rapide, le rend pulvérulent : c'est la « peste de l'étain ». Nous pouvons ainsi regrouper les caractéristiques physiques de l'étain dans le **Tableau 8** récapitulatif .

**Tableau 8 : caractéristiques physiques de l'étain**

Propriété	Unité	Valeur
Numéro atomique		50
Point de fusion	°C	231,9
Point d'ébullition (sous 1013 10 <sup>-3</sup> bar)	°C	2270
Pression de vapeur	Pa	1 à 1500K, 442 à 2000K et 15681 à 2500K
Capacité thermique massique (à 25C°)	J/g	0,222
Conductivité thermique	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	80,8 à -170°C, 62,8 à 0°C, 56,5 à 200°C
Coefficient de dilatation linéique	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	13,5 à -200°C, 19,9 à 0°C et 26,7 à 150 C°
Résistivité électrique	10 <sup>-9</sup> Ω m	11 à 0°C, 15,5 à 100°C et 20 à 200°C
Susceptibilité magnétique	0.6 10 <sup>-3</sup>	0.390°C et 0.339 à 18°C

## 5. Propriétés chimiques de l'étain :

La valeur de l'étain pur, réside dans le fait de ne pas s'oxyder facilement et de ne pas former, au contact des aliments, des composés toxiques contrairement à d'autres métaux tels que le cuivre ou le plomb. L'étain, qui possède, à l'état fondamental, la structure 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>2</sup>, peut être ionisé en ions Sn<sup>4+</sup> (par arrachement de tous les électrons périphériques) ou en ions Sn<sup>2+</sup> (par arrachement des électrons 5p). Les potentiels normaux d'oxydoréduction correspondant aux couples Sn<sup>2+</sup>/Sn et Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup> sont respectivement — 0,14 V et + 0,15 V à pH = 0. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique chauds attaquent l'étain avec passage au degré d'oxydation II. Les oxydants énergiques tels que l'acide nitrique ou les halogènes l'occident au degré IV. Cette propriété est mise à profit pour récupérer l'étain des déchets. [57]L'industrie alimentaire utilise la moitié de la production mondiale de l'étain pour étamer l'acier doux afin d'obtenir le fer blanc (boîtes de conserve). L'étain pur peut aussi se présenter sous l'aspect de feuilles minces (papier d'étain), utilisées pour le conditionnement de denrées alimentaires telles que le chocolat, le fromage et la boisson (capsules de sur bouchage). Contrairement à l'argent, l'étain se conserve à l'air, pendant des années, sans noircir. Il est inaltérable à l'eau. L'étain est facile d'entretien. Nous pouvons regrouper les propriétés chimiques de l'étain dans le **Tableau 9**:

**Tableau 9 : Propriétés chimiques de l'étain**

Propriété	Valeur
Masse atomique	7.310 kg/m <sup>3</sup>
Électronégativité de Pauling	1.8
Structure cristalline	Tétragonal
Rayon atomique (Van der Waals)	0.158 nm
Rayon ionique	0.093 nm et 0.074 nm
Isotopes	10
Énergie de première ionisation	708,6 kJ/mol
Énergie de deuxième ionisation	1.411,8 kJ/mol
Minerais	SnO <sub>2</sub>

#### a. Effets sur l'environnement :

L'étain en tant qu'atome seul ou molécule n'est pas très toxique, la forme toxique est la forme organique de l'étain. Les composés organiques de l'étain peuvent rester dans l'environnement pendant de longues périodes. Ils sont très résistants et peu biodégradables. Les micro-organismes ont beaucoup de mal à décomposer les composés organiques de l'étain qui se sont accumulés dans les sols pendant des années. De ce fait, la concentration de ce type de composé ne cesse d'augmenter [58]. Ces composés peuvent se diffuser dans les étendues d'eau quand ils sont adsorbés sur des particules de boue. Ils sont connus pour provoquer beaucoup de mal à l'écosystème aquatique car ils sont toxiques pour les mycètes, les algues et le phytoplancton. Le phytoplancton est un lien très important dans l'écosystème aquatique car il fournit l'oxygène aux autres organismes de l'eau. C'est aussi une partie importante de la chaîne alimentaire aquatique. Il y a beaucoup de types différents de composés organiques avec de l'étain et ils peuvent beaucoup varier en toxicité. Le tributylétain est le plus toxique pour les poissons et les mycètes, tandis que le triphényl-étain est beaucoup plus toxique pour le phytoplancton [59].

### III. Propriétés du Magnésium :

Le magnésium (Mg) est un élément chimique métal alcalino-terreux [60, 62] de numéro atomique égale à 12. Il est classé après l'aluminium, le fer, le calcium et le sodium. Il occupe la huitième place du point de vu abondance de la croûte terrestre [63]. Il existe dans la nature sous forme de sels dans la mer ou sous forme de saumure et de minéraux sur terre et roches. Sa structure cristalline est hexagonale de paramètres de mille  $a=3,21 \text{ \AA}$  et  $c=5,21 \text{ \AA}$  **Figure 4.**



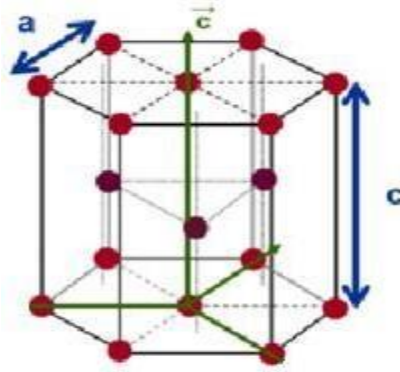


Figure 4 : Maille hexagonale de magnésium

Le nom magnésium provient du nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnesia [64]. En 1755, Joseph Black reconnut le magnésium comme un élément chimique. Au début du 19<sup>e</sup> siècle, le chimiste Si l' Humphry Davy le premier soupçonna dans la magnésie blanche nouveau métal, qu'il appela magnium après l'avoir obtenu en 1808 par électrolyse à partir du chlorure [65]. A partir de 1829, Bussy (1794- 1882), donna le nom de magnésium. C'est en 1857 que des chimistes parvinrent à produire d'assez fortes quantités de Magnésium par décomposition chimique de son chlorure. Jusqu'en 1915, la production mondiale était assurée par deux usines Allemandes (Al und Mg-Fabrik à Hemelingen et Griesheim-Elektron à Bitterfeld) procédant par électrolyse du chlorure de Mg anhydre [66]. En France, une première usine a été installée en 1915 et une autre en 1922. Les deux usines fusionnèrent en 1930 et formèrent la Société Générale du Magnésium. Aux U. S. A., la première usine était montée dans l'Etat de Michigan en 1916, et ce n'est qu'en 1940 que la véritable production commence en masse dans une nouvelle usine située au bord du Golfe du Mexique dans le Sud-Ouest de l'Etat de Texas: la Dow Chemical Co. Tandis qu'en 1939, la production aux Etats-Unis était de 3350 T, elle passa à 6200 T en 1940, 15000 T en 1941, 3800,0 t en 1942, 167 ,000 T en 1943, 290000 T en 1944. Elle se stabilisa à environ 10000 T par an les premières années d'après la guerre mondiale. Puis, elle augmenta de nouveau de sorte à atteindre 80000 T en 1950. Depuis la fin des années 1990, il y a eu un regain d'intérêt d'utiliser des alliages de magnésium dans les industries automobile et aéronautique; en 2000 la production de magnésium a atteint près de 400 k T .

## 1. Caractéristiques physiques :

Masse volumique à température ambiante est de  $1.74 \text{ g.cm}^{-3}$ , Température de fusion est égale à  $651^\circ\text{C}$  et Température d'ébullition est de l'ordre  $1107^\circ\text{C}$ . De tous les métaux industriels utilisés pour des applications structurales, le magnésium d'aspect blanc et brillant possède la plus faible densité. Il représente les deux tiers de l'aluminium (ou le quart de l'acier) tout en ayant des caractéristiques mécaniques satisfaisantes : Le rapport résistance à la traction/densité est compris entre 8 et 15 pour les alliages de magnésium alors qu'il est de 5 à 13 pour ceux de l'aluminium, Le rapport rigidité/densité montre qu'une poutre d'égale résistance à la flexion de 10kg en acier pèserait 5kg en aluminium et 3.8kg en magnésium.

## 2. Caractéristiques thermiques

La conductivité thermique est relativement élevée, elle vient après l'argent, le cuivre et l'aluminium. Notons que les alliages conservent cette valeur, ce qui permet leurs utilisations à chaud

Conductivité thermique à température ambiante est de l'ordre de  $155 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$

- Capacité thermique à température ambiante est égale à  $1020 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Chaleur latente de fusion est de l'ordre de  $355 \text{ J.g}^{-1}$
- Chaleur latente de vaporisation est égale à  $5440 \text{ J.g}^{-1}$
- Coefficient de dilatation linéique (à température ambiante est égale à  $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )

## 3. Caractéristiques mécaniques:

Le magnésium est très malléable, ductile, mais peu tenace. Il présente une faible valeur du module d'élasticité à la traction (172 GPa pour l'aluminium), quelque soit son degré de pureté. Par contre, la résistance à la traction peut atteindre 200 MPa, sa résistance au fluage reste bonne avec une tension de fluage d'environ 80 MPa, jusqu'à 130-150 °C. Sa résistance à la déformation par choc étant supérieure à celle d'autres métaux. Le magnésium et certains de ses alliages présentent une capacité d'amortissement élevée, par exemple pour le Mg pur et les deux alliages Mg-0.6Zr, Mg-0.1Si une capacité supérieure à 50 %. Sa cristallisation en système hexagonal compact limite fortement sa mise en œuvre à température ambiante. L'anisotropie du monocristal étant importante et les plans de glissement peu nombreux, les variations de section seront faibles. Elles sont ainsi limitées dans le domaine des grandes déformations plastiques se situant à des températures supérieures à 200°C. Sa coulabilité est bonne, son grain plutôt fin et relativement libre de toute impureté. On constate de manière générale une bonne santé métallurgique (Absence de microporosité) avec des pièces moulées présentant un bon aspect de surface et des caractéristiques mécaniques relativement homogènes [67]. Le magnésium présente des propriétés mécaniques acceptables :

- Module d'élasticité est de l'ordre de 45.5 GPa
- Module de rigidité est égale à 16.7 GPa
- Allongement à la rupture est de l'ordre de 15%
- Coefficient de Poisson est égal à 0.35
- Dureté Vickers est de l'ordre de 45 Hv.

#### 4. Caractéristiques chimiques

Il y a des inconvénients (corrosion) et avantages (anode sacrificielle) selon leur utilisation, le magnésium possède un caractère chimique très marqué :

- Pouvoir réducteur très puissant : potentiel électrochimique de l'ordre de -2.34 V.
- Réactivité importante vis à vis des acides et de leurs sels.

#### IV. Alliages d'aluminium :

Les caractéristiques de l'aluminium pur sont faibles, comme pratiquement celles de tous les métaux purs, la gamme d'alliage très étendue permet de trouver celui qui correspond aux contraintes d'utilisation envisagées. Nous commencerons par étudier les alliages d'aluminium existants, avant de se focaliser sur l'alliage d'étain, qui sera le sujet de notre thèse.

## 1. Généralités sur les alliages d'aluminium :

L'aluminium est capable de s'associer avec un grand nombre d'autres éléments d'alliage donnant ainsi naissance à beaucoup d'alliages différents, ayant une panoplie de propriétés très large, et permettant de satisfaire un grand nombre d'applications. Les alliages d'aluminium sont classés familles, selon l'élément principal d'addition. Dans chaque famille, les différents alliages ont des caractères « génétiques » communs mais ont aussi chacun leur propre « personnalité ».

### a. Diversités d'alliage :

Les propriétés mécaniques de l'aluminium peuvent être modifiées avec l'addition d'autres métaux, notamment le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium, le lithium et le zinc, formant ainsi des alliages. Certains éléments sont présents dans l'alliage sans qu'ils y aient été ajoutés volontairement : ce sont les impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium, et dont il faut contrôler précisément la teneur pour certaines utilisations car elles peuvent avoir une influence défavorable. Tous les éléments jouent, par leur nature et leur teneur, sur les caractéristiques de l'alliage.

Il est possible d'augmenter les caractéristiques mécaniques, mais aussi de réduire significativement la ductilité de l'aluminium ainsi que de tous ses alliages, par déformation à froid appelée écrouissage. L'écrouissage réduit également la conductivité électrique et la résistance à la corrosion des alliages, en revanche la charge de rupture et la dureté sont augmentées.

### b. Classifications d'alliage :

Les alliages d'aluminium peuvent être classés suivant plusieurs méthodes. Soit selon leur composition chimique (degré de pureté d'aluminium ou propriété de l'élément d'alliage principal Mn, Si ...), soit selon le mode de fabrication (alliages moulés ou alliages corroyés), soit selon la possibilité ou pas de durcissement structural **Tableau 70**.

**Tableau 10 : Classifications d'alliage**

	Alliage à durcissement par traitement thermique	Alliage à durcissement par écrouissage
Série	2000	1000
	6000	3000
	7000	5000
	4000	

### c. Codification d'un alliage :

Étant donné qu'il existe plus que 400 alliages d'aluminium corroyés et plus de 200 de fonderie, il est indispensable de comprendre la classification de ces alliages pour se familiariser avec le système utilisé. Il existe deux grandes écoles de classification : le système américain et le système français :

- **Système Américain :**

L'Aluminium Association inc, est la responsable directe de la classification des alliages en Amérique du Nord. Que ce soit pour les alliages corroyés, de fonderie, ou même ceux sensibles à la fissuration, vous trouverez un livre regroupant les différents types d'alliage avec leur propriétés et compositions chimiques. En effet, les alliages d'aluminium sont subdivisés en groupes sur base de leurs propriétés, comme le traitement thermique et mécanique, mais aussi en fonction des éléments d'alliages principaux. Les alliages corroyés sont désignés par un nombre de quatre chiffres et les alliages de fonderie par un nombre de trois chiffres, suivi d'un point et d'un chiffre indiquant s'il s'agit d'une pièce moulée ou d'un lingot.

- ❖ **Désignation des alliages d'aluminium corroyés :**

Le premier chiffre indique l'élément d'alliage le plus important (Xxxx). Il est également utilisé pour désigner les différentes séries d'alliages d'aluminium telles que séries 1000, 2000 jusque 8000. Le deuxième chiffre (xXxx), à moins qu'il soit nul, indique s'il y'a eu une modification de l'alliage spécifique. Les troisième et quatrième chiffres identifient un alliage spécifique dans la série. La seule exception par contre dans ce système, est que la série 1xxx (aluminium pur), où les deux derniers chiffres donnent la teneur en aluminium minimale, au-dessus de 99%. Donc un alliage de 1050 contient au moins 99.5% d'aluminium (voir **Tableau 81**).

**Tableau 11 : Alliages d'aluminium corroyés**

Séries d'alliages	Éléments d'alliages principaux
1XXX	99% d'aluminium minimum
2XXX	Cuivre
3XXX	Manganèse
4XXX	Silicium
5XXX	Magnésium
6XXX	Magnésium et silicium
7XXX	Zinc
8XXX	Autres éléments

- ❖ **Désignation des alliages d'aluminium de fonderie :**

Ce système contient trois chiffres plus une décimale. Le premier chiffre désigne l'élément d'alliage principal. Les deuxième et troisième chiffres identifient l'alliage spécifique. Le chiffre après le point (soit la décimale), indique s'il s'agit d'une pièce moulée (.0) ou d'un lingot (.1 ou .2) (voir **Tableau 92**)

**Tableau 12 : Alliages d'aluminium de fonderie**

Séries d'alliages	Éléments d'alliages principaux
1XX.X	99% d'aluminium minimum
2XX.X	Cuivre
3XX.X	Silicium + cuivre et/ou magnésium
4XX.X	Silicium
5XX.X	Magnésium
6XX.X	N'existe pas
7XX.X	Zinc
8XX.X	Etain
9XX.X	Autres éléments

- **Système européen :**

Le système européen pour la classification des alliages d'aluminium est comparable au système américain et est décrit dans l'EN 573 pour les alliages corroyés. Il existe quatre normes :

EN 573-1 : aluminium et alliages d'aluminium-composition chimique et forme des produits corroyés-Partie 1 : système de désignation numérique.

EN 573-2 : aluminium et alliages d'aluminium-composition chimique et forme des produits corroyés-partie 2 : système de désignation fondé sur les symboles chimiques.

EN 573-3 : aluminium et alliages d'aluminium-composition chimique et forme des produits corroyés-partie 3 : composition chimique

EN 573-4 : aluminium et alliages d'aluminium-composition chimique et forme des produits corroyés-partie 4 : forme des produits

- ❖ **Désignation des alliages d'aluminium corroyés :**

La désignation peut être précédée des lettres AW : A pour aluminium et W pour wrought (alliage corroyé). Ensuite, on mentionne l'Al suivi par les principaux éléments d'alliage, avec indication de la teneur de l'élément. On ajoute quatre éléments au maximum.

- ❖ **Désignation des alliages d'aluminium de fonderie :**

Cette codification est comparable au système américain.

#### **d. Composition d'un alliage :**

Les alliages industriels sont constitués d'éléments d'alliages, d'éléments d'addition et d'impuretés.

- **Eléments d'alliage :**

Le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium et le zinc sont ajoutés en quantité variant de 1% à 7% pour les alliages de corroyage, et plus jusqu'à 20% de Si pour les alliages de moulage. Ce sont les éléments d'alliage qui déterminent les propriétés communes de base des alliages appartenant à la même famille.

- **Eléments d'addition**

Ils sont ajoutés en plus faible quantité, en général moins de 1% et ils sont là pour améliorer certaines propriétés, telles que la finesse du grain, la trempabilité et la soudabilité, pour réduire la criquabilité au soudage (fissures dans le cordon de soudure) qui est due au retrait volumique du lit de fusion du cordon de soudure lors du refroidissement, mais aussi pour faciliter la fragmentation des copeaux lors de l'usinage. On notera que tous les éléments d'alliages peuvent être des éléments d'additions dans une autre famille, comme notamment le 2017A, qui contient du silicium, du manganèse et du magnésium, du titane et/ou du zirconium [68]. Nous pouvons regrouper l'impact des éléments d'addition sur l'aluminium dans le **Tableau 103**:

**Tableau 13 : Impact des éléments d'addition sur l'aluminium**

Elément	Effet
Mercure, Indium ou Etain	Activer la surface de l'anode en évitant sa passivation, en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives
Magnésium	Améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau (dureté)

- **Impuretés**

Outre les éléments mentionnés, vous retrouverez des éléments présents dans l'alliage, sans qu'ils aient été ajoutés volontairement. Ils peuvent être des métaux, des oxydes ou d'autres éléments. Ce sont les impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium, provenant de la bauxite, minerai duquel on extrait l'alumine  $Al_2O_3$ . Le métal primaire dont la teneur totale « % Fe + % Si » détermine le titre de l'aluminium non allié. Toutefois, la notion d'« impureté » n'est pas en soi péjorative en ce sens, puisqu'il s'agit soit d'un élément provenant du minerai, soit associé à une addition volontaire d'un autre métal. La plupart des impuretés mineures, dont la teneur est l'ordre de ppm, sont sans influence significative connue sur les propriétés des alliages usuels. Toutefois, on notera des exceptions comme le titane et le vanadium, qui réduisent notablement la conductibilité électrique de l'aluminium. Raison pour laquelle, nous contrôlons précisément la teneur en fer et en silicium, pour certaines utilisations.

### e. Constitution d'un alliage :

La plupart des éléments métalliques peuvent être alliés à l'aluminium, mais seul un nombre restreint d'éléments est utilisé à titre d'addition principale et conditionne les propriétés maîtresses des alliages. Ces éléments sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium, le zinc et, plus récemment, le lithium. Par contre, un grand nombre d'éléments dits secondaires sont utilisés pour obtenir une propriété spécifique, les principaux étant le fer, le chrome, le nickel, le zirconium, le titane, le cobalt, le vanadium, le plomb, le bismuth, l'étain, le cadmium... Le tableau ci-dessous donne les limites de solubilité des éléments d'addition à l'état liquide ou solide à la température eutectique (ou monotectique ou péritectique). À une exception près (l'étain), le maximum de solubilité à l'état solide est observé à la température eutectique (ou mono, péritectique). Lorsque la température diminue, la limite de solubilité diminue. Cette diminution de concentration en solution solide en fonction de la température est une des caractéristiques fondamentales de la métallurgie des alliages d'aluminium : une amélioration importante de la résistance des alliages pouvant être obtenue par des traitements thermiques comportant mise en solution solide, refroidissement, maturation et ou revenu

**Tableau 114 .**

**Tableau 14 : Limites de solubilité des éléments d'addition à l'état liquide ou solide à la température eutectique**

Elément	Température eutectique (1) (C°)	Solubilité	
		État liquide (%)	État solide (%)
Mg	450	35,0	14,9
Sn	228,3	99,5	<0,01

Les éléments d'addition à l'aluminium peuvent également être présents sous forme de phases intermétalliques. La composition de ces phases mais surtout leur finesse, leur répartition, leur cohérence vis-à-vis de la matrice aluminium, leur fragilité intrinsèque, leur stabilité en fonction des traitements thermiques et ou mécaniques sont également déterminantes pour les propriétés de l'alliage. Il existe un très grand nombre de phases intermétalliques pouvant être présentes dans l'aluminium et correspondant à des systèmes binaire, ternaire, quaternaire.

## **2. Propriétés des alliages d'aluminium :**

Les caractéristiques des alliages sont susceptibles de varier de manière significative en fonction des facteurs suivants :

### **a. Influence de la position :**

D'une façon générale les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium peuvent être considérées comme relativement isotropes. Cependant, sur produits épais laminés, forgés ou filés, les propriétés dans le sens travers peuvent être moins élevées que dans le sens long (ou longitudinal)

### **b. Influence de la sensibilité à la trempe :**

Ce facteur est très important car il conditionne l'abaissement des caractéristiques mécaniques mesurées des produits en fonction de l'augmentation de leur épaisseur. D'une façon générale :

- les alliages Al-Mg-Si de la série 6000 sont peu sensibles à ce facteur et ceci d'autant plus qu'ils sont peu chargés en éléments d'addition ;
- les alliages Al-Cu de la série 2000 – à l'exception de l'alliage 2618A – sont relativement sensibles ;
- les alliages Al-Zn-Mg (série 7000) sont pratiquement insensibles alors que les alliages Al-Zn-Mg-Cu (série 7000) avec addition de chrome voient leur résistance mécanique fortement altérée lorsque l'épaisseur augmente (cas, par exemple, des alliages type 7075 et surtout 7049). Par contre, de nouveaux alliages (nuance 7010 et 7050) ont été récemment développés industriellement afin de remédier à ce défaut: cette amélioration étant obtenue par une modification de la composition : remplacement du chrome par du zirconium et rapport cuivre/magnésium plus élevé.

### **c. Influence de la texture :**

En fonction des conditions d'homogénéisation, de corroyage à chaud, d'écrouissage à froid, de traitement thermique, les produits sont susceptibles de présenter une texture totalement, partiellement, ou non recristallisée. Ce dernier cas de texture non recristallisée est souvent observé sur produits filés et, mais à un degré moindre, sur produits forgés et matricés : la texture correspondante est fibrée et les caractéristiques mesurées dans le sens du fibrage (sens longitudinal) sont nettement augmentées.

### **d. Influence de maintien à chaud :**



Le maintien à une température supérieure à l'ambiance modifie plus ou moins nettement les caractéristiques mécaniques mesurées après retour à la température ambiante. Les facteurs intervenant sont essentiellement :

- la température et la durée du maintien à chaud ;
- la nature et l'état métallurgique de l'alliage :
  - à l'état écroui, le chauffage peut entraîner des phénomènes de restauration, voire de recristallisation, se traduisant par une diminution de la résistance mécanique et une amélioration de la plasticité,
  - à l'état trempé-mûri, les maintiens à chaud peuvent augmenter la résistance mécanique par effet de revenu
  - à l'état trempé-revenu, les conditions température et durée sont prépondérantes

### **e. Résistance à la fatigue :**

La résistance à la fatigue à  $10^8$  cycles est donnée pour chaque alliage dans les tableaux de caractéristiques mécaniques. On détermine le rapport d'endurance comme étant le rapport entre la limite à la fatigue à  $10^8$ , en contraintes alternées et la charge de rupture en traction :

- 0.35 à 0.45 dans le cas des alliages sans durcissement structural
- 0.25 à 0.35 dans le cas des alliages avec durcissement structural

### **f. Ténacité :**

La ténacité ou résistance statique résiduelle à la propagation d'une fissure est une notion très importante car elle conditionne la fiabilité des structures. Différents essais ont été utilisés pour caractériser cette propriété :

- les essais de traction sur éprouvettes entaillées avec comme critère de ténacité le rapport de la contrainte à la rupture  $R_K$  sur éprouvette entaillée à la limite d'élasticité  $R_p 0,2$  d'une éprouvette non entaillée ;
- les essais de déchirement ou tear test qui permettent de déterminer sur éprouvette entaillée l'énergie nécessaire pour initier la déchirure, ainsi que celle nécessaire pour propager cette déchirure ;
- les essais de résilience sur barreaux entaillés ou pré fissurés par fatigue ;
- les essais basés sur la mécanique de la rupture sont d'une façon générale les plus intéressants car ils peuvent servir directement dans la conception des appareillages ou dans l'analyse de leur défaillance.

Le critère  $K_{Ic}$  ou facteur critique d'intensité des contraintes est le plus utilisé car c'est un paramètre caractéristique du matériau qui décrit les conditions de rupture d'une structure fissurée dans des conditions de déformations planes. D'une façon générale, les alliages d'aluminium ne présentent pas de rupture fragile ou rupture par clivage, c'est-à-dire de rupture se faisant le long de plans cristallographiques bien définis : ce type de rupture observé sur les métaux cristallisant dans le système cubique centré (cas du fer) et hexagonal ne se produit pas dans le cas des métaux cristallisant dans le système cubique à face centrée (cas de l'aluminium).

## **3. Alliages de corroyage :**

Les alliages d'aluminium pour corroyage sont des alliages à base d'aluminium destinés pour la majorité à être transformés par des techniques de forge (laminage, filage, matriçage, forge, etc.).

### **a. Série 1000 (aluminium) :**

Il ne s'agit pas à proprement parler d'alliage puisqu'il s'agit de nuances, en principe sans ajout d'éléments. Cependant, les différentes nuances de la série 1000 se distinguent par la présence plus ou moins importante d'impuretés. Souvent, le troisième chiffre indique le degré de pureté en donnant la valeur de la première décimale à ajouter à 99 % (exemple : l'alliage 1050 contient 99,5 % d'aluminium). Parmi ces nuances, l'alliage 1050 est le plus représenté. Il est utilisé dans de très nombreuses applications et souvent pour des applications de grande consommation : cuve, échangeur, bardage pour bâtiment, emballage, matériel ménager. Les alliages dits raffinés contiennent plus de 99,99 % d'aluminium. Ils trouvent leurs applications principales dans l'industrie de l'électronique ou de l'optique : condensateur, microprocesseur mais également dans la fabrication de pièces de réflexion. Dans ces deux cas, la présence d'impuretés peut provoquer des erreurs ou des pannes. Un des représentants de cette classe d'alliage est le 1199.

### **b. Série 5000 (aluminium magnésium) :**

L'élément d'alliage est le magnésium (jusqu'à 5 %). Ce sont des alliages par écrouissage. Ces alliages ont des caractéristiques mécaniques moyennes qui augmentent avec le taux de magnésium. Ces caractéristiques augmenteront également avec le taux d'écrouissage. Ils ont une bonne aptitude à la déformation. Cette aptitude diminue si le taux de magnésium augmente. Ils ont un excellent comportement à la soudure et à ce titre sont utilisés en chaudronnerie soudure. Ils ont également un bon comportement aux basses températures. Ils ont un bon comportement à la corrosion qui justifie leur utilisation dans les applications marines. Ils sont utilisés dans la construction navale, le transport, l'industrie chimique.

## **4. Alliages de fonderie :**

Les différentes familles d'alliages ont des caractéristiques qui leur sont propres. Incidemment, elles sont destinées à des usages particuliers. De plus, la coulabilité varie d'une famille d'alliages à l'autre. Il en résulte des possibilités d'utilisation qui diffèrent. En effet, un procédé en particulier ne permet pas nécessairement d'utiliser tous les types d'alliages. Venons découvrir les particularités des séries d'alliages de fonderie :

### **a. 5xx.x - Alliages Al-Mg :**

- Alliages non traitables thermiquement, difficiles à mouler, mais offrant de bons finis de surface.
- Tenue excellente face à la corrosion et à l'usinabilité.
- Applications typiques : ustensiles et équipements culinaires, pièces aéronautiques. Alliages représentatifs 512.0 - 514.0 - 518.0 - 535.0.
- Résistance à la rupture typique comprise entre 117 et 172 MPa.

Les alliages 512.0 et 514.0 ont une résistance moyenne et un bon coefficient d'allongement. Ils sont adéquats pour des pièces exposées à l'eau de mer et à d'autres environnements corrosifs. Ces alliages sont couramment utilisés pour la fabrication de ferrures de portes et de fenêtres susceptibles d'être anodisées. Cependant, l'alliage 520.0 tend à remplacer les alliages de la série 5xx.x pour ces types de pièces, car il offre une coulabilité supérieure. Néanmoins, pour des pièces moulées sous pression, où l'anodisation décorative est particulièrement importante, l'alliage de choix est le 520.0.

### **b. 8xx.x – Alliages Al-Sn :**

- Alliages traitables thermiquement/pour le moulage au sable et en coquille (difficile à couler).
- Usinabilité excellente.
- Tenue excellente face à la corrosion et l'usinabilité.
- Applications typiques : roulements et raccords de tous genres.
- Alliages représentatifs : 850.0 – 851.0. Résistance à la rupture typique comprise entre 103 et 205 MPa.

Tout comme les alliages de la série 7xx.x, ceux de la série 8xx.x sont difficiles à mouler. Ils sont utilisés seulement lorsque leur facilité d'usinage et leurs qualités, en tant que raccords, sont essentielles. Etant donné que notre thème s'articule sur l'alliage d'étain, nous consacrerons la partie suivante à une étude pratique de cet alliage. Tenant compte ainsi des déformations chimiques, mécaniques et plastiques que l'aluminium va subir suite à notre expérience.

## 5. Diagramme d'équilibre des phases :

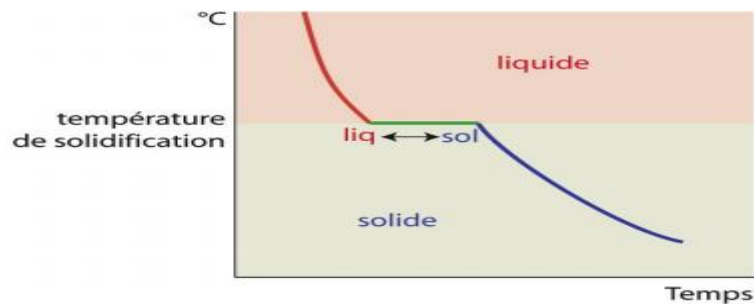
Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires, et (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés. Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases. L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification. L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique. On notera les définitions suivantes :

- Une phase est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.
- Un composant est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique ( $H_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ...).

Un composant peut être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau est l'alcool. S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et sont dits non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases se retrouvent totalement séparées. Les diagrammes de phases binaires sont les diagrammes les plus simples à établir. Les courbes du diagramme de phases déterminent (1) les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases, (2) la composition et (3) les proportions de ces différentes phases.

À l'exception du mercure, lorsqu'on refroidit un métal ou un alliage en fusion à température ambiante, ceci entraîne une solidification. Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase. Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : le point de fusion. Au point de fusion, les deux

phases liquide et solide coexistent. La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée, ce que montre la **Figure 5**. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande [69].



**Figure 5:** Courbe de refroidissement d'un métal pur

Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi. Comme il a été dit plus haut, le résultat du mélange varie selon les variations relatives de taille des atomes, selon le type de maille d'origine et des propriétés électroniques des différents constituants. Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion. Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme. Chacun des points d'inflexion correspond à une variation du nombre de phases. Ainsi, entre deux points d'inflexion successifs, l'alliage comporte le même nombre de phases. Le point d'inflexion le plus élevé correspond à l'apparition d'un premier cristal dans l'alliage en fusion, le point d'inflexion le plus bas correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion.

## Corrosion de l'aluminium :

La corrosion d'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu : corrosion généralisé ou uniforme, corrosion par piqures, corrosion sous contrainte. Ainsi, la prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs inhérents au métal, au milieu et aux conditions d'emploi. Il n'y'a pas de forme de corrosion spécifiques de l'aluminium et de ses alliages [70].

### 1. Généralités sur la corrosion de l'aluminium :

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus fréquent. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.

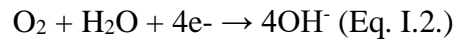


Les réactions fondamentales électrochimiques de la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux ont fait l'objet de nombreuses études. De manière simplifiée, l'oxydation de l'aluminium dans l'eau a lieu suivant la réaction :

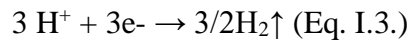


L'aluminium sous forme de métal, à la valence 0, passe en solution sous forme d'ion trivalent  $\text{Al}^{+3}$  en perdant trois électrons. Cette réaction est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents pour capter les électrons ainsi libérés. Dans les milieux aqueux habituels dont le pH est voisin de la neutralité : eau douce, eau de mer, humidité de l'atmosphère, des considérations thermodynamiques montrent que seulement deux réactions sont possibles :

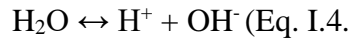
La réduction de l'oxygène dissous



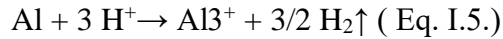
La réduction des protons  $\text{H}^+$  en milieu acide :



Les protons  $\text{H}^+$  proviennent de la dissociation de l'eau :



Globalement, la corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux est la somme des deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction :



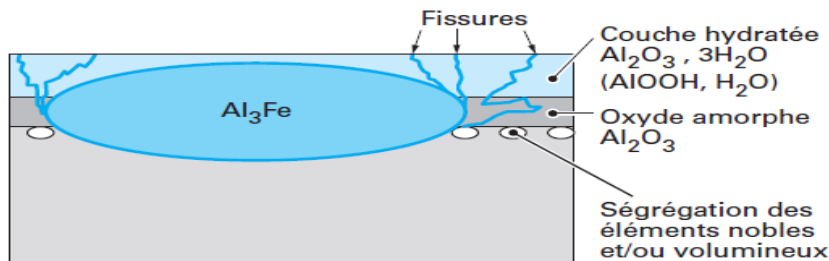
Cette corrosion se traduit par la formation d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme d'un gel blanc que l'on peut observer sur la surface de l'aluminium sous forme de flocons gélatineux blancs. L'aluminium est thermodynamiquement très instable (oxydable) et la tendance naturelle de ce métal est de retourner à son état d'oxyde, mais il peut présenter en pratique une excellente résistance à la corrosion. Ce comportement est dû au fait que, comme tous les métaux passifs, l'aluminium est recouvert d'un film naturel continu et uniforme, de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui se forme spontanément en milieu oxydant.

## 2. Passivité de l'aluminium :

Les surfaces d'aluminium nues, sans oxyde, obtenues par usinage, par abrasion de surface ou par découpage ne restent pas nues plus longtemps qu'un millième de seconde dans un milieu oxydant. L'aluminium est habituellement recouvert d'une couche d'alumine amorphe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2 à 4 nm d'épaisseur. L'épaisseur augmente avec la température, par exemple l'épaisseur est doublée pendant un traitement thermique de recuit à 500 °C. Le film d'oxyde est très compact et très adhérent à la surface du métal (il est stable en solutions de pH neutre [10] :  $4 < \text{pH} < 9$ ). Parmi les métaux passifs, l'aluminium fait partie des métaux redresseurs avec : Hf, Nb, Ta, Ti et Zr. Entre ces métaux et un électrolyte, le courant électrique ne passe que dans le sens de la réduction cathodique. Les métaux redresseurs sont protégés par un film passif du type barrière, caractérisé par une conductivité uniquement ionique. Sur l'aluminium haut pureté, le film d'oxyde (dont on peut augmenter artificiellement l'épaisseur par anodisation dans l'acide borique) est un isolant parfait qui est utilisé comme couche diélectrique dans les condensateurs électrolytiques.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est aussi une céramique, c'est-à-dire un matériau dur et fragile. Le film mince qui recouvre l'aluminium contient habituellement un nombre important de défauts mécaniques ( $10^4/\text{cm}^2$ ), le plus souvent sous forme de microfissures [16] ( $\approx 10$  nm). Le film d'oxyde s'hydrolyse en milieu humide, de ce fait l'aluminium est habituellement protégé par une double couche d'oxyde :

- une couche d'oxyde anhydre et amorphe côté métal ;
- une couche d'oxyde hydratée côté environnement.

La couche hydratée est moins protectrice que la couche anhydre, cette perte de protection sera automatiquement compensée par une oxydation du métal formant une couche d'oxyde plus épaisse correspondant au nouvel équilibre entre le métal et l'environnement humide. La **Figure 6** montre schématiquement une couche d'oxyde sur un alliage d'aluminium :



### Figure 6: Passivité des alliages d'aluminium

En plus de l'aluminium, les alliages contiennent des impuretés et des éléments d'addition en solution solide et sous forme de composés intermétalliques. Les éléments plus actifs que l'aluminium, en solution solide, comme le lithium, vont s'oxyder en premier et former une couche peu protectrice en extrême surface. Les éléments plus nobles que l'aluminium comme le cuivre, mais aussi les éléments plus actifs mais plus volumineux comme le magnésium (Mg passe dans la couche d'oxyde au cours de traitements haute température type recuit sans dégrader pour autant la résistance à la corrosion de l'alliage, mais posant des problèmes d'adhérence pour les revêtements), vont s'accumuler à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans l'oxyde qu'au-dessus d'un certain seuil variable avec l'élément considéré.

Les alliages contiennent aussi des composés intermétalliques et, en particulier, de gros précipités (1 à 10  $\mu\text{m}$ ) non cohérents avec la matrice, qui se forment à haute température pendant la solidification et pendant les traitements thermiques à haute température comme l'homogénéisation avec les éléments peu solubles dans la matrice aluminium : Fe, Mn, Cr... Ces composés plus durs que la matrice aluminium vont être incrustés dans le métal au cours de la transformation (laminage ou filage) générant des défauts dans la couche d'oxyde.

### 3. Diagramme de Pourbaix :

Les diagrammes de Pourbaix, indiquent sur un plan E-pH les domaines d'existence ou de prédominance des différentes formes (ions, complexe, précipité, métal) d'un élément. Ils sont essentiellement basés sur l'équation de Nernst. Ils peuvent faire apparaître le domaine de stabilité de l'eau. Pour tracer les courbes présentes sur les diagrammes, on considère que :

- Activité et concentration sont égales pour les espèces en solution ;
- La température est prise égale à 25 °C.

Au niveau de la courbe, on a alors les propriétés suivantes :

- Sur la courbe, la concentration totale dissoute pour un élément donné est fixée. On peut donc trouver sur un diagramme un réseau de courbes, chaque courbe correspondant à une concentration donnée. Dans le domaine de la corrosion, on considère généralement par convention qu'un métal M se corrode si  $[M^{n+}] > 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . On ne trouve alors qu'une série de courbes correspondant à une concentration dissoute égale à  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ;
- Toujours au niveau de la courbe, il y a égalité des concentrations des espèces oxydée et réduite.

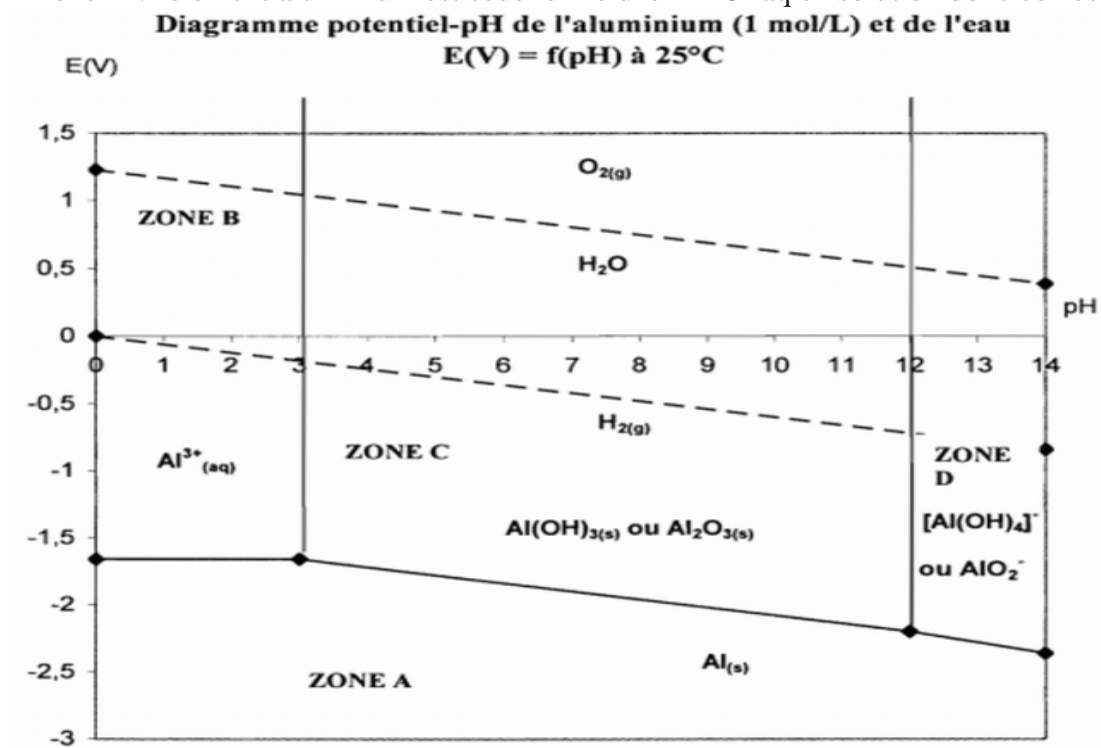
Les diagrammes de Pourbaix se présentent avec en abscisse le pH (généralement de -1 à 15) et en ordonnée le potentiel de la solution considérée. Ce potentiel est le plus souvent donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les domaines du haut du diagramme sont ceux des formes les plus oxydées de l'élément. Sur l'exemple de l'arsenic, les différentes formes de As(V) sont au-dessus de celles de As(III) elles-mêmes au-dessus de As(0). À gauche apparaissent les domaines de prédominance des formes les plus acides comme  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  pour As(V) et  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  pour As(III). Puis, de la gauche vers la droite, apparaissent les formes de moins en moins

acides  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Il est parfois judicieux de faire apparaître le domaine de stabilité du solvant, qui se traduit par deux droites de pente négative :

- La droite  $E = -0,06 \text{ pH}$  (pour le couple de réduction de l'eau  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ;
- La droite  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$  pour le couple d'oxydation de l'eau  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

Au-dessus de ce domaine, les espèces présentes sont susceptibles d'oxyder l'eau, et en dessous elles sont susceptibles de la réduire. La **Figure 7** présente le diagramme potentiel de l'aluminium, avec :

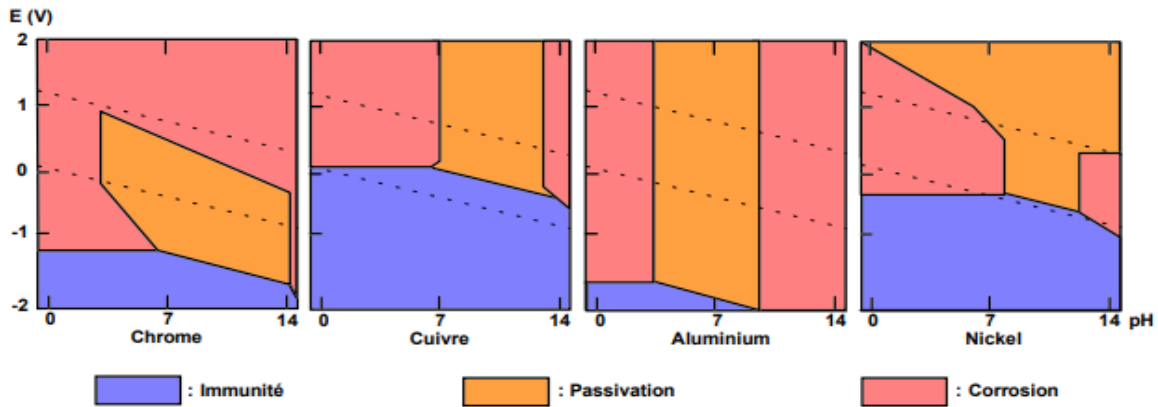
- Zone A : zone de stabilité thermodynamique du métal Al, donc immunité Thermodynamique.
- Zone B : l'élément aluminium est sous forme d'ion  $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$  en solution donc corrosion.
- Zone C : l'élément aluminium est sous forme d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  protecteur du métal, donc passivation.
- Zone D : l'élément aluminium est sous forme d'ion  $\text{AlO}_2^-_{\text{aq}}$  en solution donc corrosion.



**Figure 7: Diagramme potentiel de l'aluminium**

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les oxydes superficiels formés lors de l'attaque d'un métal peuvent avoir un pouvoir protecteur sur le métal sous-jacent. On dit alors dans ce cas que le métal est passivable, le film superficiel prenant le nom de film passif. Dans le cas de l'attaque d'un métal par l'eau à  $25^\circ\text{C}$ , les diagrammes de Pourbaix permettent donc de définir les domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion du métal considéré, comme illustré à la **Figure 8**. Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses. C'est l'objet de la cinétique électrochimique que nous allons aborder dans le chapitre suivant.





**Figure 8:** Domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion

## 4. Types de corrosion d'aluminium :

### a. Corrosion uniforme :

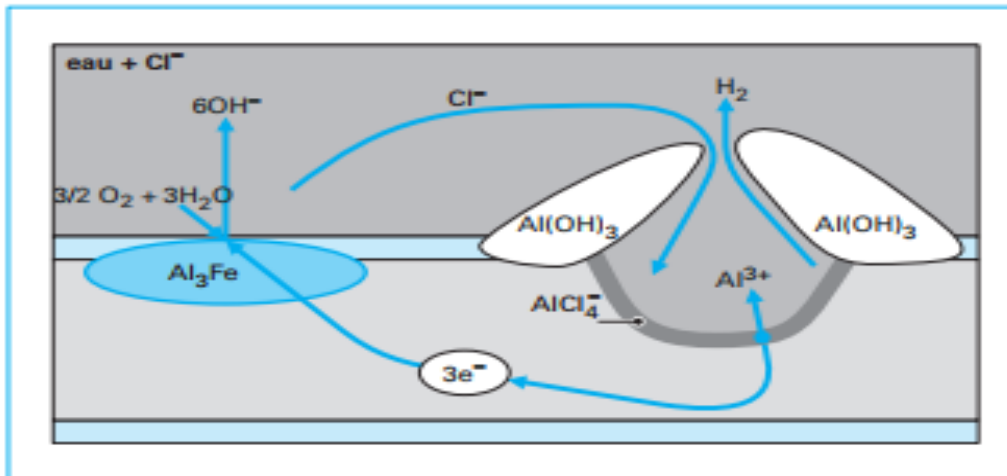
C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur (par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

### b. Corrosion par piqûres :

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer) (**Figure 9**). Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl sont adsorbés sur le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit de ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire  $AlCl_4^-$ .

Une partie des piqûres initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions  $OH^-$  ou la consommation d'ions  $H^+$  modifie le pH vers un pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions  $Al^{3+}$  crée un champ électrique qui déplace des ions Cl vers le fond de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium.



**Figure 9: Propagation autocatalytique des piqûres**

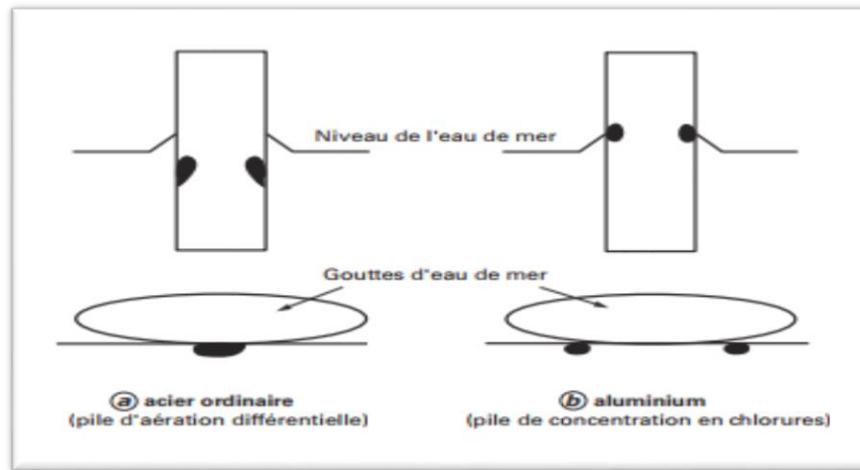
L'hydrolyse des chlorures d'aluminium  $\text{AlCl}_4^-$  provoque une acidification du fond de piqûre à  $\text{pH} < 3$  causant l'auto-propagation de la piqûre. En diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions  $\text{Al}^{3+}$  vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme d'hydroxyde  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La corrosion par piqûres peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres.

### **c. Corrosion caverneuse :**

Contrairement aux aciers inoxydables, les alliages d'aluminium (sans cuivre) ne sont pas sensibles à la corrosion caverneuse ou si peu que ce n'est pas un problème en pratique. Cela peut paraître surprenant car l'aluminium est très sensible à l'humidité pendant le transport et le stockage de tôles empilées ou en bobines, l'humidité va tacher le métal. Mais ce problème ne résulte ni d'un phénomène de corrosion caverneuse, ni d'une réaction de corrosion électrochimique entre la crevasse et la partie extérieure du métal au contact d'un électrolyte externe. Il se produit sur les surfaces simplement en contact avec une fine couche d'humidité entre les feuilles qui hydrate le film d'oxyde ce qui augmente l'épaisseur et change la couleur et l'aspect de l'aluminium.

Une des raisons de la bonne résistance à la corrosion caverneuse des alliages d'aluminium sans cuivre est que l'aluminium est peu sensible aux piles d'aération différentielle, donc, après le lent appauvrissement en oxygène de la solution dans la crevasse, la pile d'aération différentielle (entre la crevasse et la solution extérieure) produit une lente réaction d'acidification de la solution à l'intérieur de la crevasse. Cela est illustré par le fait que l'immersion partielle de structures en aluminium dans l'eau de mer ne produit pas de corrosion sous le niveau de l'eau de mer comme pour l'acier ordinaire, mais augmente seulement très légèrement la corrosion juste au-dessus du

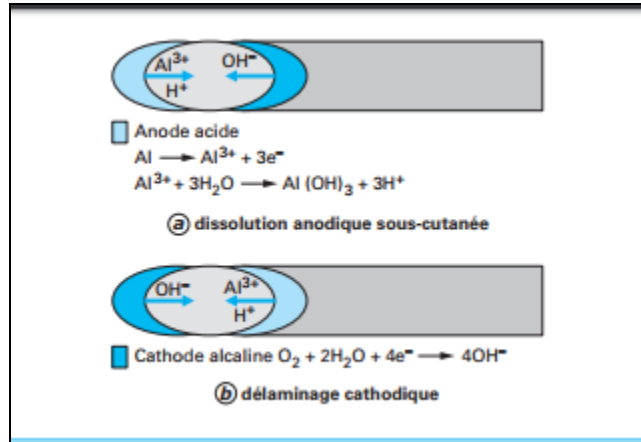
niveau de l'eau dans le ménisque et dans la zone d'éclaboussure (formation d'une pile de concentration en chlorures résultant de l'évaporation de l'eau dans le ménisque) comme illustré sur la **Figure 40**.



**Figure 10:** Comparaison de la corrosion à la ligne d'eau dans l'eau

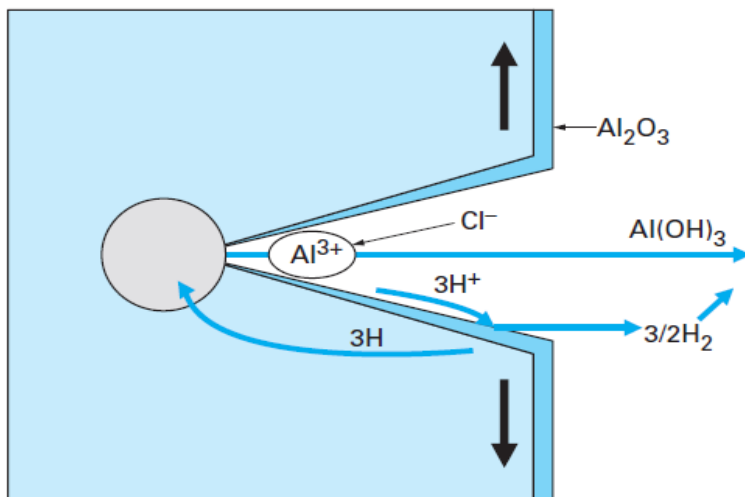
#### **d. Corrosion filiforme :**

La corrosion filiforme s'initie aux défauts du revêtement (découpe transversale des profilés, rayures...) puis se propage à l'interface métal peinture formant de fins filaments ( $\approx 0,1$  mm de large et quelques mm de long). Ce phénomène se produit dans des atmosphères marines très humides. La corrosion filiforme résulte de la propagation d'une tête active humide laissant une queue sèche inactive (figure 10). La tête active se déplace en permanence ( $\approx 0,5$  mm/jour pour l'aluminium) empêchant la pénétration de la corrosion plus profondément dans le métal ( $40 \mu\text{m}$  maximum pour l'aluminium). Ainsi, la corrosion filiforme est seulement un problème de dégradation d'aspect, le gonflement des produits de corrosion sous la peinture ressemble à une minigalerie de taupe sous la peinture, mais ce phénomène préliminaire va ensuite s'étendre et provoquer la formation et le décollement de cloques de peintures. La tête active humide est une microcellule électrochimique avec deux modes de fonctionnement possibles comme le montre schématiquement la **Figure 51**.



**Figure 11:** Mécanisme de la corrosion filiforme

Pour l'aluminium, le mécanisme de dissolution anodique sous le revêtement est très largement accepté, nous avons confirmé ce mécanisme pour les revêtements organiques des profilés de bâtiment par poudrage et cuisson. Par contre, le mécanisme de délamination cathodique, habituellement attribué à la corrosion filiforme de l'acier peint, peut être responsable de la corrosion filiforme de l'aluminium avec certains traitements de surface avant peinture. Nous avons démontré (résultat non publié) que c'est le cas avec des traitements de surface utilisés dans l'automobile et mis au point pour l'acier (cataphorèse plus phosphate de zinc). Donc, le traitement de surface avant peinture plutôt que la nature du métal revêtu conditionne le mécanisme de propagation de la corrosion filiforme **Figure 62.**



**Figure 12 :** Mécanismes de propagation des fissures de CSC

On ne connaît pas de classe de métaux ou alliages commerciaux qui y soit rigoureusement insensible. Des matériaux comme le verre, les matières plastiques, le caoutchouc, sont aussi

sujets, dans certaines conditions, à cette forme d'attaque. Les moyens pour réduire cette corrosion sont l'élimination des contraintes résiduelles par traitements thermiques de détente, l'épuration du milieu, l'action sur le matériau ou l'état de surface ou l'application des moyens de protection extérieurs : protection cathodique, inhibiteurs ou revêtements.

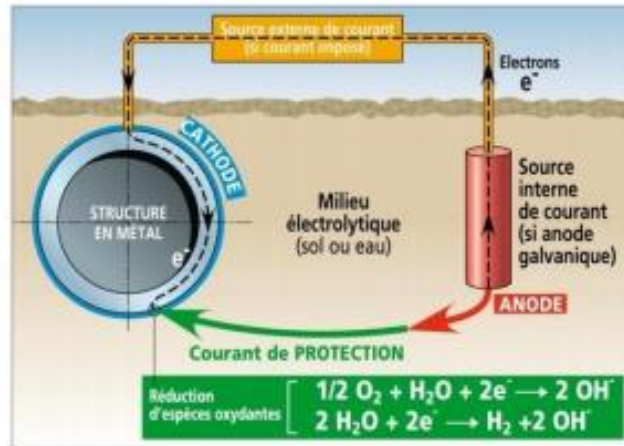
## 5. Protection cathodique :

### a. Principes de la protection cathodique :

La protection cathodique est une technique de « protection active » contre la corrosion d'un matériau métallique au contact d'un électrolyte (milieu aqueux conducteur ionique comme les eaux, les sols, le béton). Il s'agit d'un système de prévention électrochimique basé sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative. La protection cathodique est obtenue par l'application d'une tension capable de fournir un courant cathodique suffisant à la surface métallique pour diminuer son potentiel à un niveau correspondant à une vitesse de corrosion résiduelle suffisamment faible pour l'application concernée. La variation de potentiel sous l'effet du courant est appelée « polarisation ». Quand elle est dans le sens négatif il s'agit d'une « polarisation cathodique ». La diminution du potentiel de corrosion du métal se traduit par une réduction de la vitesse d'oxydation (anodique) du métal et une augmentation de la ou des réactions de réduction (cathodiques) des espèces oxydantes présentes dans l'électrolyte. L'ouvrage métallique à protéger est placé à un potentiel tel que la vitesse de corrosion devient acceptable sur toute la surface de métal en contact avec l'électrolyte. Pour les ouvrages industriels comme les canalisations ou les réservoirs enterrés, une vitesse de corrosion résiduelle inférieure à  $10 \mu\text{m}/\text{an}$  est généralement atteinte à l'aide d'un système de protection cathodique parfaitement efficace. Pour cela on fait circuler un courant électrique continu entre une ou des anode(s) et le matériau à protéger, qui constitue la cathode. L'efficacité de la méthode exige un contact intime de l'électrolyte avec le matériau à protéger en tout point de celui-ci. Le courant, qui circule dans l'électrolyte vers le métal, est ajusté de façon à fournir une densité de courant cathodique permettant d'atteindre une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse de corrosion du métal devient très faible. La variation du potentiel de l'ouvrage en fonction de la densité de courant cathodique qu'il reçoit suit la courbe de polarisation cathodique, ou courbe intensité – potentiel, caractéristique du comportement électrochimique d'un métal donné dans un milieu électrolytique donné. Cette courbe quantifie les échanges de courant, donc notamment la vitesse de corrosion et le besoin en courant de protection cathodique.

Elle est la somme algébrique de plusieurs courbes individuelles de polarisation (anodique et cathodiques) qui permettent de déterminer la vitesse des réactions anodiques (oxydation du métal) et cathodiques (réduction de l'oxydant du milieu ou de l'eau elle-même) en fonction du potentiel d'électrode. Sans courant extérieur le métal est à son potentiel de corrosion libre  $E_{\text{corr}}$ , les courants anodique et cathodique(s) étant égaux en valeur absolue. Schématiquement, quand la densité de courant cathodique est suffisante pour atteindre le potentiel  $E_a$  la corrosion n'est théoriquement plus possible, on a atteint le seuil de potentiel de protection. Cette protection constitue souvent le complément d'une « protection passive » (revêtement de type peinture, revêtement bitumineux, polymère...). Le courant de protection cathodique nécessaire à l'abaissement de potentiel recherché est alors fortement réduit car il n'entre dans la surface métallique qu'aux défauts de continuité du revêtement. Il existe deux méthodes pour fournir le courant de protection afin de polariser la surface : les systèmes à anodes galvaniques dans

lesquels le courant de protection provient d'un métal dont le potentiel de corrosion est plus négatif que celui de la pièce à protéger ou les systèmes à courant imposé où le courant continu est fourni par une source alimentant des anodes plus ou moins inertes. Dans tous les cas, le principe de la protection cathodique peut être schématisé comme illustré dans la **Figure 73**:



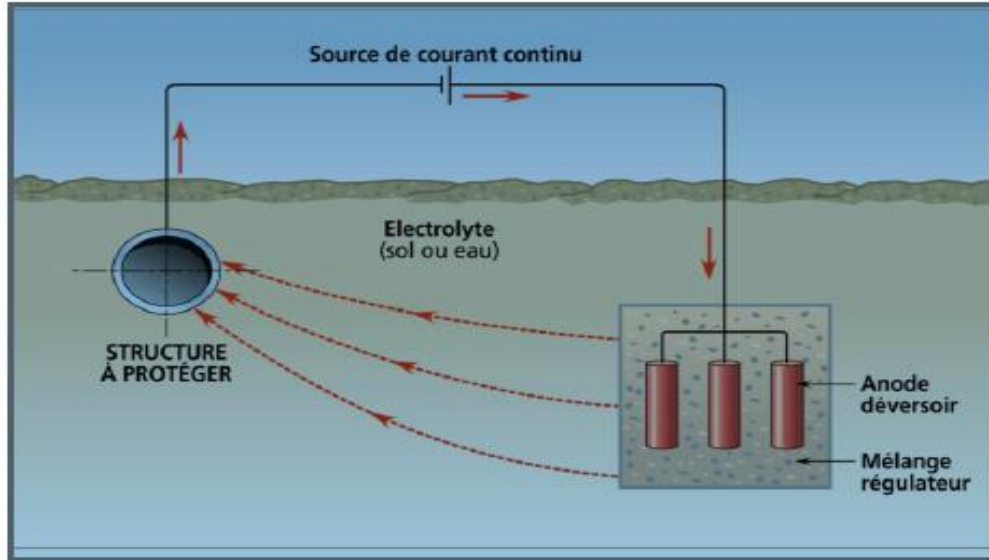
**Figure 13:** Principe de la protection cathodique

## **b. Systèmes de protection cathodique :**

Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes :

- Protection par courant imposé utilisant un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger (cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable) ;
- Protection par anodes galvaniques utilisant un couplage galvanique entre l'ouvrage à protéger et une ou des anodes constituées d'un métal ou alliage moins noble que le métal que l'on veut protéger.
- **Protection par courant imposé.**

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ». La méthode est illustrée par la figure ci-dessous. Selon les cas, cette anode peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi-inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes "Ti/MMO", polymères conducteurs). Les postes de protection cathodique sont généralement à voltage constant. Il est aussi possible de mettre en œuvre des postes à débit constant. Des postes assurant un débit asservi au potentiel mesuré à l'aide d'une électrode de référence pilote par rapport à un domaine de potentiel cible permettent de mettre en œuvre des systèmes automatiques utiles pour répondre aux variations des conditions électrochimiques liées par exemple à la résistivité ou à l'influence de courants continus vagabonds **Figure 84**.



**Figure 14:** Principe de la protection cathodique par courant imposé

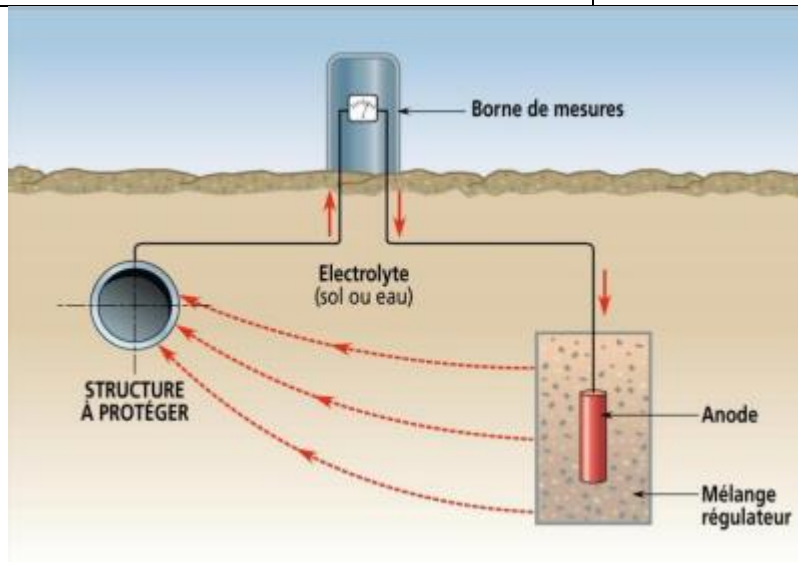
- **Protection cathodique galvanique**

Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l’ouvrage à protéger ont un potentiel d’électrode (mesuré par rapport à une électrode de référence) inférieur à celui du métal constitutif de l’ouvrage. Lorsqu’un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion. La méthode est illustrée par la **Figure 95**. Les anodes galvaniques (parfois appelées anodes sacrificielles ou consommables) sont à base de magnésium, de zinc ou d’aluminium. Dans tous les cas, les anodes pour protection cathodique doivent être impérativement constituées d’alliages spécifiques qui ont été préalablement qualifiés par des mesures permettant de connaître leurs caractéristiques électrochimiques, notamment leur réactivité et leur polarisabilité, sur le long terme. Dans le cas des ouvrages au contact du sol, seules les anodes à base de zinc ou de magnésium entouré d’un mélange régulateur ou « backfill » constitué de bentonite et de sulfate de calcium sont utilisables. Les anodes à base d’aluminium sont à exclure car les sols ne contiennent généralement pas assez d’ions chlorures pour éviter leur passivation qui conduit à une chute du débit du courant galvanique. Les anodes galvaniques doivent être conformes à la norme NF EN 12496 qui spécifie les exigences de qualité et recommande les compositions et caractéristiques électrochimiques. Le débit des systèmes à anodes galvaniques s’adapte naturellement en fonction de la résistance du circuit. En cas de surpolarisation, il est possible de réduire le débit en intercalant une résistance électrique, éventuellement réglable, dans le circuit **Tableau 125**.

**Tableau 15 :** Principales différences entre la protection cathodique galvanique, et la protection par courant imposé

	Système à anode galvanique	Système à courant imposé
--	----------------------------	--------------------------

Environnement	L'utilisation peut être impossible dans les sols ou les eaux à résistivité élevée.	L'utilisation n'est pas restreinte par la résistivité des sols et des eaux.
Installation	Facile	Nécessité d'une conception soignée pour éviter les complications.
Alimentation électrique	Indépendant de toute source d'énergie électrique. Il ne peut y avoir d'erreur de branchement.	Alimentation extérieure indispensable. Nécessité de faire attention aux erreurs de branchement.
Maîtrise du débit des anodes	Leur courant a tendance à s'ajuster de lui-même.	Possible. En général le contrôle est automatique et peut être continu.
Interaction	Ces systèmes sont peu susceptibles d'affecter les ouvrages voisins.	Les effets sur les ouvrages au voisinage des anodes doivent être évalués.
Entretien	En général, pas nécessaire. Le remplacement des anodes est possible dans certains cas.	Matériel conçu pour une longue durée de vie, à condition d'effectuer des contrôles réguliers du matériel électrique en service. L'alimentation électrique est nécessaire de façon continue.
Avaries	Les anodes sont robustes et peu susceptibles de subir des avaries mécaniques. Lorsqu'un système compte un grand nombre d'anodes, la perte de quelques-unes n'a qu'une très faible influence sur l'ensemble du système. Les branchements doivent être capables de supporter toute sollicitation s'exerçant sur l'ouvrage. L'isolation électrique des câbles n'est pas nécessaire.	Les anodes inertes sont de construction plus légère donc moins résistantes aux avaries mécaniques. La perte de certaines anodes peut être plus critique sur l'efficacité du système. Il est obligatoire de totalement isoler électriquement les câbles positifs exposés à l'électrolyte.



**Figure 15:** Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques

## V. Aspect thermodynamique et cinétique :

### 1. Aspect thermodynamique :

#### a. Interface métal/solution :



Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (M) de valence (n) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de  $Mn^+$ , les  $e^-$  restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface M|S est polarisée c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

- Si la polarisation de l'interface M|S conduit à un transfert de charges électriques, c'est-à-dire une conversion chimique d'une espèce Red en Ox ou l'inverse, on parle d'un processus faradique, il suit la loi de Faraday;
- Si la polarisation n'entraîne pas une conversion chimique de Red en Ox ou l'inverse, le processus est dit non faradique.

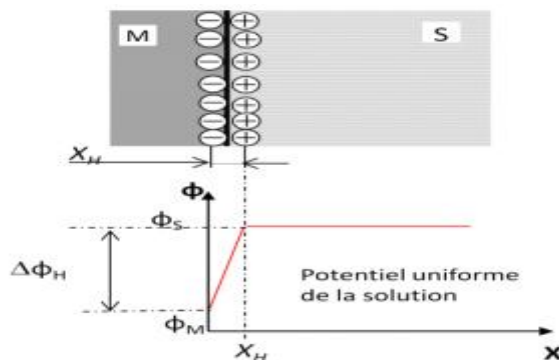
La répartition des charges au niveau de l'interface M|S est connue sous le nom de la double couche électrochimique (DCE), elle est similaire à un condensateur électrique. La charge surfacique du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électroneutralité du système :  $q_m + q_s = 0$  Il est à noter que la répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ( $\phi_M - \phi_S$ ) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution.

## b. Répartition des charges :

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la DDP ( $\phi_M - \phi_S$ ), différents modèles ont été proposés :

- **Modèle de Helmholtz :**

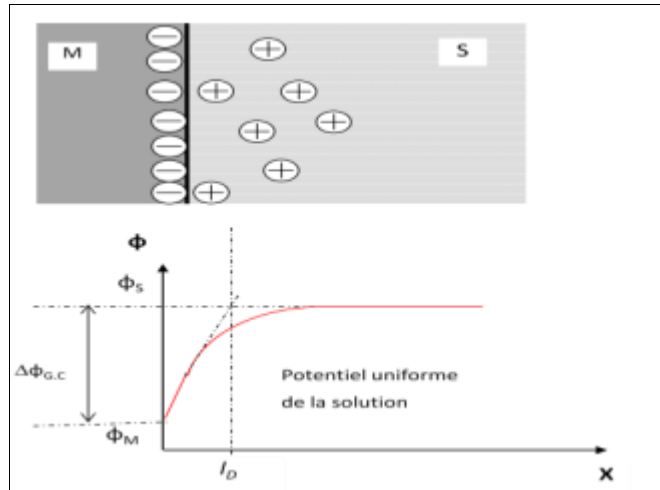
Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance ( $X_H$ ) de l'interface. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan. La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale dans l'expression de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) **Figure 106**.



**Figure 16:** Modèle de Helmholtz

- **Modèle de Gouy-Chapman :**

Ce modèle, proposé en 1913 par Gouy et Chapman, considère que l'excès de charges du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace dont l'épaisseur caractéristique  $l_D$  est appelée longueur de Debye. A la différence du modèle de Helmholtz, ce modèle prévoit une double couche diffuse **Figure 117**.

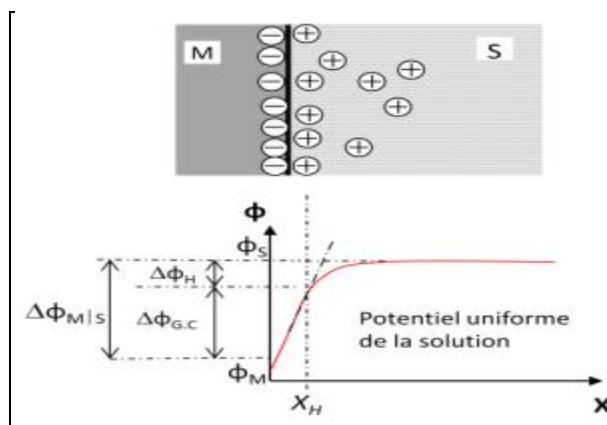


**Figure 17:** Modèle de Gouy-Chapman

- **Modèle de Stern :**

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution. La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes **Figure 128** :  $\Delta\phi_H$  dû à la couche de Helmholtz et  $\Delta\phi_{G.C}$  du à l'effet d'une couche diffuse :  $\Delta\phi_{MIS} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{G.C}$

La capacité de la double couche dans ce cas sera égale à :  $\frac{1}{C_{de}} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_{G.C}}$



**Figure 18:** Modèle de Stern

### c. Potentiel d'équilibre :

Le potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversibles ( $E_{rev}$ ), il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution ( $\phi_M - \phi_S$ ). Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une d.d.p. entre deux électrodes formant une pile électrochimique :



$$U = (E_{m2} - E_{m1})$$

$E_{m1}$  : Potentiel électrique du métal M1

$E_{m2}$  : Potentiel électrique du métal M2

U représente la tension mesurée aux bornes de la pile formée par les deux métaux. Cette mesure ne donne aucune information sur les différences de potentiel aux interfaces M1|S et M2|S. Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion. L'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre :

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]^y}{[ox]^x} \text{ à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Avec :

- E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V),
- $E^0$  : potentiel standard associé en (V),
- R : constante des gaz parfait ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$  )
- T : température absolue (K), F : constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ) n : la valence (nombre d'électrons échangés)
- $a_{ox}$  et  $a_{red}$  : activités chimiques des espèces oxydante et réductrice (pour une espèce ionique :  $a = [ ]$ , pour un gaz :  $a = p_i$ , pour un solide :  $a = 1$ ).

En général, l'équation de Nernst est écrite sous sa forme numérique suivante : Pour des espèces ioniques et pour  $T = 298.15\text{K}$ ,  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $\ln = 2.3 \log$ . Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

#### d. Potentiel de référence :

Le couple redox choisis comme référence par les électrochimistes est le couple  $H^+ / H_2$ , auquel on a attribué par convention un potentiel standard nul ( $E^0 H^+/H_2 = 0$ ). Ce système de référence est appelé « Electrode Standard à Hydrogène (ESH) » ou bien « Electrode Normale à Hydrogène (ENH) ». La tension d'une pile constituée par ce système et un autre couple redox, dans les conditions de référence, est donc par définition égale au potentiel de référence de ce couple et on écrit par exemple :

$$E^0 \text{ Ox/Red} = 50 \text{ mV/ESH ou } 50 \text{ mV/ENH}$$

Le potentiel de référence des différents couples redox peut être positif (+) comme il peut être négatif (-) suivant la force d'oxydoréduction du couple étudié par rapport au couple  $H^+ / H_2$ . Les couples redox peuvent être classés en fonction de leurs potentiels standards. (voir figure des potentiels standards **Figure 139**). Différentes demi-piles ont été développées comme référence pour mesurer le potentiel d'électrode. Ces dernières doivent satisfaire les conditions suivantes :

- avoir un potentiel reproductible,
- être non polarisables,

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension  $E$ , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary":

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} (\Omega \cdot cm^2)$$

Où  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{R.T}{\alpha \eta F} \qquad \beta_c = \frac{R.T}{(1-\alpha) \eta F}$$

Cette relation est appelée relation de Stern et Geary. Ainsi si on connaît les coefficients de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), une mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  au potentiel de corrosion permet de déterminer la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  et par la suite la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  **Figure 149**.

Oxydant	Réducteur	$E^{\circ}$ (V)
$Li^+$	Li	-3,04
$K^+$	K	-2,92
$Ba^{2+}$	Ba	-2,9
$Na^+$	Na	-2,71
$Mg^{2+}$	Mg	-2,03
$Ti^{4+}$	Ti	-1,75
$Al^{3+}$	Al	-1,66
$Zn^{2+}$	Zn	-0,763
$Cr^{3+}$	Cr	-0,74
$Fe^{2+}$	Fe	-0,44
$Cd^{2+}$	Cd	-0,4
$Ni^{2+}$	Ni	-0,257
$Sn^{2+}$	Sn	-0,14
$Pb^{2+}$	Pb	-0,13
$H_3O^+$	$H_2(g)$	0

© L. Miseur

**Figure 19:** Exemple d'une série de potentiel standards (T= 298.15K).

## Références :

---

- [1]. Despić AR, Dražić DM, Purenović MM, et al. *J Appl Electrochem.* 1976;6:527-542.
- [2]. Salkind AJ, Seiger H, Mundel A, et al. Aluminum-Air Battery System Assessment of Technical and Market Viability for Electric Vehicle Application. In *Technical and Economic Analysis Contractors' Meeting*; 1981. p. 161-166.
- [3]. McMinn CJ, Branscomb JA. Production of Anodes for Aluminum-Air Power Cells Directly from Hall Cell Metal. Report to DOE, Subcontract No. 6124909. 1981.
- [4]. Macdonald DD, Lee KH, Moccari A, et al. *Corros. Sci.* 1988;44:652-657.
- [5]. Salisbury JD, Behrin E, Kong MK, et al. *A Comparative Analysis of Aluminum-Air Battery Propulsion Systems for Passenger Vehicles.* Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory; 1980.
- [6]. Cooper JF, Homsy RV, Landrum JH. *J Electrochim Soc.* 1980;127:C352- C352.
- [7]. Moden JR, Perkons G. Aluminum anode alloy for primary high powerdensity alkaline fuel cells and batteries. US patent 4150204. 1979.
- [8]. Zečević S, Gajić L, Despić AR, et al. *Electrochim Acta.* 1981;26:1625-1631.
- [9]. El Abedin SZ, Saleh AO. *J Appl Electrochim.* 2004;34:331-335
- [10]. Sammells KB. *J Power Sources.* 1979;4:263.
- [11]. Hori Y, Takao J, Shomon H. *Electrochim. Acta.* 1985;30:1121-1124.
- [12]. Khatbi S, Gouale Y, Lamiri A, et al. *Port Electrochim Acta.* 2016;34:383- 393.
- [13]. Hilger JP, Boulahrouf A. *Mater Charact.* 1990;24:159-167.
- [14]. Reading JT, Newport JJ. *Mater Protect.* 1966; 5:15.
- [15]. Perrault GG. *J. Electrochem.Soc.* 1979; 126:199.
- [16]. Kabanov BN, Astakhovand II, Kiseleva JG. *Electrochim Acta.* 1979; 24:167.
- [17]. Parsons R. *Handbook of Electrochemical Constants.* London: Butterworths; 1959.
- [18]. Richardson JA, Wood GC. *Corrosion Sci.* 1970; 10: 313.
- [19]. Davis JA, Staklis AA, Watts AA. *Into Env Sci. 17th Ann Tech Meet LA,* 1971; 177.
- [20]. Brown BF, Fujii CT, Dahlberg EP. *J Electrochem Soc.* 1969; 166: 218.
- [21]. Kitamura K, Sato E. *Keikin-zuku.* 1978; 29:563.
- [22]. Kurov OV, Melekov RL. *Zasch Metal.* 1979;15:314.
- [23]. Rosenfeld IL, Marshakov IK. *Corrosion.* 1964;20:115t.
- [24]. De Mecheli SM. *Corrosion Sci.* 1978;18:605.
- [25]. Edeleanu E, Evans UR. *Trans Faraday Soc.* 1951;47:1121.
- [26]. Marek M, Kinker JR, Hochman RF. *6th Int Congress Metallic Corrosion. Synevy;* 1975.
- [27]. Gimenez P, Rameau JJ, Reboul MC. *Corrosion.* 1981;37:673.
- [28]. Dexter SC. *Corrosion.* 1980;36:423-432.
- [29]. Helge JP, Boulahrouf A. *Mater Charact.* 1990;2
- [30]. Michel Vernet,. Production of Anodes for Aluminium-Air Power
- [31]. Salisbury JD, Behrin E, Kong MK, et al. *A Comparative Analysis of*
- [32]. *Aluminium-Air Battery Propulsion Systems for Passenger Vehicles.* Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory; 1980.
- [33]. M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4167.

- [34].E .Aragon, L .Cazenave-Vergez, E .Lanza, A .Giroud, A.Sebaoun Brit Corr. J 32 (1997) 263.
- [35]. C. Battalion, S. Brunet, Electrochim. Acta 39 (1994) 455.
- [36].S.M.A. Shibli , Sony George. Appli. Surf. Sci. 253 (2007) 7510–7515.
- [37].A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola. Intermetallics 8 (2000) 305- 312.
- [38].H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin. Corr. Sci. 43 (2001) 655.
- [39].A.G. Munoz, S.B. Saidman and J.B. Bessone. Latin American Research.33, (2003) 275
- [40].A. Visekruna . J. Radosević. S. Slavica Matesić. N. Krić. J. of Appl. Electrochem.40 (2010) 621.
- [41].K.J.Best and T.Gödecke, Z.Metallkde., 60, p.659, (1969).
- [42].R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.2754, (1972).
- [43].A.Bögel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1985).
- [44].M.Frebel and J.Schenk, Z.Metllkde, 70 p.230, (1979). 56.
- [45].C.Zener, Trans.Aime, 167, p.513, (1946).
- [46]. H.I.Aaronson and Y.C.Liu, Scripta Met.,2, p.1, (1968)
- [47]. J.C.Fischer, J.Appli.Phys., 22, p.74, (1951). 19.. J.W.Cahn, Acta. Met.7, p.18, (1959).
- [48]. H.I.Aaronson, Mater.Sci.Forum, 3, p.1, (1985).
- [49].J.M.Schapiro and J.S.Kirkaldy, Acata.Met., 16, p.579, (1968).
- [50].J.Petermann and E.Hornbogen, Z.Metallkde., 59, p.814, (1968).
- [51]. K.Lücke, Z.Metallkde., 52, p.1, (1961).
- [52]. D.Turnbull and H.N.Treafis, Acta. Met., 3, p.43, (1955). 65. 25.M.Avrami, J.Chem.Phys., 7, p.1103, (1939).
- [53].W.C.Johnson and all, Met.Trans., 6A, p.911, (1975).
- [54]. Housecroft C. E; Sharpe, A. G. (2008). Inorganic Chemistry (3rd ed.). Prentice Hall. pp. 305– 306. ISBN 978-0131755536
- [55]. Russell Ash, (2005). The Top 10 of Everything (2006): The Ultimate Book of Lists . Dk Pub.0-7566- 1321-3
- [56]. Anthoni J.Floor (2006). "The chemical composition of seawater". seafriends.org.nzSBN
- [57].Magnesium. historical information". webelements.com. Retrieved 9 October 2014
- [58].Pascal Traité de chimie minéraleT. VII P.33 (1932) 134
- [59].King JF89 Materials science and technology 23 (2007) 1 :1
- [60].<http://docslide.fr/documents/le-magnesium-et-alliages.html>
- [61].D.Turnbull and H.N.Treafis, Trans. Aime, 212, p.33, (1958).
- [62].J.Nystrom, Arkiv f. fysik, 1, p.359, (1950).
- [63] W.Gust, and all, Acta.Metal., 28, p.1235-1244, (1980).
- [64]. A.H.Geisler, Phases Transformations in solids, edit.John Wiley, p.387-394, (1951). 71. R.A.Fournelle, Acata. Met., 27, p.1135, (1979).
- [65].W.Gust and I.Kaur, “ Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion “, Ziegler Press, stgrrt
- [66].S.Budurov and W.Boschinov, Z.Metallkde., 71, p.617, (1980).
- [67].M.Föll, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (2000).
- [68].S.Mayer, Doctorarbeit, Universität Stuttgart, (2000).
- [69].J.M.Schapiro and J.S.Kirkaldy, Acta.Met.,16, p.579, (2002).
- [70].U.Roll, Doktorarbeit, , Universität Stuttgart, (2005).



# **Chapitre II :** **MATERIELS ET** **METHODES**

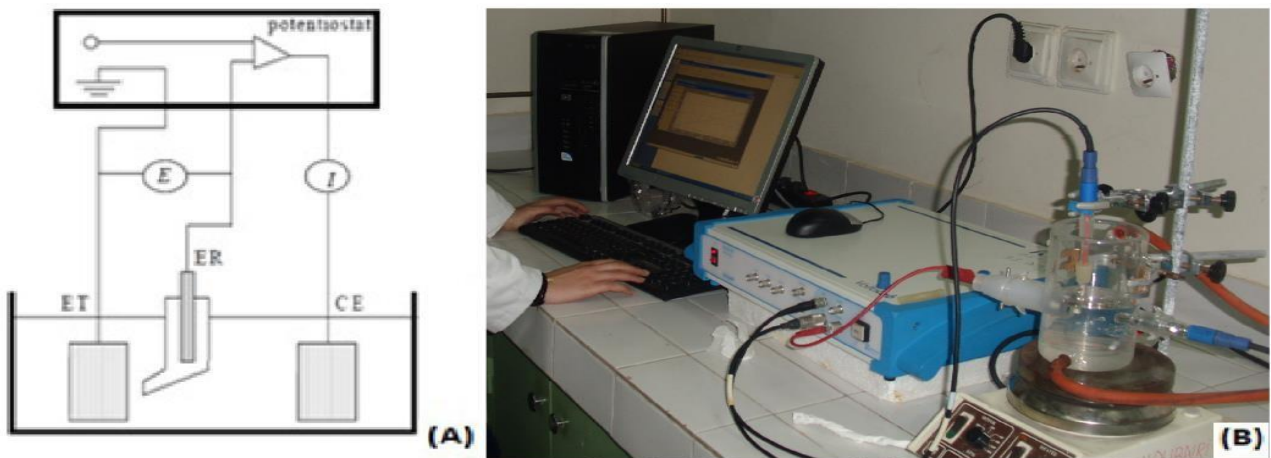


## 1) Mécanisme des réactions électrochimiques

### a. Dispositifs expérimentaux :

#### a.1 Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode.) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (**Figure 20**), est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliées à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.



**Figure 20 :** Dispositif utilisé : (A) schéma de principe d'un montage à 3 électrodes (ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode) (B) Cellule électrochimique du laboratoire.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion)

▪ **Méthode de Tafel**

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = (E - E_{\text{corr}})$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_b = I_{\text{corr}} \left[ \exp \left( \frac{2.303}{b_a} \eta \right) - \left( \exp \left( - \frac{2.303}{b_c} \eta \right) \right) \right].$$

Où  $I_a$  et  $I_b$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,  $I_{\text{corr}}$  est le courant de corrosion, et  $b_a$  et  $b_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303 \times R}{\alpha \eta F} \qquad b_c = \frac{2.303 \times R}{(1 - \alpha) \eta}$$

Avec:

$\alpha$ : coefficient de transfert de charge. ( $0 < \alpha < 1$ )

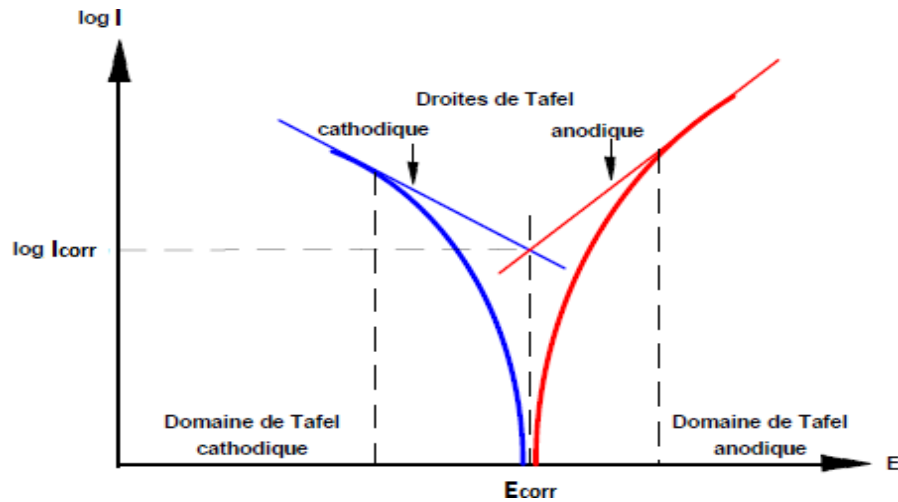
$\eta$ : surtension d'électrode. (mV)

F : constante de Faraday. ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ )

R : constante universelle des gaz parfaits. T : Température absolue. (Kelvin)

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la **figure 21** qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).



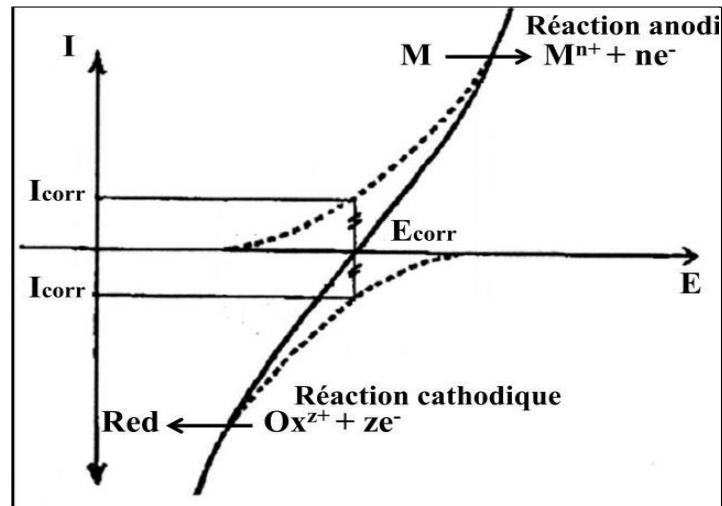
**Figure 21:** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\mathbf{Log I = a + \frac{n^a}{b_a}} \quad \text{pour la branche anodique}$$

$$\mathbf{Et Log I = a + \frac{n^c}{b_c}} \quad \text{pour la branche cathodique.}$$

Où  $a$  est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion  $I_{corr}$  (Figure 22 et Figure 23).

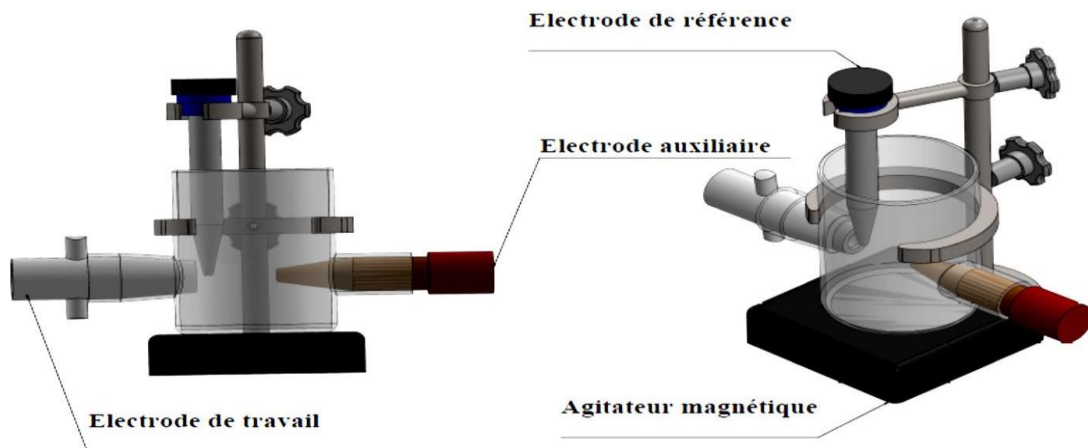


**Figure 22 :** Courbe intensite-potential en echelle lineaire (controle par un processus de transfert de charge) ; en pointilles : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Au potentiel de corrosion  $\eta = 0$ , le courant  $I = I_{corr}$  et la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{n F A}$$

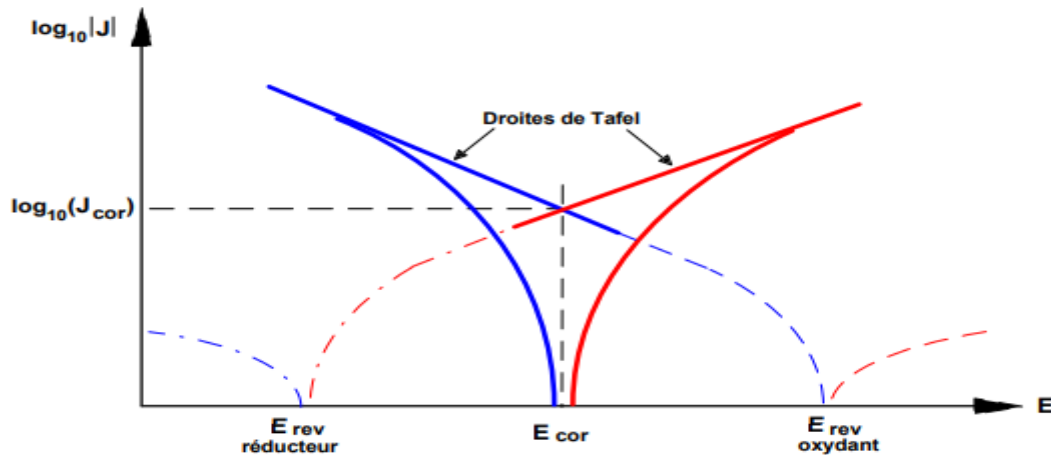
A : étant la surface de l'échantillon



**Figure 23 :** Cellule en pyrex avec trois électrodes

## 2. Potentiel de corrosion :

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ( $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ ) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ), comme illustré à la **Figure 24**:



**Figure 24:** Représentation schématique d'un système de corrosion

A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre  $J_0$  et du potentiel réversible d'électrode  $E_{rev}$  on parlera dans ce cas de densité de courant de corrosion  $J_{corr}$  et de potentiel de corrosion  $E_{corr}$  qui sera tel qu'en l'absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction. La courbe obtenue prend le nom de courbe de polarisation. Cette courbe résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. De même que pour un système à une électrode, l'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel  $E_{corr}$ , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

## 3. Caractéristiques de polarisation :

### a. Réalisations des courbes de polarisation :

Pour réaliser les courbes de polarisation, on utilise un générateur électrique appelée potentiostat /galvanostat. Selon la méthode employée, contrôle du courant ou contrôle du potentiel, on obtient respectivement :

Des courbes de polarisation galvanostatiques :  $E = f(I)$  ou ;

Des courbes de polarisation potentiostatiques :  $I = f(E)$ .

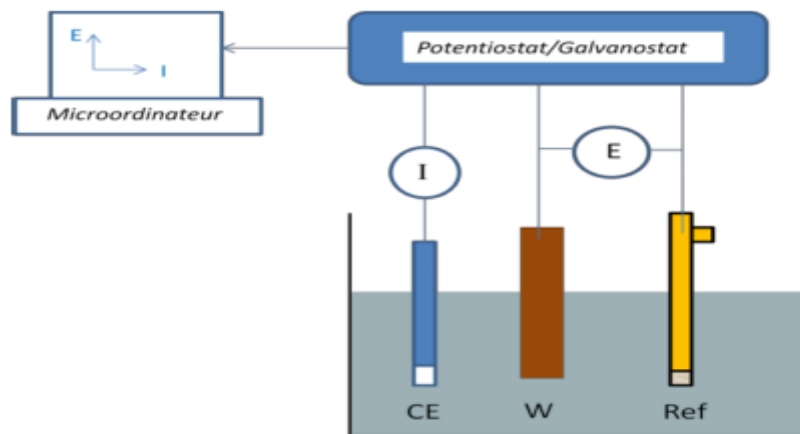
- Pour déterminer les courbes potentiostatiques l'appareil fonctionne comme un potentiostat. Il délivre une tension sur une électrode de travail à étudier (w), positive ou négative, par rapport à une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire (CE).

La densité du courant :

$$i = I/A \text{ (A*cm}^{-2}\text{)}$$

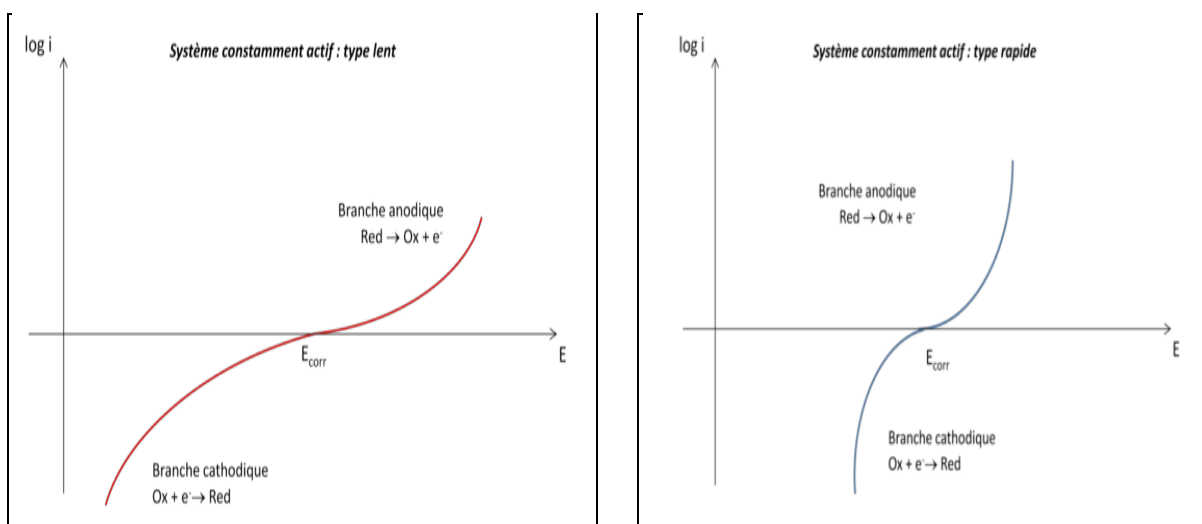
- Pour déterminer les courbes galvanostatiques, l'appareil fonctionne comme galvanostat. C'est une source de courant qui permet d'imposer un courant constant sur l'électrode de travail.

La technique galvanostatique s'avère plus intéressante dans le cas où le rapport  $(di/dE)$  est élevé. En effet il existe d'autres types de courbes de polarisation, il s'agit, par exemple, des courbes de polarisation potentiodynamiques et galvanocinétiques. Le potentiostat-galvanostat actuellement dans les laboratoires des électrochimistes sont pilotés par des micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostatgalvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de chaîne électrochimique **Figure 25** et **Figure 26**.



**Figure 25:** Schéma de principe pour une chaîne électrochimique

Les courbes de polarisation les plus fréquentes sont les suivantes :



**Figure 26 :** Courbes de polarisation

## **b. Résistance de polarisation :**

Dans le cas d'une surtension  $\eta$  relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation par leurs développements limités au premier ordre ( $e^x = 1 + x$  et  $e^{-x} = 1 - x$ )

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et par analogie avec la loi d'Ohm on définit une résistance de polarisation  $R_p$  :  **$R_p = 1 RT J_0 zF$**

La représentation de la Figure et la relation sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion que nous aborderons à la section suivante

#### 4. Réaction contrôlée par un transport de matière :

Les relations que nous avons déterminées jusqu'ici supposent implicitement que le phénomène limitant pour les vitesses de réactions est le processus de transfert de charge. Toutefois, il n'en est pas toujours ainsi et certaines réactions peuvent par exemple être limitées par un phénomène de diffusion régissant le transport de matière au voisinage de l'électrode. Le flux de diffusion de l'espèce  $i$  s'exprime par la loi de Fick :

$$\phi_i = - D_i \text{grad } C_i$$

$$\text{Soit avec } J = \pm zF\phi_i :$$

$$J = \pm zF D_i (C_0 - C_e)/\delta$$

Où  $\delta$  représente l'épaisseur de la couche de diffusion,  $C_0$  la concentration de l'espèce dans la solution et  $C_e$  sa concentration à la surface de l'électrode. (Le signe  $\pm$  traduit la convention courant anodique positif et courant cathodique négatif). Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode on obtient la valeur limite de la densité de courant :

$$J_{lim} = \pm zF D_i C_0/\delta$$

C'est le cas par exemple lorsque le phénomène limitant est le transport de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode. Lorsqu'au contraire la concentration en espèce à la surface atteint la saturation on obtient alors comme valeur limite de la densité de courant d'échange :

$$J_{lim} = \pm zF D_i (C_0 - C_{sat}) / \delta$$

Cette situation correspond à une réaction limitée par le transport des produits de corrosion. Dans les deux cas, cette limitation se traduit sur la courbe de polarisation par une valeur de courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée le palier de diffusion.

#### 5. Mesure de la vitesse de corrosion :

Deux types d'essai servent à déterminer la vitesse de corrosion des métaux en milieu aqueux :

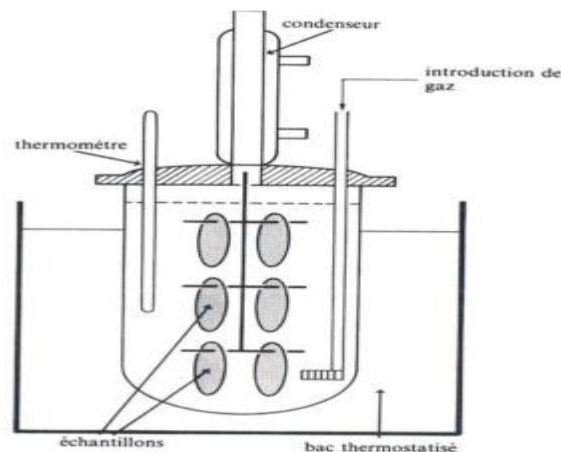
- Essais par immersion,
- Essais électrochimiques

### a. Essais par immersion :

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour la mesure de la masse corrodée :

- gravimétrie,
- analyse de la solution,
- mesure de la résistance ohmique d'un échantillon mince,
- mesure du volume de gaz consommé (O<sub>2</sub>) ou produit (H<sub>2</sub>).

La **Figure 27 a** montre le dispositif souvent utilisé pour des essais d'immersion.



**Figure 27 a:** Dispositif des essais d'immersion

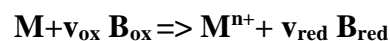
Dans un tel essai on mesure la perte du poids après un temps d'exposition défini. Afin de ne pas fausser. Les mesures les échantillons doivent être débarrassées des produits de corrosion solides par décapage le plus souvent chimique.

### b . Essais électrochimiques :

Les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels, de plus ils sont extrêmement long dans les milieux peux corrosifs. Les essais électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. Nous distinguons deux méthodes expérimentales principales :

- Extrapolation des droites de Tafel,
- Mesure de la résistance de polarisation (R<sub>p</sub>)
- **Extrapolation des droites de Tafel :**

La mesure de vitesse de corrosion par extrapolation des droites de Tafel sert à détermine le courant de corrosion I<sub>corr</sub> puis, par la loi de Faraday, à calculer la vitesse de corrosion de l'électrode au repos dans la solution corrosive. Pour un système ne comportant qu'une réaction anodique et cathodique du type :



Où : M le métal est l'oxydant



Nous avons :

$$I = I_{\text{corr}} \exp \frac{\varepsilon}{\beta_a M} - I_{\text{corr}} \exp \frac{-\varepsilon}{\beta_c M}$$

Si la polarisation  $\varepsilon$  dépasse en valeur absolue 10 à 50 mV, un des deux termes logarithmiques devient négligeable, et le courant mesuré correspond au courant partiel cathodique ou anodique. L'extrapolation des droites de Tafel vers  $E_{\text{corr}}$  donne alors la valeur du courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ .

- Une polarisation cathodique ne corrode pas le métal, ce qui rend l'extrapolation d'une droite de Tafel cathodiques est préférable à l'extrapolation d'une droite anodique.
- La vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  est généralement exprimée en unité d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ , mm, etc.) et par unité de temps (s, min, an, etc.).

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d}$$

Avec :

- $I_{\text{corr}}$  : densité de courant ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
- $\tau$ : temps en seconde correspondant à une année,
- $M$  : masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
- $n$  : la valence,
- $F$  : constante de Faraday ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
- $d$  : Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

- **Mesure de résistance de polarisation :**

La mesure de la vitesse de corrosion par extrapolation des droites de Tafel exige certaines conditions et son utilisation donc pose certaines difficultés, parmi ces conditions nous citons:

- Corrosion uniforme du métal,
- Produits de corrosion sous forme ionique,
- Absence d'effet de transport,
- Effets ohmiques négligeable.

La technique de résistance de polarisation permet d'éviter ces difficultés. Une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour de  $E_{\text{corr}}$  suffit à déterminer la résistance de polarisation  $R_p$  d'une électrode définie par l'équation suivante:

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_E \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

Ainsi les densités de courant sont faibles ce qui réduit l'influence de la chute ohmique et des phénomènes de transport. Pour une réaction de corrosion contrôlée par un transfert de charges, la dérivée de l'équation au potentiel de corrosion, c'est-à-dire ( $\epsilon = 0$ ).

## II. Procédure expérimentale générale

### Introduction :

L'étude expérimentale consiste en l'élaboration d'alliages d'aluminium Al-Sn pour ensuite étudier l'influence des ajouts de l'étain sur le comportement électrochimique de l'aluminium lorsqu'il est en contact d'une solution à 3% en poids de NaCl. L'intérêt de ces alliages est connu pour leurs utilisations comme anodes sacrificielle dans la protection cathodique de l'acier immergé. Après s'être attardé sur les caractéristiques métallurgiques et électrochimiques de chacun de ces deux métaux, nous avons élaboré 3 échantillons sur lesquels notre travail se basera **Tableau 136** :

**Tableau 16 : Echantillons des alliages aluminium avec différents teneurs d'étain**

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
<b>Al</b>	98%	96%	94%
<b>Sn</b>	2%	4%	6%

### 1. Méthode d'élaboration :

Les alliages sont préparés dans un four à moufle avec une température maximale de 1200°C. Le creuset en aluminium, est chauffé progressivement pour éviter des chocs thermiques. Le creuset n'étant pas fermé, ce qui permet d'effectuer les ajouts de Sn. La température de coulée est de l'ordre de 720°C, les éléments d'addition sont ajoutés après fusion de l'aluminium, à cause de leur faible température de fusion (418°C pour Zn et 232°C pour Sn). La coulée obtenue est ensuite transférée dans un moule en graphite de 5cm de longueur et 15 mm de diamètre pour un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Les tests électrochimiques effectués sur les échantillons élaborés n'ont abouti à aucun résultat satisfaisant. L'examen optique des échantillons révèle des imperfections structurales comme l'apparition de piqûres dans leur structure dues à l'adsorption des gaz (ex : dioxyde de carbone CO) et à l'oxydation de l'aluminium. Pour pallier à cela, les échantillons sont soumis à une refusion et à une désoxydation.

Pour ce faire, nous utilisons une technique appelée "traitement du bain par un flux solide". Cela consiste à ajouter un solide qui a créé un oxyde dans le métal liquide. Cette opération est généralement suivie d'un traitement de dégazage par ajout d'un autre solide, cependant, du fait du faible volume du métal en fusion, cette seconde étape ne peut être réalisée. La coulée est réalisée dans un moule en sable, qui est instantanément durci par l'action du dioxyde de carbone CO. Les échantillons ont ensuite été usinés sous forme de tiges cylindriques de 30 mm de long et de 0,8 mm de diamètre.

## 2. Microstructure :

Les échantillons sont préalablement polis mécaniquement au papier abrasif de granulométrie décroissante suivi d'une finition à l'alumine. Les échantillons subissent ensuite une attaque au réactif de Killer (HF : 0.5 ml, HCl : 1.5ml, HNO<sub>3</sub> : 2.5ml, H<sub>2</sub>O : 95,5ml). Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un appareil de microscopie électronique possédant deux types de détecteur pour l'imagerie et un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Les micrographies des surfaces des alliages ont permis d'apporter des informations supplémentaires concernant sa microstructure, la localisation et la nature des attaques de corrosion.

Par ailleurs, le microscope utilisé est doté d'un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS). Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des différentes phases présentes dans les alliages étudiés.

## 3. Mesure électrochimique :

L'étude des processus de corrosion électrochimiques des alliages est effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes munie d'une double paroi permettant une régulation thermostatique au moyen d'un thermostat. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices facilitant l'introduction des trois électrodes ; les deux autres sont prévus pour l'entrée et la sortie de gaz. Les échantillons ont été usinés sous forme d'un barreau cylindrique de 30 mm de longueur et de 0.8 mm de diamètre entouré d'une gaine thermo-rétractable de manière à obtenir une surface de contact avec la solution constante et égale à la section droite du cylindre (0.5 cm<sup>2</sup>).

Pour obtenir le régime de diffusion convective stationnaire, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse angulaire constante  $\Omega$  (tours/min). Le courant,  $I$ , circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire minimisant ainsi la chute de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par rapport à laquelle on mesure le potentiel  $E$ . L'utilisation de l'électrode à disque tournant est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude des processus électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail car elle permet de maîtriser les phénomènes de diffusion convection dans l'électrolyte et ainsi de fixer les conditions hydrodynamiques pour chaque expérience de manière à assurer une reproductibilité satisfaisante.

La cellule étant en contact direct avec l'air ambiant, les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à température ambiante. Avant les mesures électrochimiques, les échantillons sont polis mécaniquement au papier SiC de granulométrie décroissante de 1000 jusqu'à 2400. Une finition sur un feutre imbibée d'une suspension d'alumine nous a permis d'obtenir une surface miroir. L'échantillon ainsi préparé est rincé à l'eau distillée puis nettoyé dans l'éthanol sous ultrasons. Avant d'étudier le comportement électrochimique des électrodes,

nous tenons à signaler que Les essais de corrosion sont réalisés dans une solution de chlorure de sodium à 3% en poids. Cette concentration correspond à la teneur en ions  $\text{Cl}^-$  dans l'eau de mer.

#### 4. Chronopotentiométrie :

La Chronopotentiométrie consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte donné et de suivre l'évolution de son potentiel libre en fonction du temps, en imposant ou non le passage d'un courant. Dans les travaux présentés ici, aucun courant n'a été imposé de manière à observer l'évolution naturelle du potentiel, en circuit ouvert, de l'électrode de travail vers son état stationnaire représenté par le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .

#### 5. Courbe de polarisation potentiodynamique :

L'enregistrement de la caractéristique courant-tension potentiodynamique est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel  $E$  à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant  $I$ . La courbe de polarisation  $I = f(E)$  ainsi obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels explorée. L'utilisation de la densité de courant  $i$  permet le tracé des courbes  $i = f(E)$  comparables entre elles. La vitesse de balayage doit être faible pour que la réponse du système soit stationnaire. Ainsi pour l'ensemble de l'étude on a opté pour la vitesse de  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ .

#### 6. Couplage galvanique :

Des essais de couplage galvanique ont aussi été réalisés dans des conditions expérimentales analogues aux autres essais électrochimiques. Dans ce cas-là, on utilise un « pseudo » montage à deux électrodes constituées par le matériau élaboré d'une part et une électrode de fer d'autre part. Pour mesurer le potentiel galvanique, on relie électriquement les deux électrodes de travail. En utilisant un millivoltmètre, on lit la valeur du potentiel entre le point de couplage (de court-circuit) et l'électrode de référence

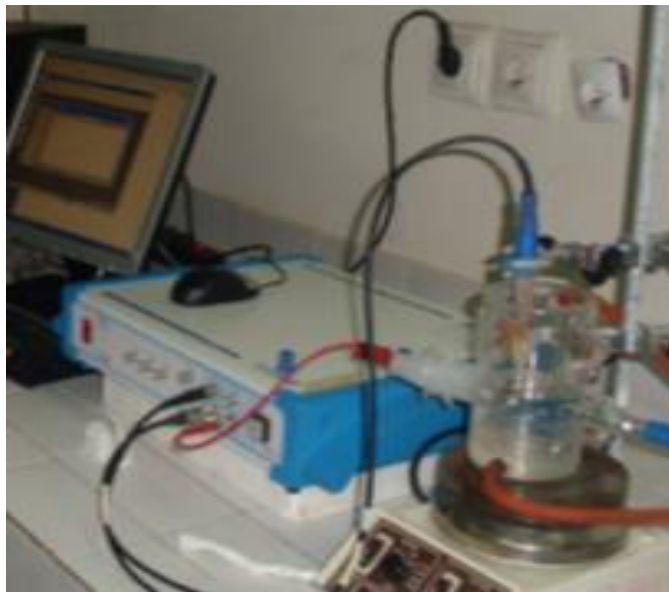
Tandis que pour mesurer le courant de couplage, Le potentiostat est probablement l'instrument le plus communément utilisé pour l'étude électrochimique. Dans le cas de l'utilisation du potentiostat pour la mesure d'un courant galvanique, un des éléments du couple joue à la fois le rôle d'électrode auxiliaire et d'électrode de référence, l'autre élément étant l'électrode de travail. Le courant de couplage galvanique est fourni par le potentiostat pour maintenir la différence de potentiel entre les deux éléments du couple égal à zéro. Le potentiostat commande automatiquement cette différence de tension en fixant  $V_{\text{imp}}$  (tension imposée) égale à zéro et le courant débité peut être mesuré en continue.

Une des électrodes est reliée à la sortie électrode de travail du potentiostat. L'autre électrode est reliée à la sortie électrode de référence. La sortie électrode de référence est reliée à la sortie électrode auxiliaire par l'intermédiaire d'une résistance extérieure variable,  $R_{\text{ext}}$ ,

de valeur maximale  $10K\Omega$  . Le courant de court-circuit ( $I_g$ ) est obtenu en divisant la tension mesurée, entre les bornes contre électrode et électrode de travail (au moyen d'un millivoltmètre) par la valeur de la résistance  $R_{ext}$  **Figure 27 b**:

$$I_g : [\text{tension (contre électrode)} - \text{tension (électrode de travail)}] / R_{ext}$$

## 7. Impédance électrochimique



**Figure 27 b** : Montage électrochimique est un appareil potentiostat-galvanostat PGZ100 couplé au logiciel Voltmaster 4

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude. La principale limitation des méthodes stationnaires réside dans le fait que ces dernières ne donnent pas d'informations sur l'étape la plus lente du processus électrochimique. L'emploi de techniques électrochimiques non stationnaire fondées sur l'analyse de la réponse d'une grandeur observable du système à la perturbation d'une autre grandeur, en l'occurrence, l'impédance électrochimique a été utilisée pour cette étude.

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist et la représentation de Bode. La première consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}(\omega)$  pour les différentes fréquences. La deuxième comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires **Figure 28**.

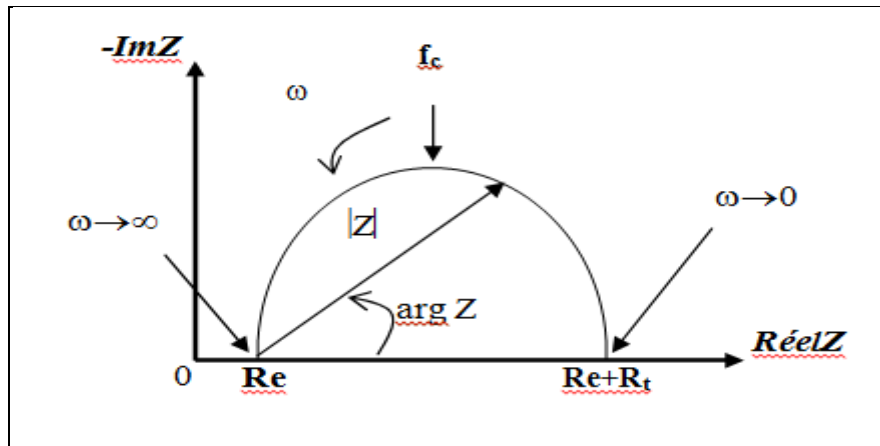


Figure 28: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist

La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist **Figure 29** .

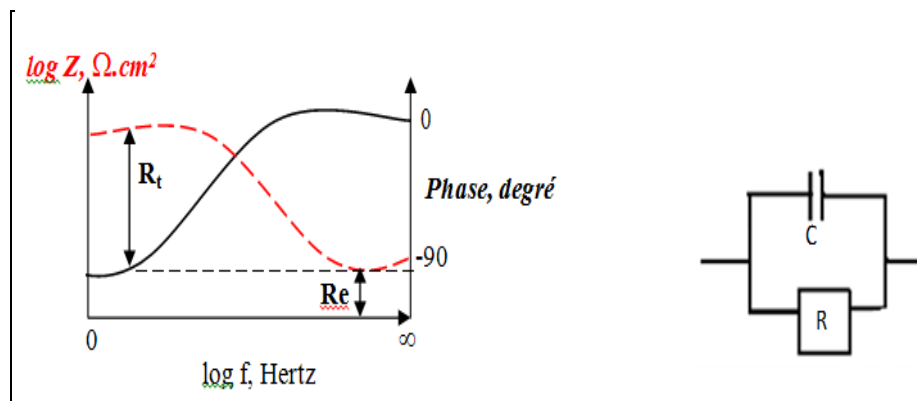


Figure 29: Diagramme d'impédance dans le plan de Bode

### III. Influence de l'étain sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl :

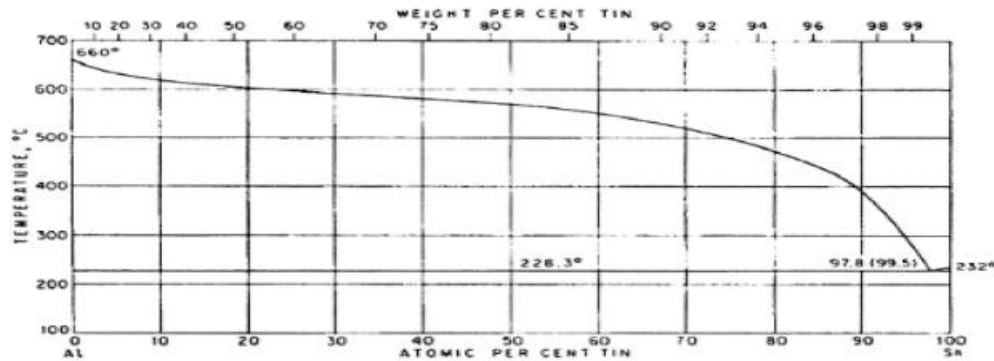
#### 1. Mode opératoire :

##### a. Alliages :

Les alliages sont fondus vers 700°C dans un creuset avec 4 cm de diamètre. Le choix du bon creuset n'est pas toujours simple, étant donné le large éventail de matériaux, de formes et de capacités. Au moment du choix du creuset, il est donc important de considérer comment et pendant combien de temps il sera utilisé. Après fusion et refroidissement jusqu'à la solidification totale, l'ensemble alliage-creuset est trempé dans l'eau.

Nous avons utilisé une électrode formée d'un alliage Al-Sn à différentes teneurs en étain (0.2%, 0.4% et 0.6%) sous forme de disque de 1 cm<sup>2</sup>. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage avec du papier abrasif 400, 600 et 1200. Puis, on rince à l'eau distillée et on sèche.

Les alliages sont préparés à partir des métaux de 99.99% de pureté. Les teneurs en Sn et les températures sont choisies en respectant le diagramme de phase du système binaire Al-Sn représenté dans la **Figure 30**. Le diagramme présente un palier eutectique à 228.3°C. La composition du liquide eutectique est d'environ 0.5% en poids de l'étain.



**Figure 30:** Diagramme de phase binaire de l'alliage Al-Sn

### **b. Solution du Chlorure de Sodium :**

L'électrolyte a été préparé par dissolution de NaCl dans l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de NaCl avec une concentration de 0.6 M. Les solutions d'essai ont été fraîchement préparées avant chaque expérience. Des expériences ont été menées en trois exemplaires afin d'assurer l'obtention de résultats reproductibles.

### **c. Dureté :**

Les essais de dureté sont effectués par la méthode Vickers, à l'aide d'un duromètre Testwell sous une charge de 2 Kgf. Chaque mesure correspond à la moyenne d'un maximum de quatre empreintes réparties sur une section plane correspondant à un plan diamétral ou perpendiculaire à l'axe de l'échantillon cylindrique. Les sections sont obtenues par sciage, abrasion mécanique puis polissage chimique. Rappelons que la relation empirique  $HV = 0,3 R$  (MPa) peut être utilisée pour évaluer la charge de rupture (R) de ces alliages.

### **d. Microscopie Optique :**

Les propriétés physiques des solutions trempées des alliages d'aluminium se développent depuis la température ambiante. Les mécanismes de durcissement sont des transformations continues ou discontinues. En effet, cette température correspond à 0.5 Tf (température de fusion de l'alliage). Or, on sait qu'à partir de 0.4 à 0.5 Tf, les éléments de l'alliage peuvent diffuser. Dans le cas où la cinétique de la transformation discontinue est rapide à la température ambiante, on utilise la technique originale développée par Hilger [1] afin de pouvoir observer la structure avant n'importe quelle transformation. Pour nos alliages, l'échantillon est poli, trempé dans une solution chimique qui consiste d'un part de 30% d' $H_2O_2$  et les autres trois parts d'acide acétique glacé. La température de la solution est de -50°C.

### e. Techniques électrochimiques :

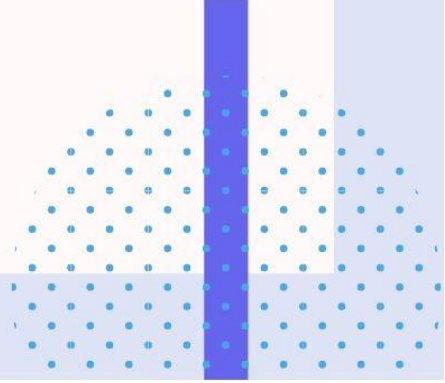

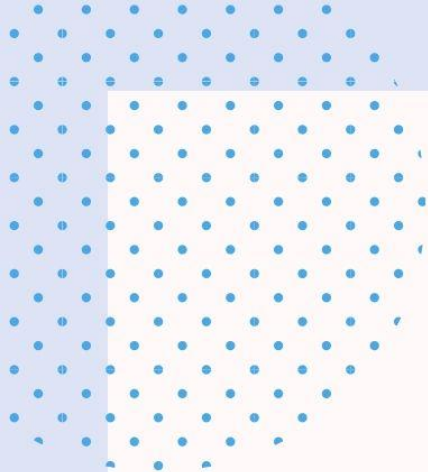
Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à 3 électrodes composée d'une électrode au calomel saturé (référence), une électrode en platine (auxiliaire) et une électrode en Al-Sn (électrode de travail). Avant chaque essai, L'alliage est laissé sous un courant ouvert pour 5 minutes pour atteindre un état stable. Pour cette étude, nous avons utilisé 2 types de mesures électrochimiques : la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La polarisation potentiodynamique a été faite en balayant le potentiel d'une vitesse de 5 mV/s allant de - 1500 à 0 mV. Nous avons obtenu des paramètres cinétiques variés comme la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et les pentes de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ). La densité du courant de corrosion a été mesurée par extrapolation des droites de Tafel. Les mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées en utilisant une marge de fréquence de 30 mHz à 50 kHz au potentiel de corrosion. Pour l'analyse, nous avons utilisé l'appareil VoltaLab 10 modèle (PGZ100) connecté à un ordinateur HP avec les logiciels VoltaMaster 4 et OriginLab pour l'acquisition des données.



## Référence:

---

- [1].R.C.Weast, “ Handbook of Chemistry and physics “, Chem.Rubber Co, Boca Raton, Florida, (1985).
- [2].I.G.Solarzano, G.R.Purdy and E.C.Weathery, *Acta.Met.*, 32, p.1709, (1984).
- [3].W.Gust, M.B.Hintz, B.Predel and U.Roll, *Acta.Met.*, vol.28, p.1235-1244, (1980). 81. M.S.Sulonen, 40.*Acta.Met.*, vol.8, p.1924-1929, (1960).
- [4].K.N.Tu and D.Turnbull, *Metallurgical Transaction*, Vol.2, p.2511-2515, (1971).
- [5].T.H.Chuang, R.A.Fournelle, W.Gust et al. Discontinuous coarsening of discontinuous precipitate in a Ni-7.5 at.% In alloy. *Acta Metallurgica*, 1988, vol. 36, no 3, p. 775-785.



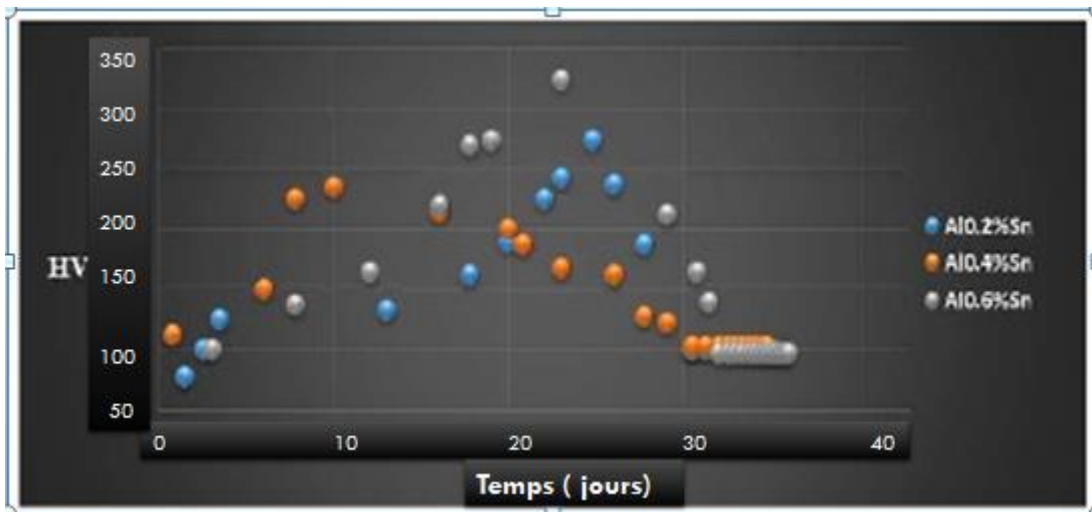
**Chapitre III : ETUDE  
METALLURGIQUE ET  
ELECTROCHIMIQUE  
DES ALLIAGES Al-Sn et  
Al-Mg DANS 3%NaCl**

## Partie A: Influence de l'étain sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl

### 1. Résultats et discussions :

#### a. Dureté :

La **Figure 31** montre l'évolution de la dureté des alliages bruts de coulée sursaturés Al-0.2%Sn, Al-0.4%Sn et Al-0.6%Sn à la température de 20°C. Après l'analyse des courbes de la dureté, on constate que la valeur initiale de la dureté (11.11 HV) est très élevée par rapport à l'élément de base qui est l'aluminium pur (5HV). La dureté est élevée dû aux transformations qui se déroulent durant la solidification des alliages. Ceci montre que l'alliage est déjà partiellement transformé en cours du refroidissement. A la température ambiante, la dureté maximale est atteinte au bout d'un jour (12.55 HV), puis la dureté diminue légèrement et se stabilise pour atteindre 11.3 HV au bout de 5 jours. [1-3].



**Figure 31 :** Evolution de la dureté en fonction du temps à Température ambiante des alliages Al-Sn bruts de coulée trempés dans l'eau

Pour les trois alliages à 20° C, la dureté maximum surpassée est de 322 HV. A la fin d'un jour, on remarque une réduction légère. Après 15 jours, la dureté devient stable à 282HV. Pour le deuxième alliage de 0.4%, avec une valeur initiale (290HV) dans les mêmes conditions et dans une température ambiante, la dureté maximale a atteint 344HV. A la fin de 50 minutes, on remarque une réduction légère. Après 20 jours, la dureté devient stable à 279 HV pour les alliages Al-0.6%Sn, avec valeur initial de 278 HV dans une température ambiante (20°C), arrivant à une valeur maximale de 350HV. A la fin de la 3ème journée, on remarque une réduction légère. La dureté est devenue stable à 282 HV subséquentment. Ce qui montre que la précipitation continue arrive simultanément avec la réaction discontinue. [4-6].

Avant d'élaborer les alliages Al-Sn, en faible teneur de Sn boration des alliages, nous avons analysé la composition chimique des alliages pour connaître la composition chimique exacte de chaque élément y compris les impuretés. Pour cela, nous avons utilisé le Thermo Scientific Niton XL5 qui est un spectromètre de fluorescence X. C'est le plus

récent et le plus rapide des analyseurs sur le marché aujourd'hui, il donne des résultats rapides et précis. La composition chimique des alliages préparés est représentée par le **Tableau 147**. Il s'agit d'une analyse ponctuelle, par conséquent, les mesures ont été effectuées à un point de chaque alliage.

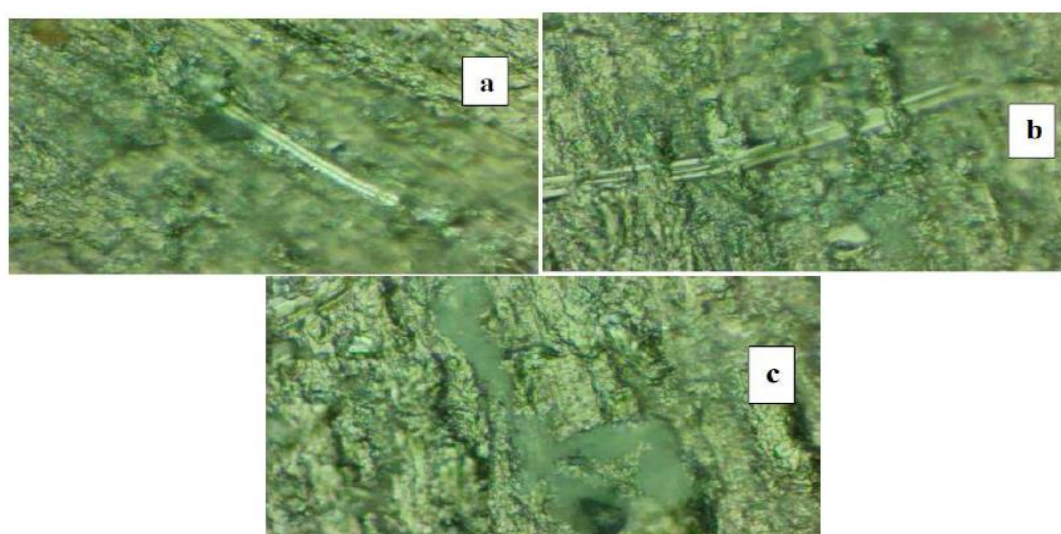
Après l'élaboration des alliages, nous avons analysé leur composition métallurgique afin de s'assurer des pourcentages utilisés pour chaque élément d'addition. Pour ce faire, nous avons utilisé l'analyseur portable *The Thermo Scientific Niton XL5* qui est le spectromètre de fluorescence des rayons X le plus nouveau et le plus rapide à donner des résultats précis et exacts sur la composition de n'importe quelle surface métallique. La composition chimique des alliages préparée est représentée par le **Tableau 157**:

**Tableau 17:** Composition chimique des alliages Al-0.2%Sn (1), Al-0.4%Sn (2) et Al-0.6%Sn (3)

Sn added (%)	Al (%)	Sn (%)	Cr (%)	P (%)	Ti (%)	Si (%)	Cu (%)	Pb (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)
0	99.500	-----	0.050	-----	-----	0.280	0.050	-----	0.030	0.020	0.070
0.2	99.680	0.200	-----	0.001	0.007	0.050	-----	0.030	-----	-----	0.025
0.4	99.550	0.400	0.016	-----	-----	-----	0.032	-----	-----	-----	-----
0.6	99.350	0.599	-----	0.004	0.0001	0.017	-----	-----	0.020	0.0015	-----

### b. Microscopie Optique :

La **figure 32** montre la visualisation par microscopie Optique des précipités alignés dans la précipitation discontinue qui caractérise le survieillissement. L'analyse effectuée dans les zones concernées par le survieillissement, montre que les précipités sont complètement entraînés de Sn. Or, les analyses des zones interlamellaires sont très appauvris en étain et sa concentration reste la même dans toute la matrice [7].

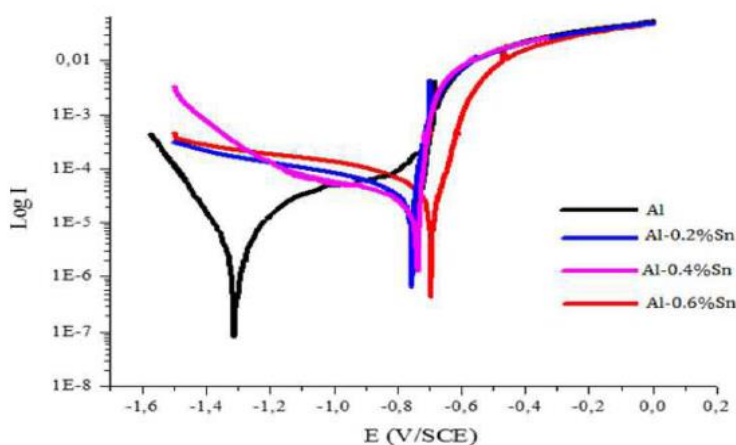


**Figure 32 :** Précipitation discontinue (survieillissement) des alliages Al-0.2%Sn (a), Al-0.4%Sn (b) et Al-0.6%Sn (c) bruts de coulée à 20°C après 1 mois de vieillissement.

### c. Polarisation potentiodynamique :

- Influence de la concentration du Sn sur la corrosion d'Al

La polarisation anodique et cathodique des alliages Al-Sn (avec différents teneurs de Sn) dans 3% NaCl sont représentés dans la **figure 33**. Le point d'intersection des lignes Tafel donne à la corrosion sa densité de courant ( $I_{corr}$ ). Les paramètres de la polarisation obtenue  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont représentés sur le **Tableau 18**. Après l'analyse des résultats de la polarisation potentiodynamique présentés dans la **figure 33** et le **Tableau 18**, on remarque, allant du potentiel le plus négatif à celui le plus positif, les courbes I-E ont commencé par une réduction intense de la densité du courant correspondant à la réaction de l'évolution d'hydrogène. Cette diminution est suivie par un pic de potentiel à -1320 mV/ECS qui est lié au potentiel dans lequel le métal de base (aluminium) subit une réaction d'oxydation. Après ce pic, le courant se stabilise en formant un palier nommé palier de passivation qui va de -1.2 V à -0.8 V et dans lequel, l'aluminium est protégé par une couche formée du produit de la corrosion qui est  $Al_2O_3$  qui recouvre la surface du métal en empêchant tout contact entre l'électrolyte et l'aluminium. Au-delà de -0.8 V, le courant remonte à nouveau signalant la dégradation de la couche de  $Al_2O_3$  et l'évolution de l'oxygène dans la solution. [8-11].



**Figure 33 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de Sn sur la corrosion d'Al et les paramètres de ces courbes dans 3 % NaCl à 25°C.

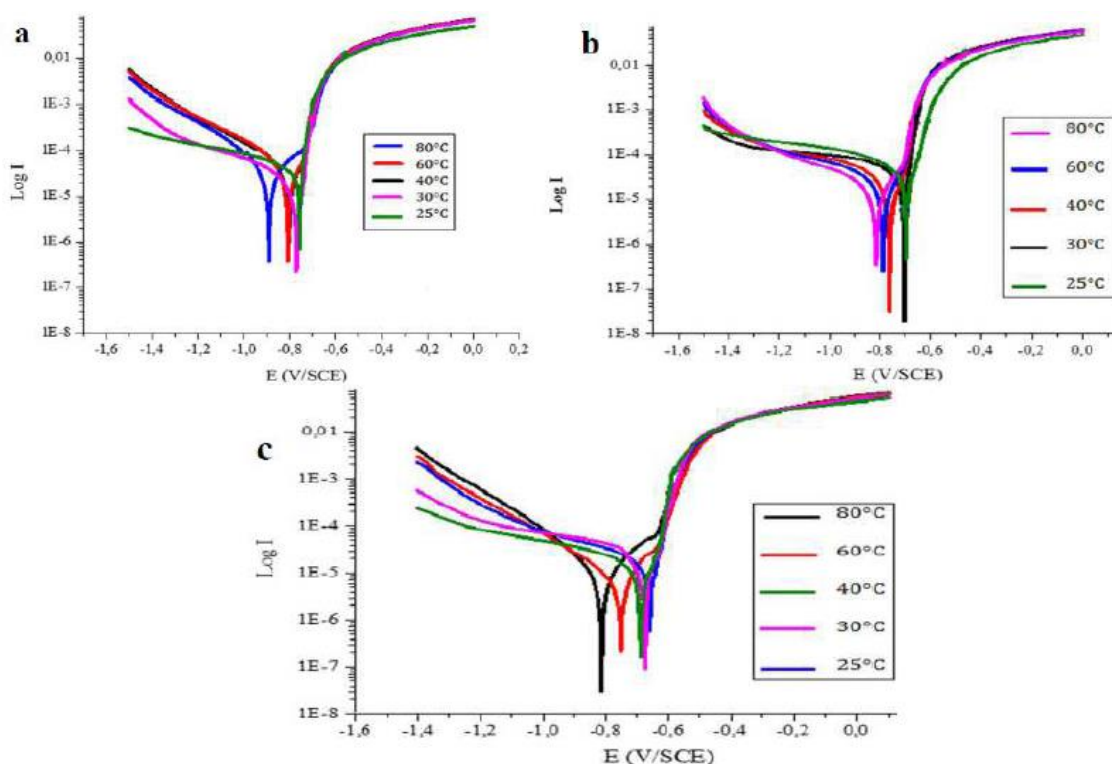
**Tableau 18 :** Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration de Sn sur la corrosion de l'Al dans 3% NaCl à 25°C

Alliage	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Pure Al	-1320	11.01
Al-0.2%Sn	-774	6.13
Al-0.4%Sn	-721	5.42
Al-0.6%Sn	-695	4.10

Les courbes de polarisation représentés sur la **figure 34** ainsi que les paramètres dans le **Tableau 18** montrent clairement que l'addition de l'étain a une grande influence sur la corrosion de l'aluminium dans 3% NaCl 0.6 M à 25°C. Selon les courbes de polarisation, on peut remarquer qu'après l'addition de Sn, Les courbes de la polarisation se dirigent vers un potentiel plus positif, ce qui est prouvé par les paramètres dans le **Tableau 18**. Puisque on peut voir que le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  est parti de -1320 mV/ECS pour Al pur à -695mV/ECS pour Al-0.6Sn. Ce changement s'explique par le fait que le métal a subît une protection contre la corrosion. Cette protection est également remarquée dans la diminution de la densité du courant de la corrosion,  $I_{corr}$  qui va de 11.01  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'aluminium pur à 4.10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour Al-0.6%Sn. Ce qui signifie que le taux de la corrosion de l'aluminium a diminué et par conséquent sa résistance à la corrosion augmente après l'ajout de Sn. [12].

- Influence de la température sur la corrosion des alliages Al-Sn

Au sein de la batterie, la température peut augmenter jusqu'atteindre 80°C et c'est pour cette raison qu'il nous s'avérait nécessaire d'étudier l'influence de la température sur la corrosion de nos alliages. La **Figure 34** représente les courbes de polarisation des alliages de l'aluminium pur et celle d'Al-Sn, et le **Tableau 19** représente les paramètres qui leur sont correspondants.



**Figure 34 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la température sur la corrosion des alliages Al-0.2%Sn (a), Al-0.4%Sn (b) et Al-0.6%Sn (c) dans 3% NaCl.

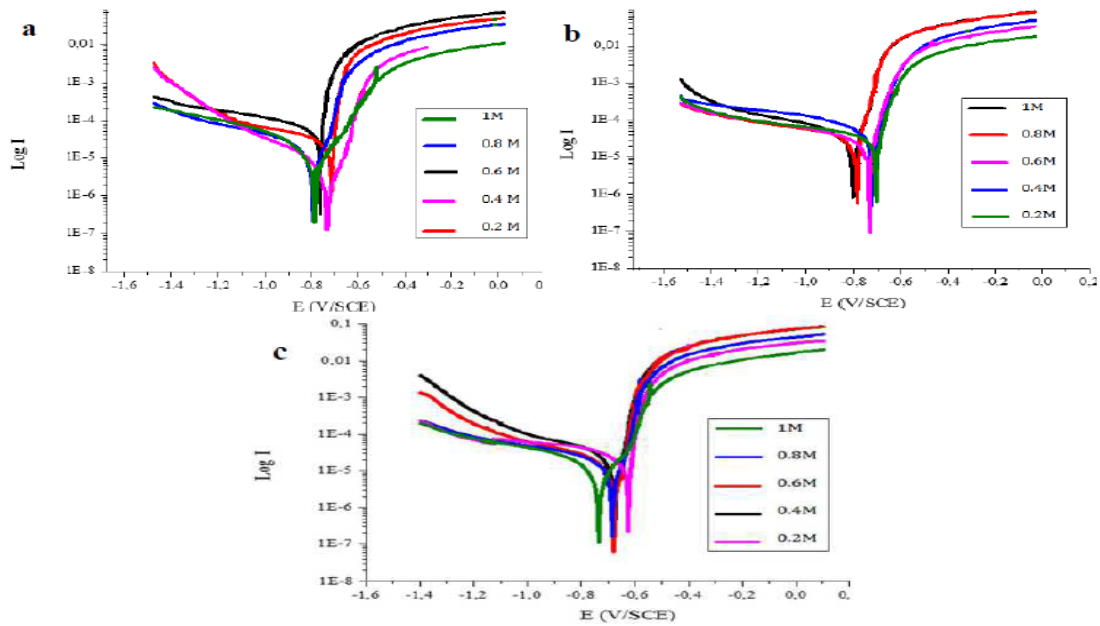
**Tableau 19 :** Paramètres de polarisation de l'effet de la température sur la corrosion des alliages Al-Sn dans 3% NaCl.

Alliage	Temperature (°C)	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	I <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )
<b>Al-0.2%Sn</b>	25	-774	6.13
	30	-779	6.21
	40	-799	6.37
	60	-801	6.40
	80	-894	6.71
<b>Al-0.4%Sn</b>	25	-721	5.42
	30	-721	5.43
	40	-734	5.57
	60	-736	5.61
	80	-740	5.77
<b>Al-0.6%Sn</b>	25	-695	4.10
	30	-697	4.13
	40	-698	4.13
	60	-776	4.21
	80	-804	4.47

Selon les résultats obtenus, on peut noter que l'augmentation de la température n'a pas eu une grande influence dans la résistance à la corrosion des alliages, Al-0.2%Sn, Al-0.4%Sn et Al-0.6%Sn. Le seul changement qui apparaît est dans le cas de l'alliage Al-0.6%Sn quand la température s'élève à 80°C, le potentiel de la corrosion diminue de -695 à -804 mV/ECS. Or, le courant de la corrosion n'a pas changé comme le potentiel. Et c'est pour cette raison qu'on peut conclure que la température n'influence pas assez la corrosion des alliages Al-Sn. [13-15].

- Influence de la concentration de la solution NaCl *sur la corrosion des Al-Sn alliages*

D'après les courbes de la **Figure 35** et le **Tableau. 20**, on remarque que l'augmentation de la concentration de NaCl influence légèrement la corrosion des alliages Al-Sn puisqu'on voit que le potentiel de corrosion dans tous les alliages se décale un peu vers la zone la plus négatif avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Ainsi que les courants de corrosion augmentent un peu avec l'augmentation de la concentration. Ceci peut être expliquée par le fait que NaCl conduit à l'oxydation de la surface d'aluminium et la formation de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donc logiquement, plus la concentration de NaCl est grande, plus les molécules réagissent avec Al<sup>3+</sup> et par conséquent, plus de molécules de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont formées.



**Figure 35 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration NaCl sur la corrosion des alliages Al-0.2%Sn (a), Al-0.4%Sn (b) et Al-0.6%Sn (c) dans NaCl 0.6 M

**Tableau 20 :** Paramètres de polarisation de l'effet de la concentration de NaCl sur la corrosion des alliages Al-Sn

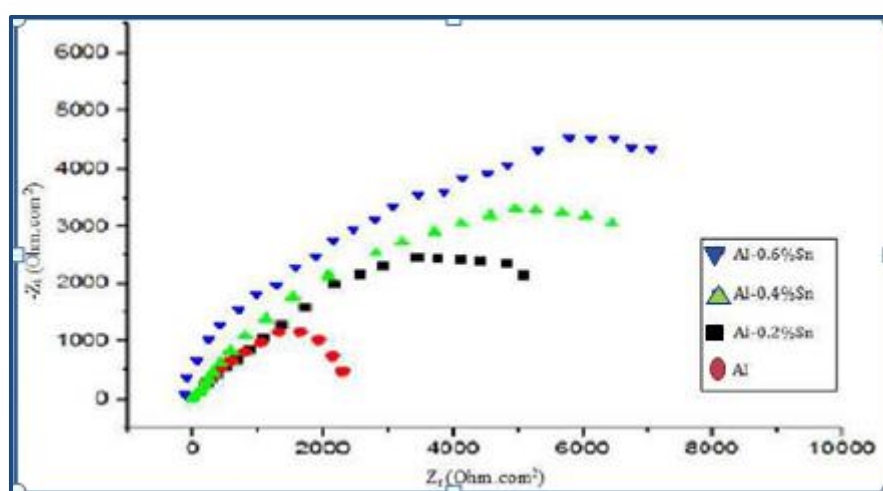
Alliage	Concentration of NaCl (mol/L)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
<b>Al-0.2%Sn</b>	0.2	-769	5.81
	0.4	-771	5.84
	0.6	-774	6.13
	0.8	-779	6.12
	1	-780	6.14
<b>Al-0.4%Sn</b>	0.2	-718	5.40
	0.4	-719	5.42
	0.6	-721	5.42
	0.8	-724	5.48
	1	-727	4.50
<b>Al-0.6%Sn</b>	0.2	-643	4.06
	0.4	-676	4.09
	0.6	-695	4.10
	0.8	-696	4.40
	1	-701	4.45



#### d. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

- *Influence de la concentration du Sn sur la corrosion de Al*

La SIE a été utilisé pour définir le mode d'action du composé étudié, et pour évaluer les propriétés dialectiques de la couche passive, elle aide également dans l'explication du processus électrochimique qui se développe tout au long de la couche passive. Pour cette raison, on a utilisé cette technique pour étudier les mécanismes de réaction durant la corrosion d'Al-Sn dans 0.6 M NaCl. **La figure 36** montre les parcelles Nyquist de l'aluminium pur et celle d'Al-Sn (avec des teneurs différentes de Sn) dans 3% de NaCl à 25°C. Les valeurs de la résistance du transfert de la charge  $R_t$ , et celles de la capacité de la couche double  $C_{dl}$  et  $E_{corr}$  sont listées sur le **Tableau 21**. Les valeurs de la résistance du transfert de la charge  $R_t$  ont été calculées en se basant sur la différence entre les valeurs d'impédance à des fréquences inférieures et supérieures. [16].



**Figure 36 :** Représentations Nyquist des diagrammes d'impédance de l'effet de la teneur en étain sur la corrosion de l'Al dans 3% NaCl à 25°C

**Tableau 21 :** Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance des alliages Al-Sn à différentes teneurs en Sn dans une solution de 3%NaCl

Alliage	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_d$ ( $\mu F/cm^2$ )
Al pure	$35.52.10^2$	19.76
Al-0.2%Sn	$37.91.10^2$	16.52
Al-0.4%Sn	$42.81.10^2$	14.30
Al-0.6%Sn	$43.16.10^2$	10.64

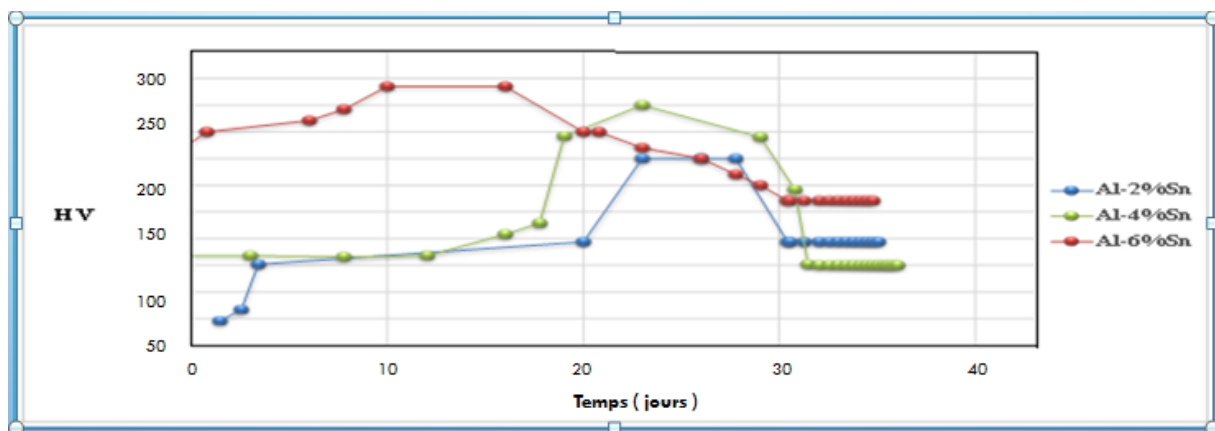
Les diagrammes d'impédance représentés sur la **figure 36** ont des formes de demi-cercles, signifiant que le mécanisme de la réaction principale sur l'interface métal/électrolyte est le transfert de charge. L'augmentation du diamètre des demi-cercles indique, qu'avec l'augmentation de la teneur de Sn, la protection de l'aluminium est augmentée. Donc, sa résistance à la corrosion est augmentée. Ceci est prouvé par les paramètres des diagrammes représentés dans le **Tableau 21**, la résistance de transfert de charge va de  $35.52.10^2$  ohm.cm<sup>2</sup>

pour Al pur à  $45.72.10^2 \text{ ohm.cm}^2$  pour Al-0.6%Sn, tandis que, la capacité de la double couche diminue de  $19.76 \mu\text{F/cm}^2$  à  $15.34 \mu\text{F/cm}^2$  indiquant qu'une couche protectrice est formée sur la surface du métal en empêchant une corrosion ultérieure par attaque de l'électrolyte. Cette couche ne peut être que celle de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est un produit de l'oxydation de l'aluminium. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la polarisation potentiodynamique.

## Influence de l'étain sur l'activation électrochimique de l'aluminium

### 1. Résultats et discussions :

#### a. Dureté :



**Figure 37 :** Evolution de la dureté en fonction du temps à température ambiante des alliages de fonte Al-Sn immergés dans l'eau.

La **figure 37** montre l'évolution de la dureté en fonction du temps. À  $20^\circ \text{C}$ , l'alliage Al-2%Sn de fonte durci sursaturé présente une dureté de 279HV, soit le double de celle l'aluminium pur. Cela indique que l'alliage a été déjà partiellement transformé lors du refroidissement. À la température ambiante, la dureté atteint son maximum au bout d'un jour (288 HV), puis diminue légèrement et se stabilise pour atteindre 290HV après 5 jours. Selon les courbes de dureté obtenues, il est à constater que les alliages avec la teneur la plus élevée en Sn (4% et 6%) sont plus durs que Al-2% Sn. Nous pouvons conclure que l'addition d'étain augmente la dureté de l'aluminium, lui conférant plus de résistance aux chocs mécaniques. Ces courbes montrent que, lorsque la concentration en étain augmente, le processus de vieillissement semble être plus retardé. De plus, la teneur élevée en étain (6%) entraîne une légère augmentation de la dureté, probablement due à la solution solide d'Al-Sn. [17].

#### b. Composition chimique :

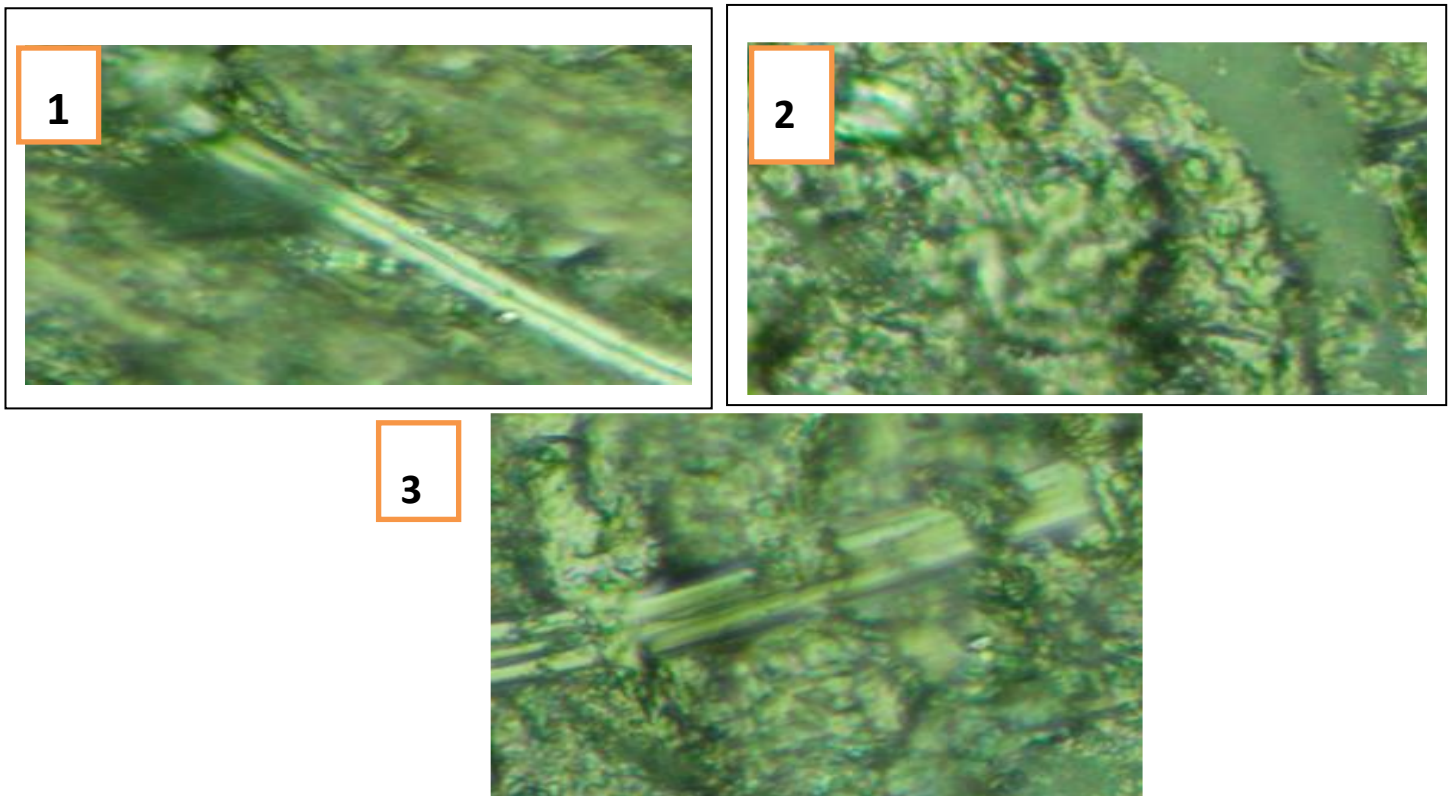
Avant d'élaborer les alliages Al-Sn, en fort teneur de Sn nous avons analysé la composition chimique de l'Al pur, après l'élaboration des alliages, nous avons analysé la composition chimique des alliages pour connaître la composition chimique exacte de chaque élément y compris les impuretés. Pour cela, nous avons utilisé le Thermo Scientific Niton

XL5 qui est un spectromètre de fluorescence X. C'est le plus récent et le plus rapide des analyseurs sur le marché aujourd'hui, il donne des résultats rapides et précis. La composition chimique des alliages préparés est représentée par le **Tableau 22**. Il s'agit d'une analyse ponctuelle, par conséquent, les mesures ont été effectuées à un point de chaque alliage.

**Tableau 22:** Composition chimique des alliages Al-2%Sn (1), Al-4%Sn (2) et Al-6%Sn (3)

Alliage	Al (%)	Sn (%)	Pb(%)	Mg(%)	Cu(%)	Cr (%)	Zn (%)	P(%)
1	97.420	2.0	0.15	0.10	0.03	0.09	0.20	-----
2	95.220	4.0	0.20	0.30	0.10	0.15	0.02	0.001
3	93.140	6.0	0.15	0.25	0.20	0.02	0.23	-----

### C. Microscopie optique :

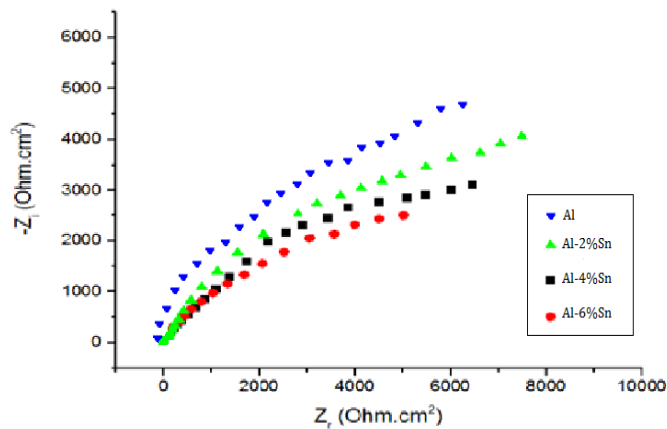


**Figure 38 :** Précipitation discontinue des alliages coulés Al-2% Sn (1), Al-4% Sn (2) et Al-6% Sn (3) à 20 ° C après 20 jours de vieillissement

La **figure 38** souligne la visualisation par microscopie optique des précipités alignés dans la précipitation discontinue caractérisant le vieillissement. L'analyse effectuée dans les zones concernées par le vieillissement montre que les précipités sont complètement entraînés en Sn. Cependant, l'analyse des zones interlamellaires est très réduite en étain et sa concentration reste la même dans toute la matrice. [18].

## d. Techniques électrochimiques :

- Spectroscopie d'impédance électrochimique



**Figure 39 :** Diagrammes de Nyquist des alliages Al-Sn avec différentes concentrations d'étain dans 3% NaCl

**Tableau 23 :** Paramètres dialectiques caractérisant le diagramme d'impédance des effets de l'ajout de Sn sur la corrosion de Al dans 3% NaCl à 25°C

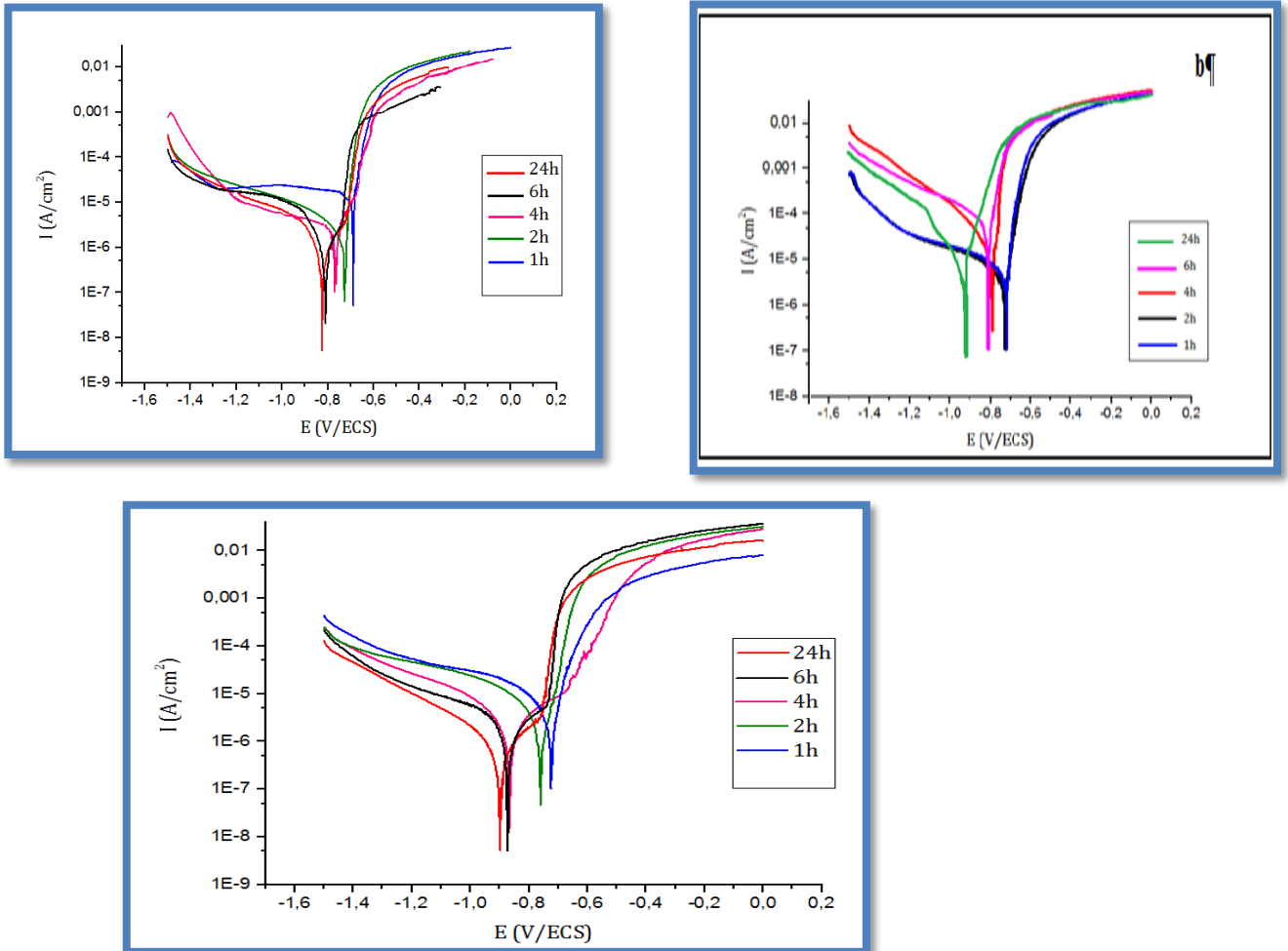
Alliage	Rt (ohm.cm <sup>2</sup> )	Cd (μF/cm <sup>2</sup> )
Al pure	35.52.10 <sup>2</sup>	19.76
Al-2%Sn	32.24.10 <sup>2</sup>	24.68
Al-4%Sn	28.81.10 <sup>2</sup>	63.11
Al-6%Sn	11.45.10 <sup>2</sup>	104.93

Les courbes de Nyquist illustrées dans la **figure 39** se présentent sous la forme d'un demi-cercle unique, ce qui indique que le transfert de charge est le mécanisme principal de réaction à l'interface des alliages Al-Sn. Les paramètres représentés dans le **Tableau 23** montrent que l'augmentation en Sn mène à la diminution en Rt (32.24.10<sup>2</sup> ohm.cm<sup>2</sup> pour Al-2%Sn à 11.45. 10<sup>2</sup>ohm.cm<sup>2</sup> pour Al-6%Sn) et une augmentation en Cdl (24.68 μF/cm<sup>2</sup> pour Al-2%Sn à 104.93 μF/cm<sup>2</sup> pour Al-6%Sn). Ce qui signifie que la résistance de la couche qui couvre l'aluminium est plus élevée que celle l'aluminium pur, qui est plus fragile, et la capacité de double couche de métal augmente avec l'augmentation de Sn. On observe facilement que l'augmentation de Sn mène à l'activation électrochimique de l'aluminium. Ce qui indique que la couche oxydée Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui a été formée spontanément sur la surface de l'aluminium en contact avec l'air, est dégradée avec l'ajout de Sn. L'étain infiltre la couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et modifie sa structure cristalline, menant à sa dégradation et la réactivation de l'aluminium, qui rend Al électrochimiquement active et susceptible d'être utilisée tant qu'une anode pour des systèmes de protection cathodiques. [19]

- Polarisation potentiodynamique

– Influence du temps d'exposition

Les diagrammes de polarisation anodique et cathodique des alliages Al-Sn (avec différentes teneurs en Sn) dans 3% NaCl sont représentés dans la **figure 40**. Le point d'intersection des lignes de Tafel représente la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ). Les paramètres de polarisation obtenus ( $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) sont affichés dans le **tableau 24**.



**Figure 40** : Courbes de polarisation de l'effet du temps d'immersion sur l'Al pur (a); Al-2% Sn (b); Al-4% Sn (c); Al-6% Sn (d) dans 3% NaCl

**Tableau 24 :** Paramètres des courbes de polarisation i-e des alliages purs d'Al , Al-2% Sn, Al-4% Sn et Al-6% Sn dans 3% de NaCl

Alliage	Temps d'immersion	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $\mu A/cm^2$ )
Al pur	1h	-701	0.61	7.8
	2h	-728	0.80	5.4
	4h	-758	1.04	3.2
	6h	-768	1.45	2.9
	24h	-812	1.70	2.1
Al-2%Sn	1h	-710	1.87	5.2
	2h	-723	2.03	6.0
	4h	-793	2.79	4.7
	6h	-801	3.51	3.1
	24h	-854	8.53	2.5
Al-4%Sn	1h	-711	2.11	5.4
	2h	-770	3.08	8.3
	4h	-877	3.12	4.5
	6h	-875	7.55	2.1
	24h	-901	9.22	1.2
Al-6%Sn	1h	-1225	13.08	7.26
	2h	-1280	22.67	5.33
	4h	-1272	45.44	4.22
	6h	-1272	98.12	3.12
	24h	-1310	127.20	1.16

Après avoir analysé les courbes de polarisation représentées dans la **Figure 40** ainsi que les paramètres de polarisation du **Tableau 24**, nous constatons clairement que le temps d'immersion agit de manière similaire pour tous les alliages: plus l'électrode est immergée dans une solution à 3% de NaCl, plus le potentiel de la corrosion ( $E_{corr}$ ) est décalée vers les potentiels cathodiques (de -701 mV/ ECS à -812 mV/ ECS pour Al-2% Sn, par exemple) et plus la densité de corrosion actuelle ( $I_{corr}$ ) augmente (jusqu'à 127,20  $\mu A/cm^2$  pour Al -6% Sn), signifie que le temps d'immersion agit sur les alliages en augmentant leur corrosion.

En outre l'ajout d'étain déplace le potentiel de corrosion vers des potentiels plus électro-négatifs (de -701 mV/ECS pour Al pur à -1225 mV/ECS pour Al-6% Sn). Il augmente également la densité de courant de corrosion (de 0,61  $\mu A/cm^2$  pour de l'aluminium pur jusqu'à 13,08  $\mu A/cm^2$  pour Al-6% Sn), ce qui indique que l'addition d'étain conduit à de l'aluminium actif électrochimique. Ces résultats sont totalement en accord avec ceux de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

## Conclusion :

Les résultats de la section du travail, portant sur l'influence de l'étain sur l'activation électrochimique de l'aluminium, peuvent être résumés en ce qui suit :

- Dans ce travail, nous avons testé différents alliages à base d'aluminium (Al-2% Sn, Al-4% Sn et Al-6% Sn) dans une solution en 3% NaCl, dans le but d'être utilisés comme anodes pour la protection cathodique. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes électrochimiques utilisées, à savoir la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le mécanisme de réaction à l'interface électrode / électrolyte.
- Les études effectuées sur les alliages Al-Sn démontrent que l'ajout de Sn à l'aluminium a conduit à la multiplication des alliages actifs. Cette activité est indiquée par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et également par une passivité réduite de l'aluminium.
- Le temps d'immersion des alliages et l'addition d'étain favorisent la réaction entre Al et NaCl et augmentent donc la corrosion du métal.
- L'ajout d'étain dans l'aluminium a non seulement eu un effet positif sur l'activation de l'aluminium, mais également sur sa structure cristalline qui est devenu beaucoup plus dure et plus résistante aux chocs mécaniques.

Les résultats de la section du travail pourtant sur l'influence de l'étain sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl peuvent être résumés en ce qui suit :

- La spectroscopie d'impédance électrochimique a montré que l'addition de Sn en teneurs ne dépassant pas 0.6% réduit le taux de corrosion de l'Al dans 3% NaCl
- La polarisation potentiodynamique nous a confirmé que l'ajout de Sn réduit, d'une manière remarquable, l'effet de la température sur la corrosion de l'Al, donc nos alliages seront résistants à la chaleur au sein de la batterie même si la température augmente à 80°C ;
- Les techniques métallurgiques montrent bien que l'ajout de Sn conduit à obtenir des alliages beaucoup plus durs que l'Al pur et plus résistants aux stress mécaniques puisque les atomes de l'étain changent et renforcent la microstructure de l'aluminium ;
- Les alliages Al-0.2%Sn, Al-0.4%Sn et Al-0.6%Sn peuvent être utilisés comme anodes dans la batterie Al-NaCl ; ils peuvent facilement remplacer les grilles de l'Al pur et mènent à l'obtention d'une batterie avec des grilles plus dures et plus résistantes à la corrosion électrochimique.

## Références :

---

- [1 ]A.Guinier, Solid.State Phys., 9, p.293, (1959). 139. 2.G.D.Preston, Roc.Roy.Soc., A.167, P.526, (1938).
- [3 ] .W.Gerlah, Z.Metallkde., 40, p.281, (1949).
- [4 ]J.Higgins, R.B.Nicholson and P.Wilkes, Acata Met., 22, p.201, (1974).
- [5 ]A.Pawlowski, and W.Truszkowski, Acta.Met., 30, p.37-50, (1982).
- [6 ]R.Zieba and A.Pawlowski, Mater.Sci.Eng. A.108, p.9-17, (1990).
- [7 ]S.E.Bauman, J.Michael and D.B.Williams, Acta Met., 29, p.1343-1355, (1981).
- [8 ]W.Lacom and C.V.Zahra, Scripta Met., 18, p.721, (1975).
- [9 ]R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).
- [10 ]Schumann, Metallographie, VEB Deutscher Verlag, (1974).
- [11 ]J.Gjønnes and T.Östme, Z.Meatlkkde., 31, p.604, (1970).
- [12 ]W.Gust, B.Predel and K.Diekstall, Z.Metalkde., 69, p.75, (1978).
- [13].P.Zieba and W.Gust, Int.Mater.Rev, 54, p.43, (1998).
- [14].D.Bradai and all, Mater.Sci.Eng., 34,p.5431, (1999). 152. 15.M.S.Sulonen, Acta Metal, Vol.8, p. 1924-1929, (1960).
- [15]. K.N.Tu and D.Turnbull, Metallurgical Transaction, Vol.2, p.2511-2515, (1971). 154.T.H.Chuang, 17.W.Gust and
- [16].R.A.Fournelle , Eng. And Sci. of Mat., Universidad. Federal, Florianapolis Santa Catarina, p.7, (1986).
- [17] BRADAI, D., ZIEBA, P., BISCHOFF, E., et al. A new mode of the discontinuous dissolution reaction in Mg-10 wt.% Al alloy. Materials chemistry and physics, 2001, vol. 72, no 3, p. 401-404.
- [18].A.Dauger, E.K.Boudili and M.Roth, Scripta Met., 24, p.1119, (1976). 158. A.Pawlowski, Arch.of.Met., Vol.34, p.124-130, (1989).
- [19]. W.Gust, U.Leiniger and B.Prebel, Z.Metallkde. 87, p.1542, (1981). 160. C. Zener, Trans.Aime., 167, p.550, (1946).



## Partie B : Influence de Magnésium sur l'aluminium sur les batteries Al-NaCl :

### Introduction :

Avant d'élaborer les alliages Al-Mg, nous avons analysé la composition chimique de l'Al pur, après l'élaboration des alliages, nous avons analysé la composition chimique des alliages pour connaître la composition chimique exacte de chaque élément y compris les impuretés. Pour cela, nous avons utilisé le Thermo Scientific Niton XL5 qui est un spectromètre de fluorescence X. C'est le plus récent et le plus rapide des analyseurs sur le marché, il donne des résultats rapides et précis. La composition chimique des alliages préparés est représentée par le **Tableau 25**. Il s'agit d'une analyse ponctuelle, par conséquent, les mesures ont été effectuées à un point de chaque alliage [1-4].

**Tableau 25:** Composition chimique des alliages Al-0.2%Mg (1), Al-0.4%Mg (2) et Al-0.6%Mg(3)

Alloy	Al (%)	Mg (%)	Cu (%)	Si (%)	P (%)	Cr (%)	Pb (%)	Zn (%)
1	99.789	0.20	0.15	0.002	-----	0.01	-----	0.01
2	99.577	0.40	-----	-----	-----	-----	0.01	0.001
3	99.028	0.61	0.002	0.01	0.001	-----	-----	-----

### 1. Microscopie optique :

Les propriétés physiques des solutions solides trempées d'alliages d'aluminium évoluent à partir de la température ambiante. Les mécanismes de durcissement sont des transformations continues / discontinues. Cette température correspond à 0,5 TF (température de fusion de l'alliage). Nous savons que de 0,4 à 0,5 Tf, les éléments de l'alliage peuvent diffuser. Dans le cas où la cinétique de la transformation discontinue est rapide à température ambiante, nous utilisons la technique originale développée par Hilger [5].

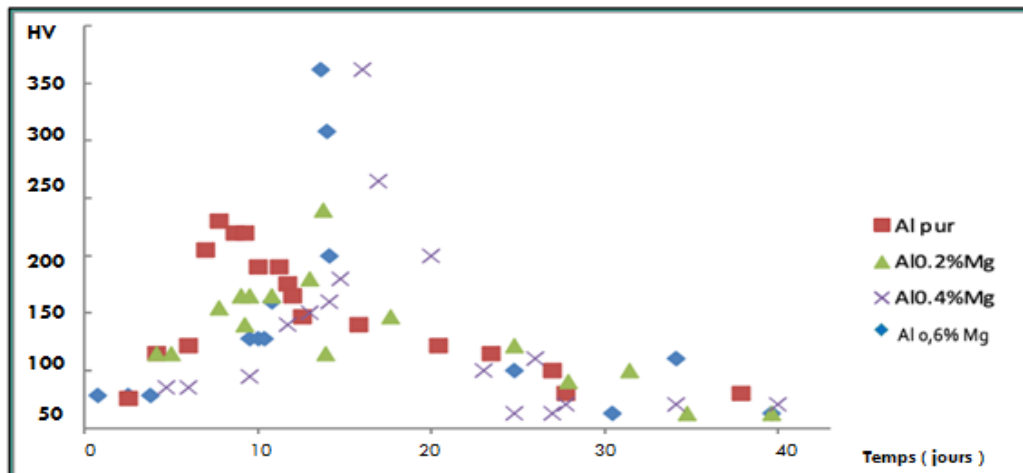
### 2. Techniques électrochimiques :

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule de 3 électrodes composée d'une électrode en calomel saturé (référence), d'une électrode en platine (Auxiliaire) et d'une électrode en Al-Mg (électrode de travail). Avant chaque essai, l'alliage est laissé sous courant ouvert pendant 5 minutes pour atteindre un état stable. Pour cette étude, nous avons utilisé 2 types de techniques électrochimiques: la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La polarisation potentiodynamique a été réalisée en balayant le potentiel à une vitesse de 5 mV / s de - 1500 à 0 mV. Nous avons obtenu les différents paramètres cinétiques tels que la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et les pentes de Tafel (anodique  $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ). La densité du courant de corrosion a été mesurée par extrapolation des lignes droites de Tafel. Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées en utilisant une marge de fréquence allant de 30 MHz à 50 kHz au potentiel de corrosion. Pour l'analyse, nous avons utilisé l'appareil modèle 10 VoltaLab

(PGZ100) connecté à un ordinateur HP avec le logiciel VoltaMaster 4 et OriginLab pour l'acquisition des données [6].

## Résultats et discussions :

### 1. Evolution de la dureté :



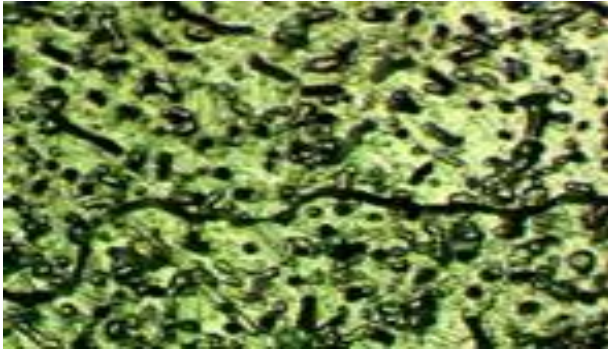
**Figure 41:** Evolution de la dureté en fonction du temps à température ambiante des alliages coulés Al-Mg immergés dans l'eau

La Figure 41 montre l'évolution de la dureté des alliages coulés durcis sursaturés en Al-0,2% Mg, Al-0,4% Mg et Al-0,6% Mg à 25 ° C. après analyse des courbes de dureté, nous constatons que la valeur initiale de la dureté (284HV) est très élevée par rapport à celle de l'élément de base qu'est l'aluminium pur (77 HV). La dureté est plus élevée en raison des transformations qui ont lieu lors de la solidification de l'alliage. Pour les 3 alliages à 20 ° C, l'infraction de dureté maximale est d'environ 380 HV, à la fin du premier jour nous notons une légère baisse. Après 15 jours, la dureté devient stable à 360 HV.

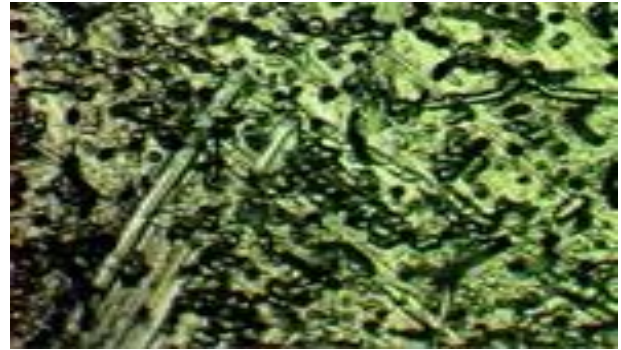
Pour l'Al-0,6% Mg, la figure indique une augmentation de la dureté en fonction du temps. a température ambiante, la valeur de dureté maximale est obtenue au bout du premier jour (365 HV), puis elle diminue légèrement pour atteindre 380 HV au bout de 10 jours. Par conséquent, les mesures de dureté de ces alliages nous montrent qu'ils sont supérieurs à ceux d'Al-0,2% Mg, ce qui signifie qu'en augmentant la concentration de Mg, nous obtenons un alliage avec une dureté plus élevée et plus capable de résister aux chocs mécaniques [7-8].

## 2. Microscopie optique :

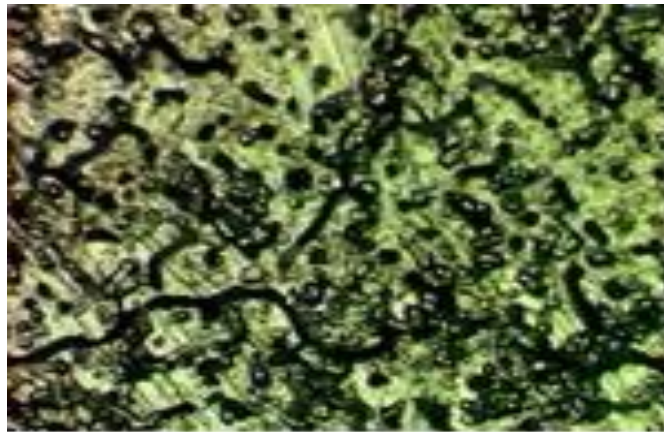
(1)



(2)



(3)



**Figure 42 :** Précipitation discontinue (vieillessement excessif) des alliages coulés Al-0,2% Mg (1), Al-0,4% Mg (2) et AL-0,6% Mg (3) à 20 ° C après 1 mois de vieillissement

La **Figure 42** montre la visualisation par microscopie optique des précipités alignés dans la précipitation discontinue caractérisant le vieillissement. L'analyse réalisée dans les régions concernées par le vieillissement, montre que les précipités sont parfaitement formés au Mg. Cependant, les analyses des zones inter lamellaires sont très appauvries en magnésium et sa concentration reste la même dans toute la matrice.

### 3. Polarisation potentiodynamique :

#### a. Effet de la teneur en Mg sur la corrosion en Al

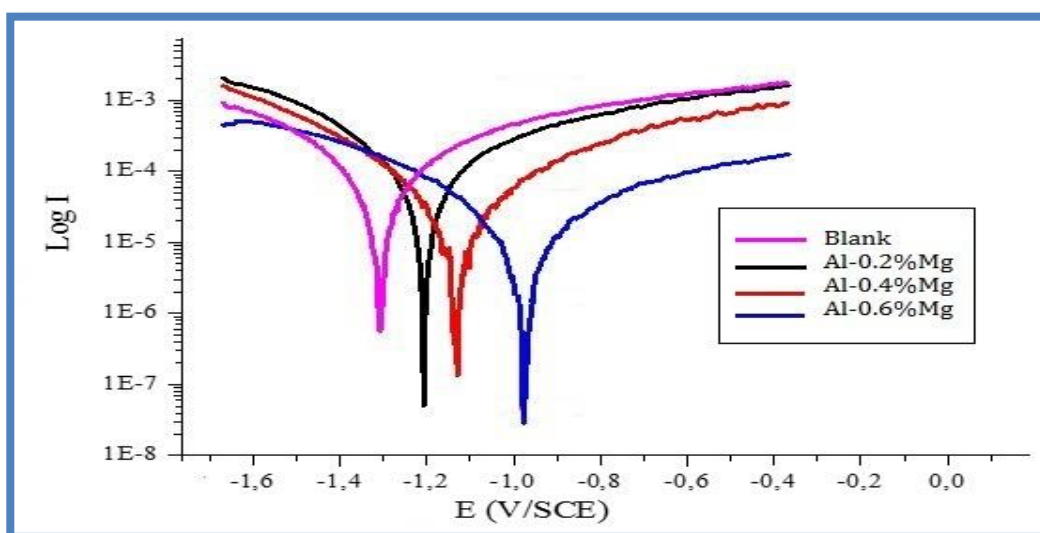


Figure 43 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration de Mg sur la corrosion d'Al dans 3%NaCl à 25 ° C

Tableau 26 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'effet de la concentration de Mg sur la corrosion d'Al dans 3%NaCl à 25 ° C

Alliage	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Al pur	-1320	11.01
Al-0.2%Mg	-1220	7.12
Al-0.4%Mg	-1151	4.61
Al-0.6%Mg	-989	3.09

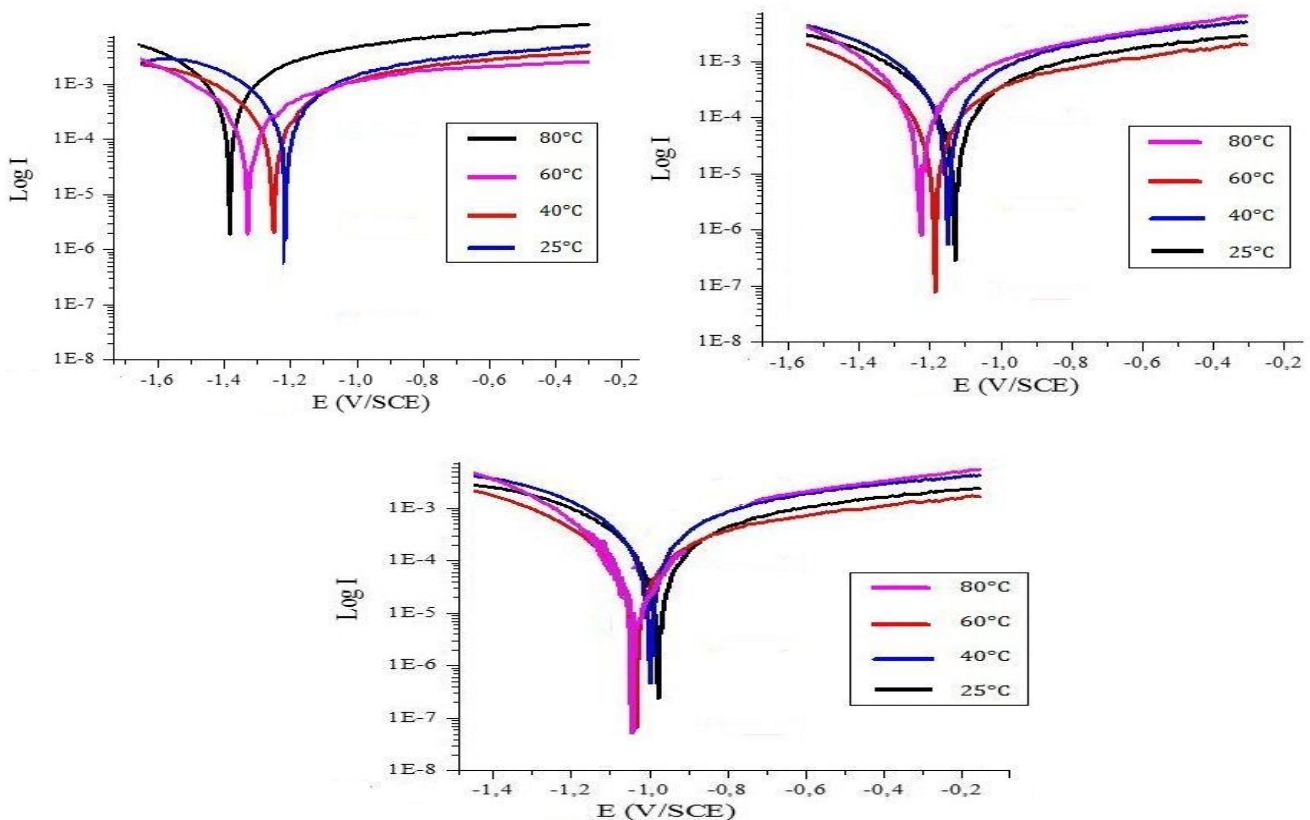
Les diagrammes de polarisation anodique et cathodique des alliages Al-Mg (avec différents contenus de Mg) dans 3% NaCl sont représentés sur la **figure 43**. Le point d'intersection des lignes Tafel donne la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ). Les paramètres de polarisation obtenus  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont représentés dans le **Tableau 26**.

Après analyse des résultats de la polarisation potentiodynamique représentée par la **figure 43** et **Tableau 26**, on remarque que, allant du potentiel le plus négatif à des potentiels plus positifs, on peut voir que les courbes I-E commencent par une diminution intense de la densité de courant correspondant à la réaction de dégagement d'hydrogène. Cette diminution est suivie d'un pic de potentiel à -1320 mV / ECS qui est lié au potentiel où l'aluminium subit une réaction d'oxydation. Après ce pic, le courant se stabilise en formant un palier correspondant au processus de passivation qui passe de -1,2 V à -0,8 V et dans lequel l'aluminium est protégé par un film formé du produit de la corrosion qui est  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui recouvre la surface du métal, empêchant tout contact entre l'électrolyte et l'aluminium. Au-delà de -0,8 V, la densité de courant augmente à nouveau indiquant

la dégradation du film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et que la réaction de dégagement d'oxygène se déroule dans la solution. [9].

Les courbes de polarisation représentées sur la **figure 43** ainsi que les paramètres du Tableau 26 montrent clairement que l'addition de magnésium a une influence prononcée sur la corrosion de l'aluminium dans 3% NaCl à 25 ° C. Selon les courbes de polarisation et les paramètres associés, on peut clairement constater que l'ajout de Mg a une influence prononcée sur la corrosion de l'aluminium dans 3% NaCl à 25 ° C. Les courbes de polarisation sont déplacées vers un potentiel plus positif, ce qui est prouvé par les paramètres de polarisation car on peut voir que le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  est passé de -1320 mV / ECS pour Al pur à -989 mV / ECS pour Al-0,6% Mg. Ce décalage signifie que le métal subit une protection contre la corrosion, cette protection se traduit également par la diminution de la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  qui passe de 11,01  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$  pour Al pur à 3,09  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$  pour Al-0,6% Mg. Cela signifie que le taux de corrosion de l'aluminium diminue et donc, sa résistance à la corrosion augmente après l'ajout de Mg.

### b.Effet de la température en Mg sur la corrosion en Al :



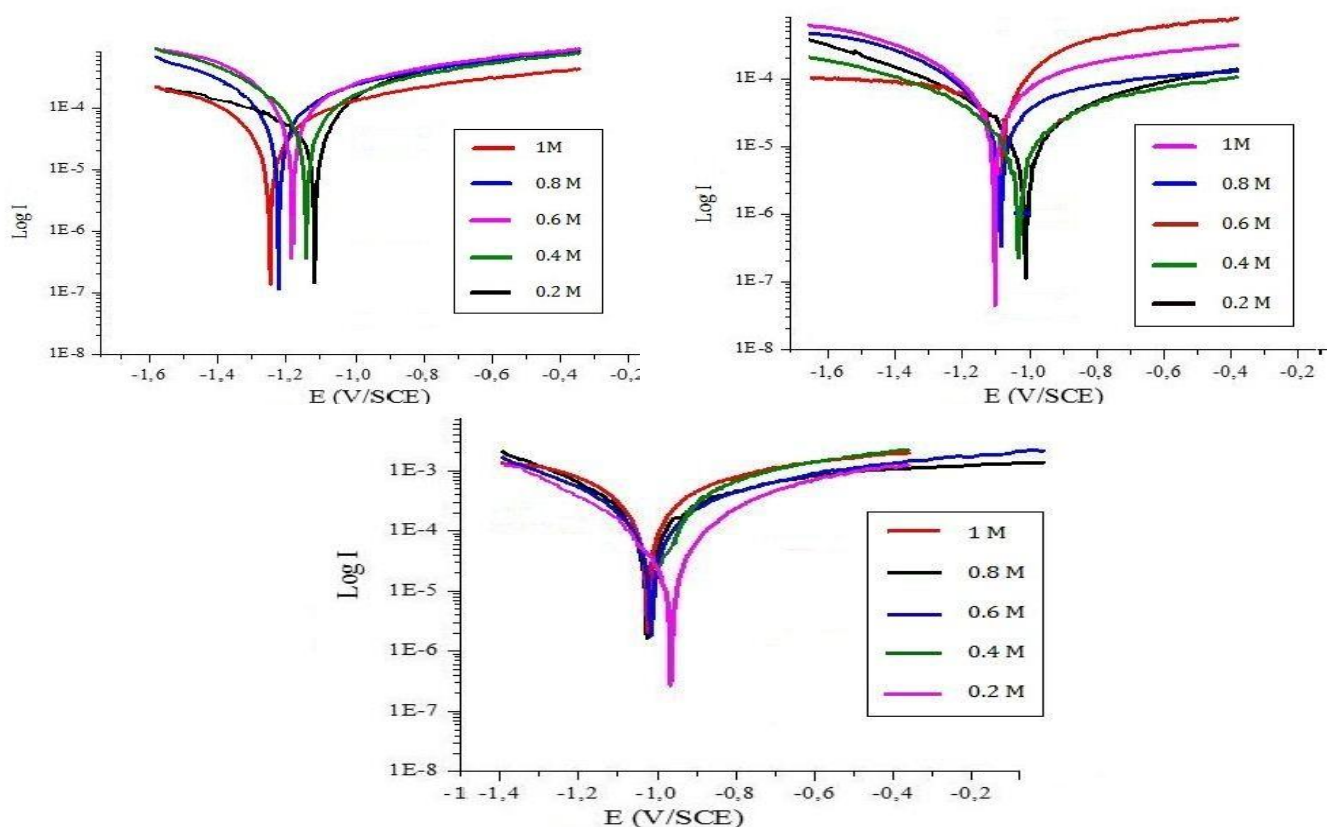
**Figure 44 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'effet de la température sur les alliages Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) dans 3% NaCl

**Tableau 27** : Paramètres de polarisation de l'effet de la température sur les alliages Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) dans 3%NaCl

Alliages	Température (°C)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Al-0.2%Mg	25	-1220	7.12
	40	-1303	7.61
	60	-1412	7.90
	80	-1453	8.02
Al-0.4%Mg	25	-1151	4.61
	40	-1432	4.69
	60	-1435	4.71
	80	-1480	4.73
Al-0.6%Mg	25	-989	3.09
	40	-1387	3.11
	60	-1390	3.13
	80	-1392	3.14

Au sein de la batterie, la température peut monter jusqu'à 80 ° C et c'est pour cette raison que nous avons jugé nécessaire d'étudier l'influence de la température sur la corrosion de nos alliages. La **Figure 44** représente les courbes de polarisation potentiodynamique de Pure Al et des alliages Al-Mg et le **Tableau 27** représente leurs paramètres correspondants. D'après les résultats obtenus, on peut noter que l'augmentation de température n'a pas eu d'influence très significative sur la résistance à la corrosion des alliages Al-0,2% Mg, Al-0,4% Mg et Al-0,6% Mg. En effet, l'ajout de magnésium réduit l'influence de la température sur la corrosion de l'aluminium, on remarque clairement que dans le cas d'Al-0,2% Mg, le courant de corrosion passe de 7,12 à 8,02  $\mu A / cm^2$  quant à lui, dans le cas d'Al-0,6 % Mg, le courant de corrosion n'augmente pas de manière aussi importante que les alliages précédents il ne passe que de 3,09 à 3,14  $\mu A / cm^2$ . [10].

**c.Effet de la concentration de NaCl sur la corrosion des alliages Al-Mg.**



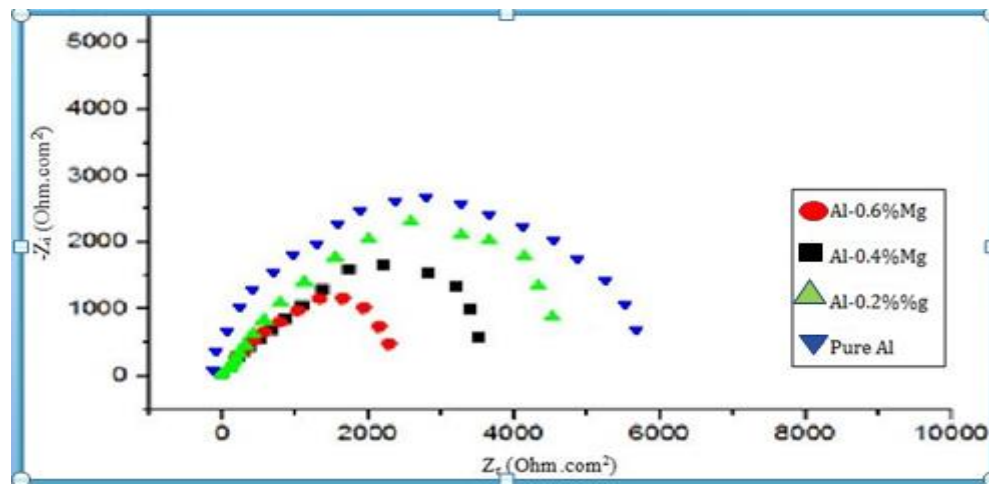
**Figure 45 :** Courbes de polarisation de l'effet de la concentration de NaCl sur la corrosion d'Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) à 25 ° C

**Tableau 28 :** Paramètres de polarisation de l'effet de la concentration de NaCl sur la corrosion d'Al-0,2% Mg (a), Al-0,4% Mg (b) et Al-0,6% Mg (c) à 25 ° C

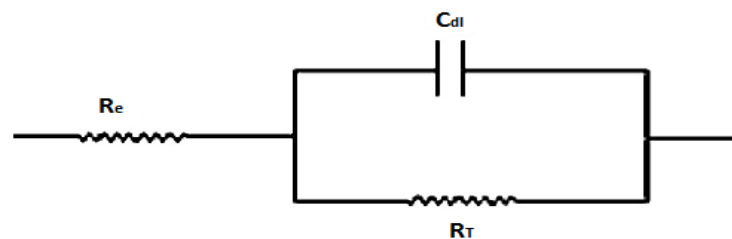
Alliages	Concentration de NaCl (mol/l)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Al-0.2%Mg	0.2	-1160	6.12
	0.4	-1174	6.84
	0.6	-1220	7.12
	0.8	-1228	7.15
	1	-1230	7.20
Al-0.4%Mg	0.2	-1002	4.01
	0.4	-1080	4.42
	0.6	-1151	4.61
	0.8	-1151	4.68
	1	-1152	4.70
Al-0.6%Mg	0.2	-987	3.06
	0.4	-988	3.06
	0.6	-989	3.09
	0.8	-1023	3.13
	1	-1120	3.17

Selon les courbes de polarisation et leurs paramètres représentés respectivement par la **Figure 45** et le **Tableau 28**, nous notons que l'augmentation de la concentration en NaCl influence légèrement la corrosion des alliages Al-Mg car on peut clairement voir que le potentiel de corrosion dans tous les alliages se déplace un peu vers des zones plus négatives avec l'augmentation de la concentration en NaCl. Ainsi que la densité du courant de corrosion augmente un peu avec l'augmentation de la concentration. Cela peut s'expliquer par le fait que NaCl a conduit à l'oxydation de la surface de l'aluminium et à la formation d'alumine  $Al_2O_3$ , logiquement, plus les concentrations de NaCl sont élevées, plus les molécules réagissent avec  $Al^{2+}$  et donc, plus de molécules d' $Al_2O_3$  sont formé. [11].

#### d.Impédance spectroscopie électrochimique (EIS) :



**Figure 46 a :** Représentations de nyquist de l'impédance de l'effet de concentration de Mg sur la corrosion des alliages Al-Mg dans 3% NaCl à 25 ° c



**Figure 46 b :** Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion



**Tableau 29** : Paramètres diélectriques caractérisant les diagrammes d'impédance de l'effet de concentration de Mg sur la corrosion des alliages Al-Mg dans 3% NaCl à 25 ° C

Alloy	Rt (ohm.Cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )
Pure Al	35.52.10 <sup>2</sup>	19.76
Al-0.2%Mg	38.16.10 <sup>2</sup>	18.39
Al-0.4%Mg	43.98.10 <sup>2</sup>	15.95
Al-0.6%Mg	45.72.10 <sup>2</sup>	15.34

L'EIS a été utilisé pour déterminer le mode d'action du composé étudié et pour évaluer les propriétés diélectriques de la couche passive; il permet également d'expliquer le processus électrochimique qui se développe à travers la couche passive. Ainsi, nous avons utilisé cette technique pour étudier les mécanismes de réaction lors de la corrosion d'Al-Mg dans 3% NaCl. La **Figure 46 a et Figure 46 b** montre les tracés de Nyquist pour l'aluminium pur et pour Al-Mg (avec différents contenus de Mg) dans 3%NaCl à 25 ° C. Les valeurs de la résistance de transfert de charge Rt et celles de la capacité de la double couche Cdl chez Ecorr sont listées dans le **Tableau 29**. Les valeurs de résistance au transfert de charge Rt ont été calculées sur la base de la différence entre les valeurs d'impédance aux fréquences inférieures et supérieures. Les diagrammes d'impédance représentés par la **figure 46** sont sous la forme de demi-cercles, ce qui signifie que le principal mécanisme de réaction sur l'interface métal / électrolyte est le transfert de charge.

L'augmentation du diamètre des demi-cercles indique qu'avec l'augmentation de la teneur en Mg, la protection de l'aluminium est augmentée, donc sa résistance à la corrosion est augmentée. Ceci est prouvé par les paramètres des diagrammes qui représentent la résistance au transfert de charge passe de 35,52.10<sup>2</sup>ohm.cm<sup>2</sup> pour Al pur à 45,72.10<sup>2</sup> ohm.cm<sup>2</sup> pour Al-0,6% Mg, tandis que la capacité de la double couche diminue de 19,76 μF / cm<sup>2</sup> à 15,34 μF / cm<sup>2</sup> indiquant qu'un protecteur la couche est formée sur la surface du métal. Cette couche empêche toute corrosion supplémentaire par attaque de l'électrolyte. Cette couche peut être celle formée d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est un produit de l'oxydation de l'aluminium. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la polarisation potentiodynamique. [12-14].

## Conclusions :

Les résultats de nos travaux peuvent être résumés comme suit :

- La spectroscopie d'impédance électrochimique a montré que l'ajout de Mg à des concentrations ne dépassant pas 0,6% réduit le taux de corrosion de l'Al dans 3% NaCl
- La polarisation potentiodynamique a confirmé que l'ajout de Mg réduit, de manière remarquable, l'effet de la température sur la corrosion de l'Al, donc nos alliages seront

résistants à la chaleur à l'intérieur de la batterie même si sa température augmente jusqu'à 80 ° C.

- Les techniques métallurgiques montrent que l'ajout de Mg conduit à obtenir des alliages beaucoup plus durs que l'Al pur et plus résistants aux contraintes mécaniques puisque les atomes de Mg changent et renforcent la microstructure de l'aluminium.
- Les alliages Al-0,2% Mg, Al-0,4% Mg et Al-0,6% Mg peuvent être utilisés comme anodes dans la batterie Al-NaCl, ils peuvent facilement remplacer les grilles Al pures et conduire à l'obtention d'une batterie avec plus de dur et plus résistant aux grilles de corrosion électrochimiques.

## References:

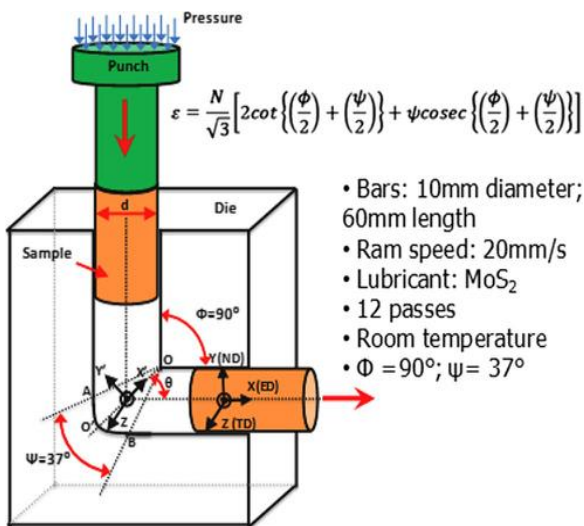
---

- [1] Despic AR, Dražić DM, Purenović MM, Ciković N (1976) Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium, gallium and thallium. *J App Electr.* 6:527-542.
- [2] [Qingfeng Li](#), [Bjerrum](#) NJ (2002) Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *J Power Sources.* 110:1–10.
- [3] McMinn CJ, Branscomb JA (1981) Production of Anodes for Aluminum-Air Power Cells Directly from Hall Cell Metal. Report to DOE, Subcontract No. 6124909.
- [4] Macdonald DD, Lee KH, Moccari A, Harrington D (1988) Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries: Corrosion Studies. *Corros Sci.* 44:652-671.
- [5] Serkan Toros, Fahrettin Ozturk, Ilyas Kacar (2008) Review of warm forming of aluminum–magnesium alloys. *Journal of materials processing technology* 207.
- [6] Cole, G.S., Sherman, A.M. (1995) Lightweight materials for automotive applications. *Material Characteristics.* 35, 3–9.
- [7] Salisbury JD, Behrin E, Kong MK, Whisler DJ (1980) A Comparative Analysis of Aluminum-Air Battery Propulsion Systems for Passenger Vehicles. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory
- [8] Cooper JF (1980) The Aluminum-Air Battery for Electric Vehicle Propulsion, Proc. 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory
- [9] James RM, George P (1979) Aluminum anode alloy for primary high power density alkaline fuel cells and batteries. US Patent 4. 150-204.
- [10] Zečević S, Gajić Lj, Despić AR, Dražić DM (1981) Effect of pulsating current on anode polarisation in an aluminium anode battery with a neutral aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta.* 26:1625-1631.
- [11] Zein elabidin, Saleh AO (2004) Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline. *J App Electrochem.* 34:331-335.
- [12] Blurton KF, Sammells F (1979) Metal/air batteries: their status and potential—a review. *J Power Sources.* 4:263-279
- [13] Hori Y, Takao J, Shomon H (1985) Aluminium alloys for aluminium primary cell. *Electroch Acta,* 30:1121-1124.
- [14] Hilger JP, Boulahrouf A (1990) Observation of the First Stages of Discontinuous Transformation in Pb-Ca Alloys used for Lead Batteries. *Materials Characterization.* 24:159

## Partie C: Déformation plastique sévère sur l'alliage AL-Sn :

### 1. Extrusion coudée à aire égale (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing) :

Cette technique a été inventée dans les années 80 par Segal [1, 10] dans le but de procéder à une déformation par cisaillement pur. Cette technique a ensuite été reprise dans les années 90 par Valiev [2, 3, 11] pour atteindre des tailles de grains nanométriques. De nombreuses études ont été menées à ce jour sur cette technique qui présente l'avantage de produire des échantillons de larges dimensions. Une revue de ces travaux à récemment été effectuée par Valiev et Langdon [12].



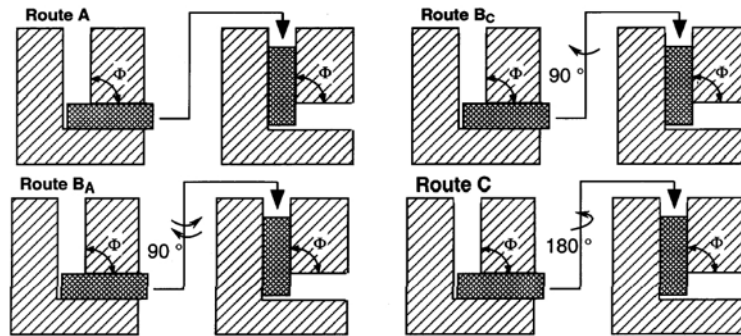
**Figure 47 :** Schéma de principe de l'ECAP. L'échantillon (test material) passe au travers d'une filière (die) coudée avec un angle  $\phi$  par l'application d'une pression via un piston (plunger).

L'ECAP, ou extrusion coudée à aire égale, consiste à forcer le passage d'un matériau en forme de poutre dans une filière coudée, avec un angle  $\phi$ , par extrusion (application d'une forte pression) (**Figure 47**). Les échantillons ont une longueur comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de millimètres pour une section dont la diagonale est voisine de 20 mm (pour une section carré). Après une passe en filière le matériau ressort théoriquement avec une forme identique puisque la section de la filière est identique tout au cours du processus. La déformation du matériau s'effectue au passage du coude par cisaillement. Les dimensions du matériau restant identiques, il est possible de le passer à nouveau dans la filière autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la taille de grains souhaitée.

Le nombre de passes auquel est soumis le matériau est l'un des paramètres importants qui influence la microstructure finale du matériau. Plus le nombre de passes est élevé et plus le taux de déformation est important. La déformation  $N$  en ECAP peut être estimée à partir de l'équation 1.5 [13].

$$\varepsilon_N = N \left\{ \frac{2 \cdot \cot(\phi/2)}{\sqrt{3}} \right\}$$

Pour un angle  $\phi$  de  $120^\circ$  (angle le plus souvent utilisé),  $\varepsilon_N$  est d'environ 1 (soit 100 % de déformation) pour chaque passe effectuée. Les microstructures obtenues par ECAP ne dépendent pas seulement du nombre de passes, mais également de la manière (autrement appelée routes de déformations) dont elles sont successivement appliquées à l'échantillon. Comme le montre la **figure 48**, il existe 4 Routes de déformation en ECAP : route A, route B<sub>A</sub>, route B<sub>C</sub> et route C [14].



**Figure 48:** Schéma de principe des 4 routes de déformation par ECAP .

La différence entre ces routes de déformation réside dans l'orientation de l'échantillon lors des passes successives dans la filière. Pour la route A l'orientation de l'échantillon reste identique pour chaque passe tandis que pour les autres routes l'échantillon subit une rotation selon l'axe d'extrusion avant d'être à nouveau déformé. De nombreuses études ont mis l'accent sur l'importance du choix de la route de déformation pour atteindre la microstructure la plus isotrope possible [1, 10, 15-17]. Il semble que la route B<sub>C</sub> soit le chemin le plus efficace pour obtenir ces caractéristiques (structure homogène à grains équiaxes nanométriques de forte désorientation). D'autres études ont aussi montrées que les paramètres comme l'angle du coude de filière [18] ou la température de déformation modifient la microstructure finale du matériau [19, 20].

La taille de grains obtenue en ECAP est bien souvent inférieure au micromètre. Elle est le plus souvent comprise entre le micromètre (1,2  $\mu$ m pour de l'aluminium pur [12] ou 600 nm pour un alliage Al-2% Fe [21]) est quelques centaines de nanomètres (300 nm pour le cuivre pur [21] ou le nickel pur [22]). Néanmoins l'un des désavantages de l'ECAP est que, dans la pratique, il existe une zone morte à chaque extrémité de l'échantillon où la déformation n'est pas homogène. Passes après passes, la zone d'intérêt est donc réduite au centre de l'échantillon. De plus il devient très difficile de déformer des échantillons de cette dimension au-delà d'une dizaine de passes à cause de la fissuration et de la rupture des échantillons, ce qui limite le taux de déformation applicable. Une technique de SPD permettant d'atteindre des taux de déformation supérieurs à ceux de l'ECAP est l'ARB **figure 49** et **figure 50**.



**Figure 49:** Appareillage de déformation plastique sévère sur les alliages AlSn



**Figure 50:** Alliage Al-Sn après 3 passes de l'ECAP

## 2. L'influence de l'ECAP sur la microstructure de l'alliage Al-Sn :

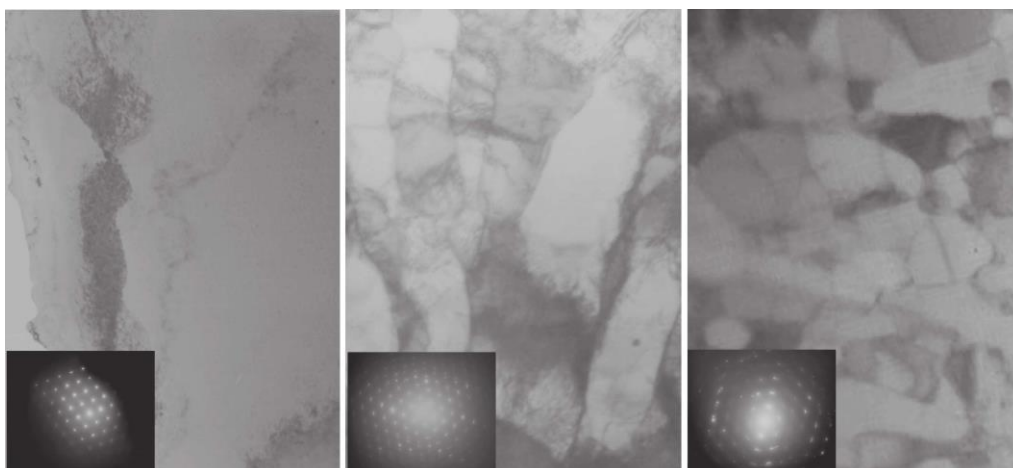
(ECAP) est une technique de déformation plastique sévère (SPD) qui produit des matériaux nanostructurés. Basé sur une réduction remarquable de la taille des grains, ce procédé a permis d'améliorer les propriétés mécaniques, telles que la limite d'élasticité, et la fatigue. Les études de solidification des systèmes d'alliages non miscibles, tels que Al-Sn, Al-Pb sont importantes d'un point de vue scientifique et technique. Les systèmes d'alliages non miscibles sont des candidats potentiels pour différentes applications, telles que: roulement, supraconducteurs, matériau de contact de commutation, etc.[23]) La dispersion uniforme

obtenue grâce à cette propriété a un impact direct sur les propriétés mécaniques. L'importance croissante des alliages à base d'Al-Sn pour la production de matériaux de roulements autolubrifiants dans les industries automobiles nécessite le développement de nouveaux alliages pour de meilleures performances. Bien que cet alliage soit bien connu pour cette application et qu'il existe des rapports sur la déformation basée sur le laminage [24] ou l'extrusion conventionnelle, [25]) seuls quelques rapports sont trouvés dans la littérature relative aux alliages à base d'Al-Sn traités par Equal Channel Angular Pressing (ECAP). [26,27] L'ECAP est un processus de déformation plastique sévère (SPD) qui a attiré l'attention scientifique et, récemment, industrielle en raison de son efficacité à produire des matériaux nanostructurés en vrac avec des propriétés mécaniques améliorées. [28,29] Cette technique raffine considérablement la taille des grains en accumulant une déformation plastique dans le métal ou l'alliage étudié, sans en changer la forme en coupe. Les matériaux à grain ultrafin ont montré une résistance élevée et une ductilité modérée. [30,31] En raison des propriétés tribologiques (auto-lubrification)

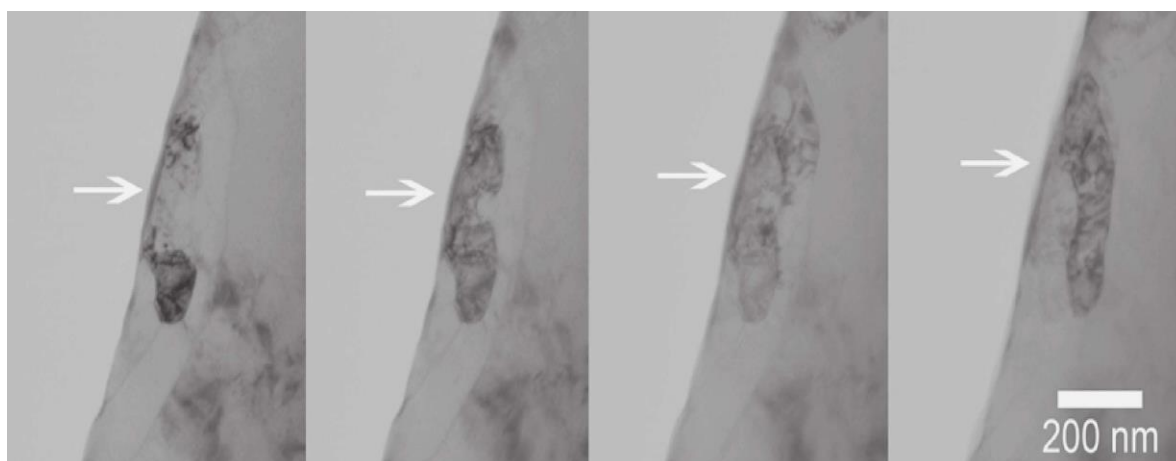
Les alliages à base de Sn, cependant, cette famille d'alliages pourrait être un bon candidat pour le processus ECAP. En outre, pendant l'extrusion, Sn pourrait servir de marqueur interne (structurellement) du flux de métal extrudé ECAP. Pour ce type d'alliage, nous avons récemment rapporté l'influence de Sn sur la microstructure, la microtension et la morphologie des grains pour le pseudo-binaire (à faible teneur en Si), Al-xSn ( $x = 0, 4, 8\%$  en masse Sn) et les alliages binaires Al-20Sn, traités par ECAP. [24,27]. Là, il a été constaté que la formation de sous-grains, comme la microstructure finale, était le résultat de plusieurs passes ECAP. La présence de Sn a amélioré les propriétés tribologiques de l'alliage, mais la capacité ECAP de raffinage des grains a été réduite. En outre, il a également été confirmé que la capacité d'amortissement et le comportement de dureté dépendaient fortement de la teneur en Sn. [27] Cependant, lors de l'augmentation de la quantité de Sn jusqu'à 20% en masse, les contraintes résiduelles étaient relativement faibles, confirmant l'effet de Sn en tant que contrainte releveur. La taille des grains a été affinée à une échelle submicronique et une morphologie en forme de ruban a été observée. Une augmentation marginale de la limite d'élasticité après le cinquième passage a également été observée; tandis que la ductilité est restée très similaire de 1 à 5 passes.

Sur la base de ce qui précède, l'objectif de ce travail est d'étudier l'évolution du raffinement des grains tout au long du processus, en se concentrant sur la formation et les applications de ces alliages. D'une désorientation locale et l'évolution des sous-grains, en fonction des passes ECAP. L'effet du processus sur l'orientation et la microdureté préférées

du grain a également été évalué **figure 51**.



**Figure 51** : Images TEM montrant l'effet des passes successives d'ECAP sur la microstructure et leur triste motif correspondant, région sélectionnée: 7  $\mu\text{m}$  de diamètre. (a) image de référence à l'état de coulée, (b) 1 passage et (c) 4 passages.



**Figure 52** : Images TEM (bf) de certaines limites de cellules de dislocation d'un échantillon soumis à 5 passes avec différents angles d'inclinaison. (a) 0 °, (b) 1 ° (c) 2 ° et (d) 3

Parmi les effets internes les plus importants qui se produisent pendant le processus ECAP, le raffinement des grains et l'augmentation de la micro-souche peuvent être mis en évidence. L'effet sur la microstructure est important. Comme la taille des grains observée par microscopie électronique (**figure 51**) dépasse les 100 nm, qui, comme mentionné ci-dessus, est le seuil imposé par l'élargissement instrumental, la micro-déformation a donc été prise comme effet dominant et la contribution de la taille des grains n'était pas si importante (en termes de réduction de la largeur du pic). Les résultats obtenus à partir de l'analyse de Rietveld. Il a été observé que la micro-déformation augmentait considérablement entre 0 et 1 passes mais pour les passes suivantes reste relativement constante. Comme prévu, les paramètres du réseau d'aluminium et donc les positions des pics n'ont pas changé mais une variation d'intensité, en raison de la texture, a été observée.

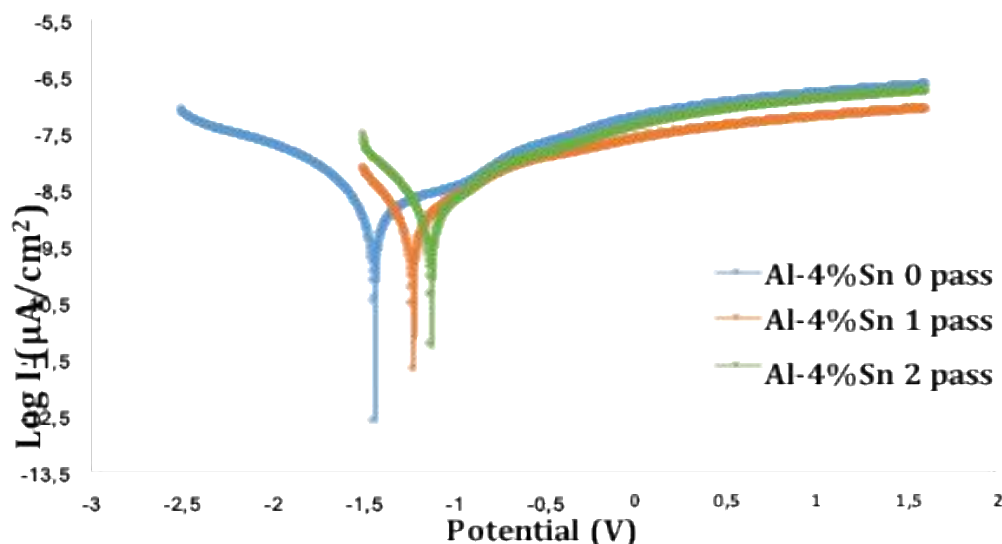
La **figure 52** montre la microstructure, observée par TEM, la microstructure a évolué d'un grain grossier de plusieurs microns pour l'état moulé (Fig.52 (a)), à une taille de grain plus raffinée



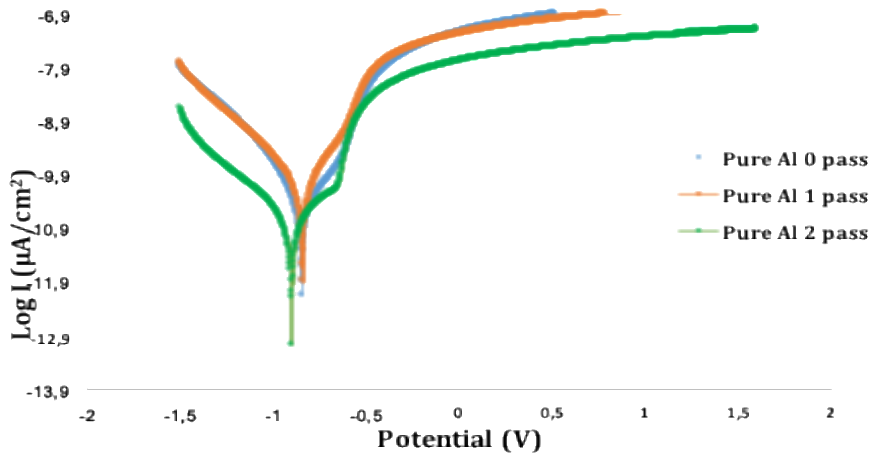
avec un certain nombre de cellules de dislocation avec différents degrés de formation des sous-grains (Fig. 52 (b)). Enfin, la figure 52 (c) montre que les cellules de dislocation ont tendance à s'accommoder de telle manière que de nouvelles limites bien définies se sont formées, donnant lieu à un réseau de sous-grains. Les encarts de la figure 52 montrent les diagrammes de diffraction d'électrons correspondants pour les mêmes images. Ces motifs sont passés d'un motif monocristallin caractéristique à un motif en anneaux, qui révèle le grand nombre de cristallites diffractant.

Il est important de mentionner que la microstructure n'est pas complètement homogène et que des zones avec des cellules de luxation sont toujours observées même à 5 passes, coexistant avec des zones où de grandes limites de désorientation existent. Afin d'illustrer ces limites, des images de champ lumineux TEM de ces zones sont représentées sur la figure 56. Ici, certaines zones de cellules de dislocation à différents angles d'inclinaison obtenus après 5 passes ECAP sont observées. Ces cellules de dislocation sont produites par la souche générée par le processus lui-même. Les zones sombres de la Fig. 51 sont essentiellement à la même orientation, de là, la mauvaise orientation des zones voisines est très faible ( $<1^\circ$ ). La figure montre également que la désorientation entre deux sous-grains adjacents, ayant le même axe de zone.

### 3. L'influence de l'ECAP sur les propriétés électrochimiques d'alliage Al-Sn :



**Figure 53 :** Polarisation de l'aluminium pur après 2 passes ECAP



**Figure 54:** Polarisation d'alliage Al-Sn après 2 pass ECAP.

En analysant les courbes de polarisation dans la **figure 53 ,54** on remarque clairement que le nombre de pass influent sur les courbes de polarisation sur l'Aluminium pur, plus l'électrode est immergée dans la solution de 3%NaCl, plus le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  est déplacé vers les potentiels anodiques et plus le courant de corrosion  $I_{corr}$  augmente signifie que le temps d'immersion agit sur les alliages en favorisant leur corrosion. Tandis que l'ajout de l'étain Sn, fait déplacer aussi le potentiel de corrosion vers des potentiels plus électro-négatifs ainsi qu'il fait diminuer le courant de corrosion, signifiant que l'ajout de l'étain avec l'augmentation de nombre de pass protège notre alliage. L'augmentation de la teneur de l'étain fait augmenter également le palier de passivation du métal, indiquant qu'après la corrosion poussée par attaque de l'étain, ce dernier diminue par conséquent à l'aide de nombre de pass. .

## Conclusion :

Après le processus ECAP, la micro-déformation de l'alliage Al-4% Sn a considérablement augmenté entre 0 et 2 passes, mais avant les passes suivantes, elle est restée relativement constante. La microstructure est passée d'un grain grossier de plusieurs microns à une taille de grain plus raffinée au fur et à mesure de la progression de l'ECAP. Les cellules de dislocation avaient tendance à s'accommoder de manière à former de nouveaux joints de grains, donnant lieu à un réseau de sous-grains. La texture initiale d'Al-4Sn a disparu lors de la première passe ECAP et la formation d'une nouvelle texture de cisaillement ECAP caractéristique s'est formée. Des inclinaisons généralement inférieures à  $15^\circ$  ont été observées entre les composantes de texture idéales et mesurées, cela pourrait être attribué à des effets géométriques de friction.

## Références :

---

- [1] – V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskij, V.I. Kopylov, *Metally* 1981, 1, 115.
- [2] – R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* 1993, A168, 141.
- [3]– R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.* 1991, A137, 35.
- [4] – J. Richert, M. Richert, *Aluminium* 1986, 62, 604.
- [5]– M. Richert, H.P. Stüwe, M.J. Zehetbauer, J. Richert, R. Pippan, C. Motz, E. Schafner, *Mater. Sci. Eng.* 2003, A355, 180.
- [6]– Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, TMS Annual Meeting, 2002.
- [7]– D.V. Orlov, V.V. Stolyarov, H.S. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, A.V. Reshetov, Y.Y.
- [8]– V.A. Zhorin, D.P. Shashkin, N.S. Yenikopyan, *DAN SSR* 1984, 278, 144.
- [9]– A. Vorhauer, R. Pippan, *Scripta Mater.* 2004, 51, 921.
- [10]– V.M. Segal, V.I. Reznikov, V.I. Kopylov, D.A. Pavlik, V.F. Malyshev, *Proc. of Plastic*
- [11]– N.H. Ahmadeev, R.Z. Valiev, V.I. Kopylov, R.R. Mulyukov, *Russian Metally* 1992, 5, 96.
- [12]– R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.* 2006, 51 (7), 881.
- [13]– R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* 2000, 45, 103.
- [14]– Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *Mater. Sci. Eng.* 2000, A291, 46.
- [15]– Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 1998, 46, 1589.
- [16]– S. Ferrase, V.M. Segal, K.T. Hartwig, R.E. Goforth, *Metall. Mater. Trans.* 1997, 28A, 1047.
- [17]– Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 1997, 45, 4733.
- [18]– K. Oh-ishi, A.P. Zhilyaev, T.R. McNelley, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A410–411, 183.
- [19]– P. Málek, M. Cieslar and R. K. Islamgaliev, *J. Alloys and Compounds* 2004, 378 (1-2), 237.
- [20]– W.H. Huang, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, *Mater. Sci. Eng.* 2004, A366, 221.
- [21]– C.X. Huang, K. Wang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, G.Y. Li, S.X. Li, *Acta Mater.* 2006, 54, 655.
- [22]– A.P. Zhilyaev, B-K Kim, G.V. Nurislamova, M.D. Baro', J.A. Szpunar, T.G. Langdon, *Scripta Mater.* 2002, 48, 575.
- [23] L. Ratke and S. Diefenbach: *Mater. Sci. Eng. R* 15 (1995) 263347.
- [24] O. Hernández and G. Gonzalez: *Mater. Charact.* 59 (2008) 534541.
- [25] K. Xu, A. M. Russell, L. S. Chumbley and F. C. Laabs: *Scr. Mater.* 44(2001) 935940.
- [26] G. Gonzalez, C. Braham, J. L. Lebrun, Y. Chastel, W. Seiler and I. A. Figueroa: *Mater.*
- [27] C. Hernández, I. A. Figueroa, C. Braham, O. Novelo-Peralta, G. A. Lara-Rodriguez and G. Gonzalez: *Mater. Trans.* 54 (2013) 977983.
- [28] H. J. Roven, H. Nesboe, J. C. Werenskiold and T. Seibert: *Mater. Sci. Eng. A* 410411 (2005)
- [29] R. Z. Valiev and T. G. Langdon: *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 881981. 8) R. Z. Valiev: *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 296300.
- [30] M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006)427556.
- [31] Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon: *J. Mater. Process. Tech.* 117 (2001)



# **CONCLUSIONS GENERALES**

## Conclusion générale :

Dans le cadre de ce mémoire nous avons testé différents alliages à base d'aluminium ( $Al_x\% Sn$ ) avec différents teneurs d'étain dans une solution à 3% en poids de NaCl comme anodes pour la protection cathodique. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes électrochimiques utilisées, nous a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus réactionnel à l'interface électrode/électrolyte. Les résultats présentés dans cette étude indiquent que l'addition de Sn à l'aluminium a conduit à des alliages actifs. L'activation est mise en évidence par le décalage du potentiel de corrosion et celui de la piqûration vers des valeurs plus négatives en plus faibles d'une sensible à réduction du domaine passif.

L'analyse de la variation temporelle du potentiel de corrosion libre des différents alliages testés montre que celui de ( $Al_x\% Sn$ ) a grande teneur de Sn, atteignent un potentiel négatif,  $Al_{0.6}\%Sn$  que celui de ce dernier atteint un état de stabilisation rapide contrairement à Aluminium pur, qui présente plusieurs fluctuations. Cette constatation est vraisemblablement due à des ruptures localisées de la couche passive naturellement formée. Les mesures d'impédance électrochimiques mettent en évidence l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'activation de corrosion des alliages d'aluminium. Les diagrammes enregistrés révèlent une résistance de transfert de charge la plus faible pour la vitesse de rotation de  $1000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ , pour tous les alliages étudiés.

Le classement des résistances de transfert de charge :  $R_t (Al_{6\%} Sn) < R_t (Al_{4\%} Sn) < R_t (Al \text{ pur})$  est en accord avec la formation d'une couche poreuse à la surface. Ce qui nous permet de dire que la présence de Sn dans l'alliage  $Al_{6\%}Sn$ , a augmenté l'activité de l'aluminium. En effet, l'augmentation des défauts microstructuraux dans le film passif accélère le phénomène de piqûration et par conséquent une rupture de la couche passive. Des analyses de surface, révèlent l'Etain, est principalement distribué dans la matrice sous forme de solution solide du type  $\alpha-Al$ . On a constaté également la dissolution préférentielle des phases de ségrégation-Sn dans les alliages  $Al_{0.6} \%Sn$  lors de l'étude électrochimique. On a expliqué ceci par la formation d'une cellule galvanique dans ces alliages où la phase de ségrégation-Sn est l'anode et la matrice  $\alpha-Al$  est la cathode.

- La spectroscopie d'impédance électrochimique a montré que l'ajout de Mg à des concentrations ne dépassant pas 0,6% réduit le taux de corrosion de l'Aluminium dans 3%NaCl
- La polarisation potentiodynamique a confirmé que l'ajout de Mg réduit, de manière remarquable, l'effet de la température sur la corrosion de l'Aluminium. Peut avoir une application dans le milieu à haute température  $80^\circ C$
- Les résultats obtenus par les techniques métallurgiques utilisées montrent que l'ajout de Magnésium a probablement fait changer et a renforcé la microstructure de l'Aluminium
- Les alliages  $Al-0,2\% Mg$ ,  $Al-0,4\% Mg$  et  $Al-0,6\% Mg$  peuvent être utilisés comme anodes dans la batterie  $Al-NaCl$ , ils peuvent facilement remplacer les grilles Al pures et conduire à l'obtention d'une batterie à grande durée de vie plus résistante que les grilles de corrosion électrochimiques.

- La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes électrochimiques utilisées, à savoir : la polarisation potentiodynamique électrochimique, nous a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus ECAP
- Les études faites sur l'Aluminium pure et Al-4%Sn montrent que l'addition de Sn à l'aluminium a conduit à une protection de ce dernier. Cette activité justifiée par le fait que le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives en plus d'une augmentation du domaine passif.
- Il ressort que L'alliage le plus performant au niveau de la résistance à la corrosion c'est Al 4%Sn avec 2pass ECAP dans un milieu 3%NaCl .



# **PERSPECTIVES**



## Perspectives :

En ce qui concerne l'étude métallurgique en fonction des paramètres électrochimique au comportement physico-chimique, nous pouvons envisager pour la poursuite de ce travail, quelques perspectives

- Elargir l'étude aux autres alliages à base d'aluminium afin de trouver un Alliage plus efficace au niveau métallurgique et électrochimique qui décrit le comportement de résistance à la corrosion.
- Amélioration des propriétés physico-chimiques des anodes.
- Elaboration d'autres générations d'anodes.