REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Thèse Pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD Filière : Génie Mécanique Spécialité : Mécanique appliquée



Thème

Elaboration et Caractérisation de l'Aluminium à

Grains Fins

Présentée par

Youcef HADJ-ALI

Directeur de thèse

Pr. Nacer ZAZI

Devant le jury :

Hocine AOUCHICHE	Professeur	à	UMMTO	Président
Nacer ZAZI	Professeur	à	UMMTO	Rapporteur
Fatah HELLAL	Professeur	à	ENPA	Examinateur
Abd El Hamid ZIANE	profisseur	à	UMMTO	Examinateur
Hakim BENSABRA	MCA	à	JIJEL	Examinateur

2021/2022

Remerciements

En ce moment, je tiens à témoigner que le travail d'une thèse ne peut être un travail solitaire. Au cours de la formation doctorale nous passons par des hauts et des bas, les aléas ne peuvent être surmontés sans un bon encadrement, un bon entourage de travail et de soutien moral.

Pour cela, avant tout je remercie le bon Dieu le tout miséricordieux

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse le professeur Nacer ZAZI pour son encadrement et son accompagnement durant les 5 années de thèse.

J'adresse toutes mes gratitudes à Monsieur le Professeur Hocine AOUCHICHE, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être président de jury de ce travail.Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Fatah HELLAL Professeur ENPA et le professeur à l'UMMTO Abd El Hamid ZIANE ainsi que monsieur Hakim BENSABRA Maître de Conférence à l'université de jijel, pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Ce travail ne peut être fait sans l'aide du personnel du laboratoire SDM et RDM de la faculté de génie de la construction (UMMTO) que je remercie infiniment.

Mes remerciments les plus sincères à tout le personnel du laboratoire LMSE (UMMTO) enseignants et doctorants, à leur tête le directeur du laboratoire Mr Makhlouf professeur a (UMMTO).

Mes remerciments aussi aux personnels du laboratoire des matériaux, de l'institut de recherche en scienceet inginieurie des materiaux de l'UMONS Belgique. A leur tête madame Fabienne DELAUNOIS.

Mes remerciments les plus sincères à Monsieur Omar ALAOUI professeur à l'université de Laghouat.

Mes remerciements à ma famille qui m'ont soutenu et accompagné durant tout le parcours, mon père, mon frere, ma sœur et mon épouse.

Finalement, je remercie tous ceux qui ont contribués de pré ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à la mémoire de ma mère et tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Liste o	des figu	ires	6
Liste c	des tabl	eaux 1	3
Liste c	des syn	1boles	4
Introd	luction	générale	1
I L	.'alumi	nium et ses alliages	6
			_
1.1	Alu	minium	6
I.	.1.1	Production de l'aluminium	7
I.	.1.2	Caractéristiques de l'aluminium pur	8
I.2	Les	alliages d'aluminium :	9
I.	.2.1	Classification des alliages d'aluminium 1	0
I.	.2.2	Séries d'alliages et caractéristiques1	2
I.	.2.3	Classification suivant le durcissement 1	3
II C	Compor	tement vis àvis de la corrosion de l'aluminium et ses alliages 1	7
II.1	La c	corrosion :1	7
II.2	Cor	rosion de l'aluminium et ses alliages1	8
I	I.2.1	Différents types de corrosion d'aluminium2	0
II.3	Infl	uence des éléments d'alliage et des précipités sur la corrosion	6
III C	Compor	tement à la corrosion de l'aluminium série 10002	8
III.1	1 In	fluence de la pureté de l'aluminium2	8
III.2	2 In	fluences des particules intermétalliques2	9
III.3	3 In	fluence de la solution électrolytique	0
III.4	4 In	fluence de l'état de surface	1
IV E	Etat de l	°art de l'aluminium AA1370	2

Г	V.1	Fil d'aluminium AA1370	33
	IV	.1.1 Etat métallurgique de l'aluminium AA1370	35
	IV	.1.2 Corrosion de l'aluminium AA1370	36
Cor	nclus	sion	37
Réf	éren	ces	38
Ι	Int	roduction	42
Ι	Pro	océdés d'affinage des grains	42
I.	.1	L'adoucissement par recuit	43
I.	.2	Les mécanismes de déformation plastique	47
	a.	La déformation par glissement	47
	b.	La déformation par maclage	49
II	Mi	crostructures et textures de déformation	50
	a.	Microstructure de déformation	50
	b.	Texture de déformation	53
III	Te	chniques et procédés d'élaboration des matériaux à grains fins	56
a.	Dé	pôt électrochimique	56
b.	Dé	formation plastique sévère (SPD) :	58
IV	Cla	assification des matériaux à grains fins (nanomatériaux)	59
	a.	Classification Gleiter :	71
	b.	Classification de Siegel	72
	a.	Classification de Niihara	74
V	Pro	opriétés physiques et mécaniques des matériaux à grains fins	75
V	7.1	la Loi de Hall – Petch et Hall-Petch inverse	77
ν	7.2	L'effet des grains fin sur la corrosion :	78
V	7.1	Caractéristiques mécaniques et physique de l'aluminium à grains fins issu de l'ECA 79	١P
VI	Co	mportement à la corrosion de l'aluminium à grains fins issu de l'ECAP	86
Cor	nclus	sion	92

Référence	93
Introduction	98
I Le champ magnétique :	99
II Différents comportements magnétiques 10	00
II.1 Le diamagnétisme10	00
II.2 Le paramagnétisme	01
II.3 Le ferromagnétisme	01
III La susceptibilité magnétique	02
IV Effet du champ magnétique10	02
IV.1 Effet du champ magnétique sur les réactions à l'interface solution/métal10	04
a. La force de Lorentz	04
b. la force magnétique10	05
	_
V Effet du champ magnétique sur la corrosion de l'aluminium	06
Conclusion	09
<i>Référence</i> :1	10
Introduction	13
I. Fabrication de la filière ECAP et élaboration des échantillons	13
a. Fabrication de la filière et piston1	13
b. Elaboration des échantillons1	15
II. Technique de caractérisation1	18
1. Caractérisation électrochimique :1	18
a. Méthodes stationnaires :	18
1. Potentiel libre de corrosion1	18
2. Polarisation électrochimique	22
b. Méthode non stationnaire	27
Spectroscopie d'impédance électrochimique12	27
2. Caractérisation microstructurale1	30
a. Observation microscopique :	31

ł	o. I	Micro	oscope électronique à balayage :	132
	c.	Cara	ractérisation par rayons X (DRX)	133
	3.	С	Caractérisation par microdureté	137
Ré	féran	nces : .		140
Ι	Ca	aractéi	risation microstructurale	143
]	[.1	Cara	ractérisation de l'échantillon P0	143
]	[.2	Cara	ractérisation des échantillons après la première passe (1P90)	144
	I.2	2.1	Comparaison des caractéristiques microstructurales des échantillons aya	nt subis
	un	e défo	formation d'une passe par ECAP à celles de l'échantillon non déformé	147
]	[.3	Cara	ractérisation microstructurale de la deuxième passe	148
	I.3	8.1 Mi	icrostructure du fil après deux passes de déformation par ECAP sous un a	ngle de
	90	°		148
	I.3	5.1.a C	Comparaison de l'échantillon déformé après deux passages dans l'ECAP	sous un
	an	gle de	e 90° (2P90) à l'échantillon non déformé (P0)	150
	I.3	5.1.b C	Comparaison de l'échantillon ayant subi deux passes (2P90) et celui ayant s	ubi une
	pa	sse (1	1P90) par ECAP	151
	I.3	5.2 Mi	ficrostructure de l'échantillon ayant subi une deuxième passe de déformat	tion par
	1'E	ECAP	P sous 120° (2P120)	152
	I.3	8.2.a L	La comparaison entre les microstructures des échantillons 2P120, 2P90 et F	°0 (sans
	dé	forma	ation sévère)	153
	Co	onclus	sion	155
II	Ca	aractéi	risation mécanique	156
]	I.1	Mic	crodureté Vickers de l'échantillon sans déformation (P0)	156
]	I.2	Mic	crodureté Vickers des échantillons déformé par ECAP sous un angle de 90°	° 157
	II.	2.1	Microdureté Vickers de l'échantillon 1P90	157
	II.	2.2	Microdureté Vickers de l'échantillon 2P90	157
	II.	2.3	Evolution de la microdureté suivant le nombre de passe par ECAP sous u	n angle
	de	90°	158	

II.3 Mie	crodureté Vickers des échantillons déformé par ECAP sous un angle de 120° et
comparais	ons
II 3 1	Microdureté Vickers de l'échantillon 1P120 159
II.3.1 II.3.2	Microdureté Vickers de l'échantillon 2P120
II.3.2 II.3.3	Evaluation de la microdureté suivant le nombre de passe par ECAP sous l'angle
de 120°	161
II.4 Syr	thèse de la microdureté
Conclusion.	
III Caracté	risation par diffraction des rayons X164
III.1 C	Caractérisation de la première passe164
III.1.1	Comparaison des diffractogrammes à la fiche ICDD de l'aluminium
III.1.2	Comparaison de la première passe
III.1.3	Détermination des phases intermétalliques
III 2 C	Paractérisation de la deuvième passe 172
III.2 C	
III.2.1	Comparaison à la fiche ICDD de l'aluminium172
III.2.2	Comparaison de la deuxième passe
III.2.3	Détermination des phases intermétalliques
III.3 S	vnthèse de la caractérisation par rayon X
	у то
Conclusion.	
IV Caracte	risation du comportement à la corrosion181
IV.1 E	Etude de la cinétique de corrosion
IV.1.1	Caracterisation des échantillons P0, 1P90, et 1P120, en absence et en présence du
champ	magnétique181
IV.1.2	Caractérisation des échantillons 2P90, 2P120 en absence d'un champ magnétique,
et en pr	ésence du champ magnétique de faible intensité188
IV.2 S	pectroscopie des impédances électrochimiques
Conclusio	n

Conclusion générale	
Annexe :	
Résumé :	

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma simplifié d'une cuve d'électrolyse d'aluminium [14]
Figure I.2 : Etapes de durcissement structural16
Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix pH-potentiel à 25°C 19
Figure II.2 : Mécanisme de corrosion par piqûre des alliage d'aluminium [18]21
Figure II.3 : Corrosion par crevasse
Figure II.4 : Corrosion intergranulaire [22]
Figure II.5 : Corrosion feuilletante [23]
Figure II.6 : Corrosion sous contrainte [24]
Figure II.7 : Potentiel de corrosion de l'aluminium suivant la teneur d'élément d'alliage 26
Figure II.8 : Différence de potentiel entre la matrice et les particules intermétalliques [27]
Figure II.9 : Effet de la corrosion des particules intermétalliques sur la matrice d'aluminium
[28]
Figure III.1 : Comportement a la corrosion de l'aluminium de pureté commerciale (3N)
et de haute pureté (6N) [29]
Figure III.2 : Influence de différentes solution électrolytique sur le comportement a la
corrosion de l'aluminium AA1050 [34]
Figure III.3 : Etat de surface d'une feuille laminée suivant le temps d'immersion [36] 32
Figure IV.1 : Variation des caractéristiques mécaniques et électriques en fonction de la
température de traitement thermique du fil d'Aluminium AA 1370 [38]
Figure IV.2 : Image MEB des particules intermétalliques de l'alliage AA1370 [41] 36
Figure I.1: Représentation schématique de : a) état déformé, b) état restauré, c) état
partiellement recristallisé, d) état complètement recristallisé, e) croissance normale des
grains et f) croissance anormale des grains [44]
Figure I.2 : Effet de la restauration dynamique sur la contrainte d'écoulement d'un acier
ferittique [48]
Figure I.3: représentation schématique de la recristallisation statique, a) recristallisation
discontinu, b) recristallisation continu [48]
Figure I.4 : recristallisation dynamique de l'aluminium pur après plusieurs taux de
<i>déformation</i> [48]46
Figure I.5 : représentation schismatique du phénomène de glissement
Figure I.6: schéma de déformation par maclage

Figure II.1: Schéma de blocs de cellules denses de dislocations (a) torsion, (b) laminage [49]
50 Figure II.2 : Evolution de la microstructure suivant l'augmentation du taux de la déformation dans le domaine de petites déformation [51]52
Figure II.3: Evolution de la microstructure suivant l'augmentation du taux de ladéformation dans le domaine de déformation élevée [48]52
Figure II.4 : schéma explicatif de l'orientation cristallographique des grains dans unmatériau de structure cristalline cubique [53]53
Figure II.5 : Schéma des composantes de texture idéales A, B et C de déformation uniaxial [54]
Figure III.1 : Schéma du principe d'électrodéposition
) ARB [66], (d) CEC [66]
Figure b.3 : Les quatre voies du plant de cisaillement pour le pressage ECAP [66]61 Figure b.4 : changement de la microstructure avec le changement du plant de cisaillement
[66]62Figure b.5 : Différents angles d'intersection des deux canaux ECAP66]
Figure b.6 : Influence de l'angle d'intersection des canaux de l'ECAP sur la dureté [72] 64 Figure b.7 : Influence de nombre de passes sur la limite élastique d'aluminium 1000 [70]65
Figure b.8 : Effet du nombre de passes sur la microstructure [71]65 Figure b.9 : L'effet de l'angle de courbure Ψ° à la variation de la déformation équivalente
imposée en fonction de l'angle d'intersection Φ66 Figure b.10 : Le développement de la texture en fonction du nombre de passes ECAP [73]
Figure IV.2 : Représentation atomique d'un nano matériaux [58]70Figure IV.3 : Classification de Siegel [74]73
Figure IV.4 : Classification Niihara des nanocomposites
Figure V.2 : L'effet de la granulométrie sur la limite élastique [79]78 Figure V.3 : comportement à la corrosion par les courbes de polarisation du Ti à UFG et CG
[80]

Figure V.4 : Evolution de la dureté suivant le nombre de passes ECAP pour deux types
<i>d'aluminium [82]</i>
Figure V.5 : L'évolution de la microdureté et la limite élastique en fonction du nombre de
passes [52]
Figure V.6 : Courbe contrainte / déformation avant et après ECAP d'un aluminum pur [84]
Figure V.7 : Evolution de la microstructure suivant le nombre de passes [87]
Figure VI.1 : Morphologie après polarisation de l'aluminium (a) échantillon de base, (b)
déformé ECAP [90]
Figure VI.2 : Piqûres et dissolution des joints de grains et bondes de glissement d'aluminium
UFG [92]
Figure VI.3 : La vitesse de corrosion en fonction, (a) du nombre de passes, (b) de la
granulométrie, et (c) Potentiel libre de corrosion en fonction du nombre de passes, de
l'aluminium Al1080 [89]91
Figure II.1 : moment magnétique atomique 100
Figure IV.1 : Domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique [105]103
Figure IV.2 : Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur
croissant dans un matériau ferromagnétique [105]103
Figure IV.3 : Photographies des tubes à membrane en silicate de zinc dans un champ
magnétique. (a) Champ nul, (b) Bmean) 6 T, (c) Bmean) 13,5 T [106] 105
Figure V.1 : Potentiel libre de corrosion avec champ magnétique (a), sans champ
magnétique (b) [100]
Figure V.2 : Morphologie de la corrosion en absence (0T) et en présence du champ magnétique
(0,4T) [99]
Figure I.1 : Filières ECAP (a) 90°, (b) 120
Figure I.2 : Piston de compression
Figure I.3 : Photographie des filières ECAP 90° et 120°, piston de compression 115
Figure I.4 : photographie des différentes étapes de préparation des échantillons 116
Figure I.5 : Polisseuse mécanique
Figure I.6 : connexion cellule /échantillon pour les tests d'immersion
Figure II.1 : Montage pour la mesure du potentiel libre de corrosion
Figure II.2 : courbe de potentiel libre de corrosion pour un matériau dans différents milieux
(électrolyte)
Figure II.3 : Allure du potentiel libre de corrosion de l'aluminium [110]

Figure II.4 : Courbe de polarisation	
Figure II.5 : Montage pour les tests stationnaires (OCP et polarisation)	
Figure II.6 : Principe des droites de Tafel sur la courbe de polarisation	
Figure II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une p	perturbation
sinusoïdale	
Figure II.8 : circuit équivalent et représentation graphique IES dans le plan de	Nyquist, (a)
circuit équivalent pour un système en corrosion échantillon/électrolyte	
Figure II.9 : Représentation graphique des résultats EIS	
Figure II.10 : Observation microscopique	131
Figure II.11 : Schéma d'interaction électrons-matériau métallique	
Figure II.12 : (a) Principe de fonction de DRX, (b) Spectre de DRX	134
Figure II.13 : Les différents paramètres définissant un profil de raie	
Figure II.14 : La direction de mesure des contraintes à l'aide du modèle élastique d	le contrainte
plane [122]	136
Figure II.15 : Essai de microdureté Vickers	139
Figure I.1 : Microstructures de échantillon P0, (a, b) images au Mo sans attaq	ue, (c) avec
attaque et (d) image MEB	143
Figure I.2 : (a) Images MEB des particules intermétalliques, (b)-(d) EDS de l'éc	hantillon P0
	144
Figure I.3 : Microstructure au MO, (a-b) échantillon 1P90, (c) échantillon P0	145
Figure I.4 : Image MEB de l'échantillon 1P90	145
Figure I.5 : Images au microscope optique, (a) échantillon 1P120, (b) échantillon	1P120 après
attaque, (c) échantillon P0 après attaque	146
Figure I.6 : Image MEB de l'échantillon 1P120	147
Figure I.7 : Images MO et MEB des échantillons P0 (a', a), (b', b-d) 1P90 et (c'	, e-h) 1P120
	148
Figure I.8 : Microstructure de l'échantillon 2P90 au MO : (a) avant attaque, (b) a	près attaque
	149
Figure I.9 : Image MEB de l'échantillon 2P90	149
Figure I.10 : Microstructures au MO des l'échantillons P0 (a,b) et 2P90 (c,d)	150
Figure I.11 : Image MEB (a) P0, (b) 2P90	151
Figure I.12 : Microstructures au microscope optique des échantillons 2P90 (a-b) e	et 1P90 (c-d)

Figure I.13 : Microstructure au MO de l'échantillon 2P120, (a) et (b) avant attaque, (c) après
attaque
Figure I.14: Image MEB 2P120
Figure I.15 : Comparaison des microstructures au MO des échantillons P0, 2 P120 et 2P90154
Figure II.1 : Evolution de la microdureté de l'échantillon P0 en fonction de la distance de la
surface externe
Figure II.2 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 1P90 en fonction de la distance de la
surface externe
Figure II.3 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 2P90 en fonction de la distance de la
surface externe
Figure II.4 : Microdureté des échantillons P0, 1P90, et 2P90158
Figure II.5 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 1P120 en fonction de la distance de
la surface externe
Figure II.6 : Comparaison des microduretés des échantillons P0, 1P120 et 1P90159
Figure II.7 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 2P120 en fonction de la distance de
la surface externe
Figure II.8 : Comparaison des microduretés des échantillons P0, 2P120 et 2P90161
Figure II.9 : Microdureté deséchantillons P0, 1P120, 2P120
Figure II.10 : Moyennes des microduretés des échantillons P0, 1P90, 1P120, 2P90, 2P120 162
Figure II.11 : Evaluation de la limite élastique en fonction du nombre de passe : échantillons
P9, 1P90, 1P120, 2P90, et 2P120
Figure III.1 : Fiche ICDD de l'aluminium pur
Figure III.2 : Diffractogramme de l'échantillon P0
Figure III.3 : Spectre de diffraction de l'échantillon 1P90
Figure III.4 : Spectre de diffraction de l'échantillon 1P120
Figure III.5 : Diffractogramme des échantillons P0, 1P90 et 1P120
Figure III.6 : Comparaison des pics des plans diffractés des échantillons P0, 1P90 et 1P120
Figure III.7 : Taille des cristallites des échantillons P0, 1P90, et 1P120
Figure III.8 : Comparaison des paramètres de maille des échantillons P0, 1P90 et 1P120 171
Figure III.9 : Les phases observées après diffraction des échantillons P0, 1P90 et 1P120 172
Figure III.10 : Diffractogramme de l'échantillon 2P90
Figure III.11 : Diffractogramme de l'échantillon 2P120
Figure III.12 : Diffraction des échantillons P0, 1P90, 2P90

Figure III.13 : Diffraction des échantillons P0, 1P120, 2P120 175
La variation de l'angle de la déformation par l'ECAP modifié la structure du matériau
Figure III.14
Figure III.15 : Diffraction des échantillons P0, 1P120, 2P120 176
Figure III.16 : Taille des cristallites de la deuxième passe suivant l'angle de déformation 177
Figure III.17 : Les phases observées après diffraction des échantillons 2P90 et 2P120 177
Figure III.18 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons P0, 1P90, 2P90, 1P120, et
2P120
Figure III.19 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du nombre de passe
Figure III.20 : Paramètre de maille moyen en fonction du nombre de passe de déformation par
ECAP, sous les angles de 90° et 120°179
Figure IV.1 : Potentiel de corrosion libre, dans une solution de 0.3% de NaCl, durant la
première heure d'immersion des échantillons P0 et 1P90, (a) effet loupe182
Figure IV.2 : Extrait du potentiel de corrosion libre (OCP), dans une solution de 0.3% NaCl,
des échantillons P0, 1P90, dans les zones de (a)24 h d'immersion, (b) 48h d'immersion et (c)
72h d'immersion
Figure IV.3 : Potentiel de corrosion libre (OCP), dans une solution de 0.3% NaCl, durant 1h
d'immersion 1P120 et P0, (a) effet loupe
Figure IV.4 : Potentiel de corrosion libre (OCP) des 20 premières minutes d'immersion, dans
une solution de 0.3% de NaCl, des échantillons P0, 1P90 et 1P120184
Figure IV.5 : Extrait du potentiel de corrosion libre (OCP), dans une solution de 0.3% de
NaCl, des échantillons, P0 et 1P120 dans les zones : (a)24h, (b) 48h et (c) 72h184
Figure IV.6 : OCP après 24h d'immersion dans une solution de 0.3% de NaCl, pour les
échantillons P0, 1P90 et 1P120
Figure IV.7 : Courbes de polarisation, dans une solution de 0.3% de NaCl, i=f(E) (a, b et
c) ; a' b' et c'effet loupe de la zone d'intersection anodique et cathodique, (d) comparaison
des courbes de polarisation log(i)=f(E) des trois échantillons
Figure IV.8 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) de la première heure d'immersion, dans
une solution de 0.3% NaCl, en absence d'un champ magnétique et en présence d'un champ
magnétique de faible intensité, des échantillons déformés, (a) P0, (b) 1P90 et (c) 1P120.186
Figure IV.9: suivit du potentiel de corrosion libre OCP durant 72 heure d'immersion, dans
une solution de 0.3% NaCl, en absence d'un champs magnétique et en présence d'un champ
magnétique de faible intensité, des échantillons P0, 1P90, 1P120, (a) 24h, (b) 48h et (c) 72h.

Figure IV.10 : Morphologie de corrosion après 24 heures d'immersion en absence du champ
magnétique des échantillons dans une solution de 0.3% de NaCl, (a) P0 et déformé a une
passe, (b) 1P90 et (c) 1P120
Figure IV.11 : Morphologie de corrosion après 144 heures d'immersion en présence du champ
magnétique de faible intensité des échantillonsdans une solution de 0.3% de NaCl, (a) P0, (b)
1P90 et (c) 1P120
Figure IV.12 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) durant 1 heure d'immersion, dans la
solution de 0.3% de NaCl, des échantillons 2P90 et P0, (a) effet loupe durant les 20 première
<i>minutes.</i>
Figure IV.13 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) durant 1 heure d'immersion, dans la
solution de 0.3% de NaCl, des échantillons 2P120 et P0, (a) effet loupe durant les 20 première
<i>minutes</i>
Figure IV.14 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) durant 1 heure d'immersion, dans la
solution de 0.3% de NaCl, des échantillons 2P90, 2P120 et P0
Figure IV.15 : (a) Courbes de polarisation $log(i)=f(E)$ des échantillons P0, 2P90 et 2P120.
(b et c) courbes de polarisation $i=f(E)$, des échantillons 2P120, 2P90 respectivement. (b' et
c'), effet loupe de la zone d'intersection anodique et cathodique des échantillons 2P120, 2P90
respectivement
Figure IV.16 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) de la première heure d'immersion, dans
une solution de 0.3% de NaCl, en présence du champ magnétique de faible intensité et sans
champs magnétique, des échantillons (a) 2P90 et (b) 2P120
Figure IV.17 : Extraits du potentiel libre de corrosion (OCP) durant 6 jours d'immersion des
d'échantillons dans une solution de 0.3% de NaCl, 2P90, 2P120, 2P90CHM, 2P120CHM, en
présence d'un champ magnétique de faible intensité et en absence du champ magnétique,
(a) 24h, (b)72h et (c) 144h
Figure IV.18 : Morphologie de corrosion après 144 heures d'immersion, dans une solution
de 0.3% de NaCl, en présence d'un champ magnétique de faible intensité des échantillons
(a) 2P120CHM , (b) 2P90CHM
Figure IV.19 : Diagrammes de Bode des échantillons après 24 heures d'immersion, P0(en
rouge), 1P120(en violet), 2P120(en bleu), 2P90(en vert)

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés de l'aluminium pur 9
Tableau I.2 : Désignation des alliages d'aluminium de coulé
Tableau I.3 Signification du premier chiffre de la nomenclature du durcissement par
écrouissage selon la norme EN 51514
Tableau I.4 Nomenclature des traitements thermiques [17]
Tableau II.1 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chlorure
Tableau IV.1 Composition chimique de l'aluminium AA1370 selon la norme EN 573-1 [39] 32
Tableau I.1 : Résumer des plans et directions de glissement de quelques structures
cristallographiques
Tableau I.2 : Résumé du maclage pour quelques structures cristallines
Tableau II.1 : Composantes idéales de texture obtenues en cisaillement simple dans les
<i>matériaux CFC</i> [55]
Tableau b.1 : Les orientations idéales des textures CFC après déformation plastique par ECAP
[55]
Tableau IV.1 : Classification de Gleiter des nanomatériaux [58]
Tableau VI.1 : Evolution des paramètres électrochimiques de l'aluminium 1080 suivant le
nombre de passe [89]
Tableau III.1 : Susceptibilités magnétiques de quelques matériaux
Tableau I.1 : Composition chimique de l'aluminium AA1370
Tableau I.2 : Nomenclature des échantillons
Tableau II.1 : La limite élastique calculée pour les échantillons P0, 1P90, 1P120, 2P90, 2P120
Tableau III.1 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon P0
Tableau III.2 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 1P90 166
Tableau III.3 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 1P120 167
Tableau III.4 : Largeurs à mi-hauteur et taille des cristallites
Tableau III.5 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 2P90
Tableau III.6 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 2P120 174
Tableau III.7 : Taille de la cristallite des deux échantillons 2P90 et 2P120
Tableau IV.1 : Ecorr et R _p des échantillons 1P90, 1P120 et P0, dans une solution de 0.3% NaCl
Tableau IV.2 : Ecorr et Rp des échantillons 2P90 et 2P120.191

Liste des symboles

IACS : International Annealed **Copper Standard** CFC : Cubique à faces centrées SRV: Static recovery DRV: Dynamic recovery SRX : Static recristallisation **GNB** : Geometrically necessary *boundaries* WDD : Walled dense dislocation **MB** : Double walled microbands χ : IDR Incidental dislocation spécifique • *boundaries* χр : LBs : Lamellar dislocation *boundaries* LAB : Low angle boundaries HAB : High angle boundaries Φ : L'angle d'intersection du canal A : Ampèremètre V: Voltmètre HV : Microdureté Vickers F: Charge d'essai d : Diagonale (moyenne de d1 et d2) de l'empreinte en mm **OCP** : Potentiel du circuit ouvert (potentiel de corrosion libre) Log(i) : logarithme du courant E : Potentiel **Rp** : La résistance de polarisation Ecorr : Potentiel de corrosion $\Delta E(t)$: Variation de potentiel *Z*(ω) : *Impédance électrochimique ω*: Pulsation MEB : Microscopie Electronique à Balayage **OM**: Observations microscopiques

EDS : Spectromètre dispersif d'énergie

 Ψ : L'angle de courbure N: Le nombre de passe λ : La conductivité thermique *ρ*: *Résistivité électrique* E : Rodule de Young I : Densité de courant **M** : Aimantation H : Intensité du champ magnétique

Susceptibilité magnétique La susceptibilité paramagnétique *Mn+ : L'ion métallique* B : Champ magnétique FL : Force de Lorentz

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux en général et ceux de la métallurgie en particulier se sont bien développés durant ces dernières décennies, par l'apparition de plusieurs procédés de d'élaboration selon les exigences de leurs utilisations. Ce développement permet l'amélioration des propriétés physicochimiques des matériaux métalliques dans l'optique d'augmenter la durée de vie de mise en service et diminuer le coût des installations.

L'aluminium et ses alliages possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes, ils sont utilisés dans plusieurs domaines de l'industrie: l'automobile, l'aéronautique, la marine, le transport de l'énergie électrique et de transformation de l'énergie solaire, ainsi que l'emballage pharmaceutique et alimentaire[1].

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent de plusieurs paramètres, tels que les éléments d'additions, la taille des grains, le taux de défauts de dimensions zéro, un, deux, et trois et de leurs distributions. L'obtention de l'aluminium à grains fins améliore ses propriétés mécaniques et modifie sa sensibilité à la corrosion.

L'aluminium à grains nanométriques résiste mieux à la corrosion en raison de la formation et la stabilité de la couche de passivation [2]. Hors que, la surface des joints de grains (défaut de dimension deux) qui dépendante de la taille des grains, avec la taille des particules intermétalliques (défaut de dimension trois) et leurs distributions, ont une influence sur la formation des piqûres, ainsi que sur la corrosion intergranulaire [3].

Plusieurs études se sont intéressées à la relation entre les propriétés mécaniques et la taille des grains ainsi que leur influence sur le comportement à la corrosion. Mais aucune étude ne s'est intéressée sur l'influence de la taille des grains sur la sensibilité à la corrosion en présence du champ magnétique. Sachant que le champ magnétique influe sur le phénomène de diffusion.

La loi de Hall-Pech qui démarre du principe du plus petit est le plus fort, donne une relation inversement proportionnelle entre les propriétés mécaniques et la taille des grains. Il existe de nombreuses méthodes pour l'élaboration et de synthétisation des matériaux à grains fins. Parmi ces techniques d'élaboration et de synthèse des matériaux à grains fins, nous citons, les méthodes de dépôt électrochimique, la métallurgie des poudres, et la méthode de déformation sévère (SPD). Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration de l'aluminium à grains fin, à partir du fil en aluminium de serie 1000 obtenue par tréfilage, par la méthode de déformation sévère par ECAP (Equal Channel Angular Pressing). Cette méthode nous a permet d'atteindre des grains de taille 320 nm.

La thèse est constituée de trois parties :

- 1- Synthèse bibliographique ;
- 2- Techniques et méthodes d'élaboration et de caractérisation du fil d'aluminium à grains fins ;
- 3- Résultats et discussions ; Et on termine par les conclusion et perspectives.

La première partie est partagée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente l'état de l'art sur l'aluminium et ses alliages, en présentant les différentes propriétés et caractéristiques microstructurales, mécaniques et chimiques de l'aluminium et ses alliages en général et de l'aluminium AA 1370 en particulier. On trouve aussi dans ce chapitre une recherche bibliographique sur le comportement vis à vie de la corrosion de l'aluminium et ces alliages, en énumérant les différents types de corrosion et les phénomènes influençant cette dernière.

Le deuxième est consacré à la présentation des différents mécanismes de déformation ainsi que les modes de restauration et recristallisation des matériaux, en particulier après déformation, permettant d'obtenir une microstructure à grains fins, des joints de grains à grand angle de désorientation, et une nouvelle texture du matériau. Ce chapitre contient de plus, la classification des matériaux à grains fins et les différents procédés d'élaboration. Le procédé (ECAP) est exposé dans ce chapitre, en donnant l'état de l'art sur cette technique et les principaux résultats obtenus. En fin de ce chapitre, nous avons résumé les avantages du procédé ECAP pour l'élaboration d'un matériau à grains fins. Pour conclure la première partie, un troisième chapitre est consacré au champ magnétique et à son effet sur le comportement à la corrosion des matériaux en général et de l'aluminium en particulier.

La deuxième partie de cette thèse est consacré d'abord à la présentation de notre matériau d'étude, à exposé les différentes méthodes et techniques utilisé dans notre travail de recherche, les méthodes d'usinage des filières pour la déformation (ECAP), ayant des angles de 90° et 120°, puis les différentes étapes d'élaboration des échantillons. Cette partie se termine par la présentation des différentes techniques expérimentales de caractérisation.

Les résultats obtenus et leur interprétation sont présentés dans la troisième partie. Celleci comporte la caractérisation microstructurale par microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope optique, la caractérisation par la microdureté, par la diffraction à rayons X (DRX) des échantillons avant et après déformation par (ECAP), pour les angles 90° et 120°. Pour terminer par une caractérisation du comportant à la corrosion en présence et en absence de champ magnétique.

Nous terminons la présente thèse par une conclusion générale et des perspectives

PARTIE 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre I

Í

Partie 1 CHAPITRE I

I L'aluminium et ses alliages

Introduction

En raison de la concurrence mondiale économique et commerciale d'une part et l'épuisement des énergies fossiles d'une autre part, les entreprises industrielles sont en perpétuelle compétition afin de combiner entre coût et qualité de leurs produits. L'aluminium représente le meilleur candidat pour ses propriétés mécaniques et électrochimiques ainsi que son abondance dans l'écorce terrestre [2–6].

L'institut international d'aluminium (world aluminum) estime la consommation mondiale, en août 2020, à plus de 11 mille tonnes métriques d'aluminium, ce qui lui attribue la seconde place après les aciers et la première place dans les matériaux non ferreux.

L'aluminium, associé à divers éléments chimiques, présente des propriétés remarquables, ce qui permet aux constructeurs et fabricants de substituer leurs matériaux par des alliages d'aluminium. Ceux-ci leur procurent une large gamme d'utilisation et plusieurs domaines de fabrication. C'est ainsi que les alliages d'aluminium sont utilisés dans les constructions électromécaniques (aéronautique, automobiles, câblages électriques ... etc.), l'agroalimentaire et dans l'industrie pharmaceutique comme emballage [7,8].

I.1 Aluminium

L'aluminium est le produit le plus répandu dans le globe terrestre après le silicium, il existe sous forme d'oxyde d'aluminium (alumine Al₂O₃) dans la bauxite (un minerai constitué principalement de l'oxyde d'alumine). L'aluminium a été découvert et mis en exploitation au début du XIX siècle (1825), le chimiste danois Hans Christian Oersted a réussi à extraire le métal gris en forme de poudre, avec un procédé chimique compliqué et coûteux [8]. En 1886 deux chercheurs américain Charles Martin Hall, et français Paul Héroult ont déposé chacun de son côté le résultat de sa recherche sur l'extraction de l'aluminium par électrolyse de l'alumine (Al₂O₃) dans la cryolithe fondue [9].

I.1.1 Production de l'aluminium

La production de l'aluminium se fait en trois étapes :

- 1- Extraction minière de la bauxite riche en oxyde d'aluminium(alumine), sous forme de gibbsite (Al (OH)₃), la Boehmite (AlO (OH)) ou diaspore (AlO (OH)) en plus de diverses combinaisons de silice (SiO₂), oxyde de fer (Fe₂O₃), oxyde de titane (TiO₂) et autres impuretés telles que les carbonates et les sulfures à l'état de traces [10].
- 2- Extraction de l'alumine pure à partir de la bauxite, se fait principalement par le procédé Bayer inventé en 1886 [11]. Le minerai est concassé, lavé, séché, et broyé puis chauffé sous pression avec l'hydroxyde de sodium [10,12].
- 3- La production de l'aluminium pur à partir de l'électrolyse de l'alumine liquide dans la cryolithe fondue (procédé Hall-Héroult) est la méthode la plus utilisée de nos jours dans la production industrielle de l'aluminium. L'alumine, avec une température de fusion de 2050°C, nécessite un procédé chimique complexe pour dissoudre son oxyde. Le processus consiste à diminuer le point de fusion à 950°C, en mélangeant l'alumine dans une cuve revêtue de carbone qui joue le rôle d'une cathode et des tiges suspendues dans le haut de la cuve qui servent d'anodes, avec la cryolithe (sodium-aluminium-fluor) utilisée comme électrolyse. Le passage d'un courant électrique continu entraine des dépôts d'aluminium pur (liquide) au fond de la cellule [9, 13, 14].



Figure I.1 : Schéma simplifié d'une cuve d'électrolyse d'aluminium [14]

I.1.2 Caractéristiques de l'aluminium pur

L'aluminium pur est apprécié pour ses nombreuses caractéristiques mécaniques, électrochimiques et thermiques, c'est un élément du troisième groupe de la classification de Mendeleïev, dont le nombre atomique est 13, la masse atomique 26,98 g/mol et sa température de fusion est de 660°C. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC), avec un paramètre de maille 0,404 nm. La première spécificité de l'aluminium pur est sa faible densité (2,79 g/cm³), trois fois inférieur à celle de l'acier qui est de 7,8 g/cm³ et celle du cuivre à 8,94 g/cm³, avec un module de Young (module d'élasticité) de 70 GPa, inférieur à celui de l'acier (210 GPa) et du cuivre (128GPa). Avec 65% IACS (International Annealed Copper Standard) de conductivité électrique, l'aluminium pur est considérablement préféré dans les usages électriques (câbles de haute tension), la bonne conductivité thermique 237 W/m.K, contre 390 W/m.K (à 20°C) du cuivre, également apprécié dans les dissipateurs et échangeurs de chaleur [15,16].

Température de fusion	660 °C
Température d'ébullition	2519 °C
Densité	$2,7 \text{ g/cm}^3$
Résistivité électrique	2,7.10 ⁻² Ω.m
Conductivité thermique	220 W.m ⁻¹ .°K ⁻¹
Capacité thermique massique	9,102 J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹
Coefficient de dilatation	24.10 ⁻⁶ °K ⁻¹
Module d'élasticité	69000 Mpa

Tableau I.1 : Propriétés de l'aluminium pur

Malgré toutes ses caractéristiques, l'aluminium pur possède des propriétés très réduites et insuffisantes pour son utilisation dans un bon nombre d'applications :

- Faible résistance à l'usure et à la fatigue.

- Son coefficient de dilatation et sa conductivité thermique imposent des précautions en soudage et en usinage.

- Le grand retrait au moulage (3,5 % à 8,5 % en volume).

- L'élasticité peut être une gêne dans l'usinage, cependant l'ajout des éléments d'addition est nécessaire, ce qui donne plusieurs series d'alliage d'aluminium.

I.2 Les alliages d'aluminium

L'aluminium dans la majorité de ses applications est utilisé sous forme d'alliages, par ajout d'autres éléments d'addition. Il existe une très grande variété d'alliages d'aluminium, selon les éléments et le taux d'ajout ainsi que les caractéristiques recherchées.

Chaque élément d'ajout donne des caractéristiques bien spécifiques. Certains éléments d'alliage d'ajout augmentent la résistance mécanique, la résistance à la corrosion, améliorent l'aptitude à l'usinage, la malléabilité et la soudabilité.

D'autres éléments existent comme des impuretés dans l'aluminium primaire comme le fer et le silicium, ceux-ci peuvent être néfastes et diminuer ses caractéristiques mécaniques et sa stabilité électrochimique. Les éléments qui peuvent s'allier à l'aluminium pour leur solubilité supérieure à 1% sont neuf éléments. Tous les éléments d'alliage peuvent également être des additifs dans une autre série d'alliages.

Par contre, pour des raisons techniques et économiques (complexité de procédés de fabrication, de disponibilité et de coût de fabrication), on ne trouve pas de séries d'alliages à base d'éléments tels que les alliages d'argent, de zirconium, galium ...etc. Un alliage peut contenir plus d'un additif [16].

Les alliages d'aluminium classés en deux catégories, selon le procédé de fabrication en alliages corroyés (forgeage) et alliages de moulage (fonderie), et suivant le type de transformation ou traitement thermique qu'ils ont subi, ils sont regroupés en séries de familles allant de 1000 à 8000 selon l'élément d'addition.

I.2.1 Classification des alliages d'aluminium

Il existe plusieurs normes et désignations de l'aluminium et de ses alliages, les plus utilisées sont, la norme européenne EN 573 et la désignation AA (aluminum association) créée en Amérique du Nord. Elle dénombre plus de 400 alliages d'aluminium corroyé et plus de 200 alliages d'aluminium sous forme de pièces moulées et de lingots. Référencier dans le livre de l'Association de l'aluminium intitulé «International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminium and Wrought Aluminium Alloys» et dans leur Pink Book intitulé «Designations and Chemical Composition Limits for Aluminium» pour les alliages sous forme de pièces moulées et lingots.

La désignation AA est numérique et composée de quatre chiffres (XXXX), La différence de distinction entre les alliages coulés (fonderie) et corroyés (forgeage) se fait en plaçant un point après le troisième chiffre dans les alliages coulés.

a) Alliages de fonderie :

Les alliages coulés sont codés avec quatre chiffres et un point entre le troisième et quatrième chiffre (XXX.X).

• Le premier chiffre (Xxx.x) indique le principal élément chimique d'alliage, il varie de 1 à 8, précisant la série d'appartenance de l'alliage.

Série d'alliage	Élément d'alliage principal
lxx.x	99.000% d'aluminium minimum
2xx.x	Cuivre
3xx.x	Silicon Plus Cuivre et / ou Magnésium
4xx.x	Silicium
5xx.x	Magnésium
бхх.х	Série inutilisée
7xx.x	Zinc
8xx.x	Étain
9xx.x	Autres éléments

Tableau I.2 : Désignation des alliages d'aluminium de coulé

- Le deuxième chiffre et le troisième pour la série 100.0 donnent le centième pourcent au-dessus de 99% de l'aluminium, pour les autres séries ce sont des chiffres arbitraires qui identifient l'alliage dans la série.
- Le quatrième chiffre après le point indique si l'alliage est une pièce moulée (.0) ou un lingot (.1 ou .2).
 - ✓ .0 signifie que c'est une pièce moulée au sable, en coquille ou sous-pression,
 - ✓ .1 signifie que c'est une pièce de lingot.
 - 2 signifie que c'est une pièce de lingot ayant des tolérances de composition plus étroites (généralement issue de lingot d'aluminium primaire).

Exemple : l'aluminium 356.0 / 356.1 et 356.2

- 3 alliages d'aluminium dont le principal élément d'addition est le silicium, suivi du cuivre ou du magnésium
- ➢ 56. Le cinquante sixième alliages de la série 3000
- ➢ .0 Pièce moulée

- ➢ .1 pièce de lingot
- ▶ .2 pièce de lingot primaire

b) Alliages de forgeages (corroyé) :

Les alliages corroyés, qui sont mis en forme mécaniquement par des procédés tels que le laminage, l'extrusion, le forgeage, l'étirage ou le tréfilage, ont un code de désignation (AA) à quatre chiffres (XXXX).

- Le premier chiffre (Xxxx) indique le principal élément chimique d'alliage, il varie de 1 à 8 précisant la série d'appartenance de l'alliage.
- Le deuxième chiffre (xXxx) désigne le nombre de modifications effectués sur l'alliage d'origine noté (x0xx).
- Le troisième et quatrième chiffre (xxXX) dans le cas de la série 1000, désignent le centième pourcent au-dessus de 99% de pureté de l'aluminium. Pour les autres séries se sont des chiffres arbitraires qui identifient l'alliage dans la série.

Exemple : l'aluminium 1370

- ➢ 1 Aluminium pur (série 1000)
- ➢ 70 à 99,70% d'aluminium
- > 3 modifié trois fois par rapport à l'alliage de base 1070

I.2.2 Séries d'alliages et caractéristiques

Série 1000 : Cette série est constituée d'aluminium pur non allié à plus de 99% avec des traces de fer et de silicium comme impuretés. Le taux de fer et de silicium désigne le niveau de pureté dans chaque alliage de cette série, le rapport fer/silicium dois être inferieur a deux [16]. Les alliages de cette série sont appréciés pour leur résistance à la corrosion, leurs bonnes conductivité thermique, électrique et leur bonne formabilité. Ces alliages ont des propriétés mécaniques relativement médiocres, avec une faible résistance à la traction et un allongement élevé qui peuvent être améliorés par des traitements mécaniques comme la déformation plastique.

- Série 2000 : L'élément principal d'addition est le cuivre de 0,7 à 6,8% qui donne aux alliages de cette série des caractéristiques mécaniques remarquables. Par précipitation des phases CuAl₂ et/ou CuMgAl₂, le cuivre améliore nettement la résistance à la traction, la limite élastique et l'allongement. Par conséquence, il diminue la résistance à la corrosion, la formabilité et l'extrusion.
- Série 3000 : L'élément principal d'addition est le manganèse allant de 0,05 à 1,8%. Le manganèse améliore insuffisamment les caractéristiques mécaniques des alliages de cette série, mais donne à l'alliage une bonne résistance à la corrosion.
- Série 4000 : Le principal élément d'addition est le silicium, ajouté volontairement avec des quantités allant de 0,6 à 21,5%. L'ajout du silicium à l'aluminium diminue remarquablement le point de fusion de l'alliage et améliore la coulabilité et la résistance à la corrosion.
- Série 5000 : Le principal élément d'addition est le magnésium 0,2 à 6,2%, le magnésium donne aux alliages de cette série une bonne résistance à la traction, une bonne ductilité et usinabilité au même temps ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion.
- Série 6000 : Les alliages de cette série sont composés d'aluminium allié au magnésium et silicium à plus ou moins 1%. L'ajout de silicium augmente la résistance mécanique par précipitation de phase Mg₂Si et une l'aptitude à l'extrusion.
- Série 7000 : Le principal élément d'addition est le zinc qui peut aller jusqu'à 12%. Il donne une haute résistance mécanique aux alliages de cette série qui peut atteindre les 600 N/mm², par conséquent il diminue la résistance à la corrosion.
- Série 8000 : cette série contient plusieurs alliages d'aluminium allié à d'autres éléments d'addition comme le zirconium, lithium... etc. Ils sont considérés comme de nouveaux alliages ou alliages de recherche.

I.2.3 Classification suivant le durcissement

Les familles d'alliages de l'aluminium sont classées également en deux groupes, les alliages à durcissement structural (2xxx, 6xxx et 7xxx) et les alliages à durcissement par écrouissage (1xxx, 3xxx et 5xxx).

L'écrouissage correspond à l'augmentation de la résistance mécanique produite par une déformation plastique effectuée en-dessous de la température de recristallisation. Les alliages de cette catégorie ne subissent pas de traitement thermique, mais un traitement de recuit peutêtre envisagé. Le recuit intermédiaire ou final sont désigné par la lettre «O» à la fin de la désignation numérique, pour remédier aux défauts structurels des procèdes de fabrication à froid.

Les procédés à froid, tels que le laminage, le pliage ou le filage, augmentent la dureté et les propriétés mécaniques des produits, mais diminuent leur ductilité et leur capacité à la déformation. Plus la déformation est importante, plus les propriétés mécaniques sont modifiées, quelle que soit la composition de l'alliage.

Les états métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage sont identifiés par une nomenclature reconue par l'«International alloy designation system ». Elle commence par la lettre H après la désignation numérique, suivie de deux chiffres pour subdiviser les états. Le premier chiffre HXx indique lacombinaison spécifique d'opération. Le deuxième chiffre HxX indique la nuance du produit.

Hlx	Ecrouissage seul
	Sans traitements de recuit
	Alliage de la série 1xxx : bonne malléabilité
	même avec un écrouissage maximal
H2x	Ecrouissage et recuit partiel
	Durcissement par écrouissage, puis résistance
	mécanique ramenée au niveau
	souhaité grâce à un recuit partiel
H3x	Ecrouissage et stabilisation par un traitement
	thermique.
	Stabilisation des propriétés mécaniques par
	traitement thermique de basse température.
H4x	Ecroui et peint ou laqué Pour les produits
	subissant un traitement thermique lors de la
	cuisson des peintures ou des laques

Tableau I.3 Signification du premier chiffre de la nomenclature du durcissement par écrouissageselon la norme EN 515

Tableau	I.4	:	Signification	du	deuxième	chiffre	de	la	nomenclature	du	durcissement	par
écrouissa	ige se	elo	n la norme El	V 51	5							

Hx1	Nuance écrouie la moins dure
Hx2	Nuance ¼ dure : écrouissage de l'ordre de 12%
Hx4	Nuance 1/2 dure : écrouissage de l'ordre de 25%
Hx6	Nuance 3/4 dure : écrouissage de l'ordre de 50%
Hx8	Nuance dure d'un alliage : écrouissage de l'ordre de 75%
Hx9	Nuance extra-dure (propriétés de l'état Hx8 dépassées)

Les alliages à durcissement structural et précipitation sont susceptibles aux traitements thermiques. Il s'effectue en trois étapes de traitement thermique qu'on peut résumer comme suit :

1) La mise en solution

L'alliage chauffé est maintenu à température élevée jusqu'à ce que l'élément d'alliage soit complètement en solution, l'opération peut durer quelques minutes à plusieurs heures selon les dimensions de la pièce.

2) La trempe

L'opération de trempe est primordiale dans le durcissement structural, elle consiste à refroidir la pièce (généralement à une grande vitesse de refroidissement) jusqu'à la température ambiante. Le milieu de refroidissement dépend du taux de refroidissement recherché, le refroidissement rapide se fait à l'eau froide tandis que l'usage d'eau chaude permet un refroidissement long.

3) Le vieillissement

Le vieillissement peut s'effectuer en deux manières, soit à des hautes températures appelé vieillissement artificiel, soit à la température ambiante appelé vieillissement naturel.

Dans certains alliages, une précipitation suffisante se produit en quelques jours, à température ambiante, afin d'obtenir des produits stables avec des propriétés adéquates pour de nombreuses applications. D'autres alliages, avec des réactions de précipitation lentes à température ambiante, sont toujours traités thermiquement par précipitation avant d'être utilisés [17].



Figure I.2 : Etapes de durcissement structural

La nomenclature des alliages durcis par précipitation est caractérisée par la lettre T suivi d'un ou plusieurs chiffres. Les différentes variantes de traitement thermique sont énumérées dans le Tableau I.4 [17].
Traitement thermique	Description du traitement thermique
T1	Refroidissement à partir de la mise en forme à chaud et vieillissement naturel
T2	Refroidissement à partir de la mise en forme à chaud, déformation à froid et vieillissement naturel
T3	Mise en solution, trempe, mise en forme à froid et vieillissement naturel
T4	Mise en solution, trempe et vieillissement naturel
T5	Refroidissement à partir de la mise en forme à chaud et vieillissement accéléré
Тб	Mise en solution, trempe et vieillissement accéléré
Τ7	Mise en solution, trempe et stabilisation (survieillissement)
T8	Mise en solution, trempe, mise en forme à froid et vieillissement accéléré
Т9	Mise en solution, trempe, vieillissement accéléré et mise en forme à froid
T10	Refroidissement à partir de la mise en forme à chaud mise en forme à froid et vieillissement accéléré

 Tableau I.4 : Nomenclature des traitements thermiques [17]

II Comportement vis àvis de la corrosion de l'aluminium et ses alliages

II.1 La corrosion

La corrosion des matériaux métalliques est un phénomène majeur dans l'industrie métallurgique, c'est une réaction entre le métal et son environnement qui se fait comme une réaction de retour à l'état initial du minerai (état d'oxyde stable avant élaboration du matériau).

On peut citer trois types de corrosion selon l'agent corrosif et l'environnement, la corrosion chimique (par élément chimique comme l'oxygène), la corrosion bactérienne et la corrosion électrochimique (par passage d'un courant).

La corrosion électrochimique aura lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus. Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions. Le courant ionique mist en jeu influent le phénomène de la corrosion selon le milieu électrolytique et la température de la réaction.

La résistance à la corrosion diffère d'un matériau à l'autre suivant la couche et les caractéristiques d'oxyde qui se forment à la surface de contact avec le milieu corrosif ainsi que la passivation du matériau, avec quelques exceptions, à titre d'exemple de l'acier à bas taux de carbone qui est plus passive comparé à l'aluminium, dans un milieu chlorure la couche d'oxyde imperméable est plus résistante que celle de l'acier perméable [18, 19].

II.2 Corrosion de l'aluminium et ses alliages

La corrosion de l'aluminium et de ses alliages dans un milieu neutre est considérée comme une réaction naturelle et protectrice du métal. L'aluminium est très oxydable vu son électronégativité supérieure. Son potentiel standard de corrosion mesuré dans l'eau déminéralisée par rapport à une électrode normale à hydrogène est de -1,6 V/ENH.

En contact avec l'air ou l'eau (milieu corrosif), une couche d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) de quelques nanomètres se forme rapidement. La couche formée, considérée comme protectrice dans sa forme stable, est généralement composée de deux couches :

- ✓ une couche interne en contact avec le métal d'oxyde anhydre (Al₂O₃) très compacte et très peu conductrice. Sa structure peut être cristalline ou non, et son épaisseur, de l'ordre du nanomètre, dépend de la température.
- ✓ une couche externe poreuse se développant en milieu humide, est constituée d'oxydes hydratés (bayerite (Al₂O₃, 3H₂O) ou boehmite (Al₂O₃,H₂O)), dont l'épaisseur dépend du milieu et du temps d'exposition.

Pour mieux comprendre le comportement à la corrosion de l'aluminium on peut commencer en premier lieu par le diagramme E-pH (dit de Pourbaix) (figure II.1). Il explique la stabilité de l'aluminium en l'occurrence de la couche d'oxyde formée dans l'eau chimiquement pure en fonction du pH et son potentiel à une température de 25°C. Sans prendre en compte d'avantages paramètres internes de l'électrolyte, comme la présence d'agents agressifs (les chlorures) qui attaquent le film passifs et favorisent la corrosion localisé, ou externes telle que la variation de la température qui joue un rôle sur l'épaisseur du film passive, ni les caractéristiques métallurgiques et microstructurales du matériau.



Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix pH-potentiel à 25°C

Le diagramme met en évidence quatre domaines des états possibles du comportement de l'aluminium dans l'eau à différentes concentrations de pH.

- Le premier domaine est le degré d'oxydation zéro. A des potentiels très négatives inferieurs à -1,8 et à différents pH l'aluminium est immunisé.
- Le deuxième et troisième domaine est la corrosion de l'aluminium, vraisemblablement dû à la dissolution de la couche d'oxyde formé sur la surface de l'aluminium. Le diagramme montre deux zones d'attaque, en milieu acide qui part de pH 0 à 4, la concentration des ions H⁺conduisent à la dissolution de l'aluminium en ions Al³. Par contre en milieu basique pour un pH supérieur à 9 les ions OH⁻ entrent en jeu et conduisent à la dissolution de l'aluminium en ions AlO₂⁻.
- Le quatrième domaine est la passivation de l'aluminium, la zone trois intermédiaire du domaine acide et basique comprise entre un pH 4 et 9 permet à la couche d'oxyde d'avoir une stabilité pour une faible concentration des ions H⁺ et OH⁻.

De manière simplifié, la réaction électrochimique fondamentale de l'oxydation de l'aluminium dans un milieu aqueux est sous forme :

 $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$ (Oxydation de l'aluminium) (1)

La réduction de l'oxygène dissous :

$$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (2)

La réduction des protons H⁺ en milieu acide :

$$3 \mathrm{H}^+ + 3\mathrm{e}^- \rightarrow 3/2\mathrm{H}_2\uparrow$$
 (3)

Les protons H+ proviennent de la dissociation de l'eau :

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ (4)

L'équation (5) donne la réaction électrochimique globale de la corrosion de l'aluminium dans une solution aqueuse.

$$AI \rightarrow AI^{+3} + 3e^{-3}$$

$$3 H^{+} + 3e^{-3} \rightarrow 3/2 H_{2}\uparrow$$

$$AI + 3 H^{+} \rightarrow AI^{3+} + 3/2 H_{2}\uparrow$$

$$\acute{Eq}(5)$$

II.2.1 Différents types de corrosion d'aluminium

La corrosion de l'aluminium et de ses alliages se manifeste sous deux formes, selon les caractéristiques physicochimiques du matériau ainsi du milieu. Généralement la corrosion sous forme localisée se manifeste après rupture du film protecteur produit sous forme de corrosion généralisée.

a) Corrosion uniforme

La corrosion uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci, du fait de la dissolution du film protecteur ou simplement d'un changement de coloration si le film protecteur est stable (passivation). En effet cette couche de protection est influencée remarquablement par son environnement et la microstructure du matériau, ce qui engendre une défaillance dans la vitesse de formation de cette dernière, par conséquence la formation d'une couche non homogène sur toute la surface engendre une différence d'épaisseur. De plus les défauts surfaciques de la couche et la présence des ions corrosifs ainsi que la microstructure du matériau une corrosion localisée se forme.

b) Corrosion localisée

La corrosion localisée aura lieu lorsque les zones cathodiques et anodiques sont physiquement séparées. Elle peut être induite par des hétérogénéités de microstructure du matériau, par certaines espèces agressives présentes dans le milieu électrolytique ou encore par des phénomènes de dépôts ou de confinement de l'électrolyte à la surface du matériau, qui favorisent la destruction du film de protection aboutissant à la corrosion de l'aluminium même dans le domaine de passivation de pH (4 à 9).

La corrosion localisée se manifeste sous plusieurs formes selon la microstructure et les éléments d'alliages du matériau, ainsi que par le milieu électrolytique [20] :

1) La corrosion par piqûres

Par effet de dépassivation de l'aluminium, suite à la rupture du film d'oxyde sur la surface du matériau, la zone mise à nu se fragilise et forme des sites préférentiels d'adsorption des agents corrosifs. Pour mieux cerner le phénomène, on prend compte du matériau dans un milieu aqueux avec des agents corrosifs de chlorure. Les agents corrosifs Cl⁻ vont se localiser dans les hétérogénéités par adsorption entrainant la rupture du film d'oxyde, la corrosion localisée par piqûre commence à s'installer sur l'aluminium et permet la formation d'un complexe chlorure d'aluminium (AlCl⁻4) intermédiaire [20].



Figure II.2 : Mécanisme de corrosion par piqûre des alliage d'aluminium [18]

La piqûre initiale se propage et provoque la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al³⁺. Par la suite une déposition des ions Cl⁻ au fond de la piqûre pour former une couche stable.

Cette dernière est déstabilisée par hydrolysassions des chlorures d'aluminium $(Al(OH)_2Cl)$. Une acidification est provoquée au fond de la piqûre à des pH inferieur à trois. La diffusion vers l'ouverture de la piqûre des ions Al^{3+} , ceux-ci vont rencontrer un milieu de

plus en plus alcalin modifié préalablement par la formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H+, les ions vont précipiter et se déposer sous forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ autour de la piqûre.

L'accumulation de ces produits pousse à la fermeture de la piqûre, par conséquence la repassivation de la piqûre ou la déstabilisation de la couche qui induit la propagation de la piqûre [18, 21].

La corrosion par piqures peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqures par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqures.

2) La corrosion par crevasse (caverneuse)

La corrosion caverneuse se produit dans des interstices d'assemblage entre deux matériaux de même nature (même composition chimique) ou des zones confinées comme des cavernes et des crevasses qui se forment sur la surface du matériau. Cette forme de corrosion s'installe à la formation d'une pile à aération différentielle entre le milieu confiné (crevasse, caverne) et la solution électrolytique. Le processus de formation de la corrosion caverneuse n'est pas différent de celui de la corrosion par piqûre, la différence est dans le développement de cette corrosion par piqûre qui se développe dans la profondeur de la piqûre.

Cette forme de corrosion touche rarement l'aluminium et ses alliages surtout pour les alliages à faible taux de cuivre [20].



Figure II.3 : Corrosion par crevasse

22

3) La corrosion galvanique

La corrosion galvanique se manifeste entre deux matériaux de nature différente, en contact dans le même milieu électrolytique. Comme elle s'initie du couplage galvanique des particules intermétalliques et des phases secondaires avec la matrice, ce qui engendre deux zones cathodiques (généralement pour les phases et les particules intermétalliques) et anodique (la matrice d'aluminium). Dans ce cas, la matrice (la zone la moins noble) se dissout autour des particules intermétalliques (la zone la plus noble).

Dans ce qui suit on va voir l'influence des particules intermétalliques sur la corrosion de la matrice d'aluminium.

Le tableau ci-dessous donne une classification de quelques éléments suivant leur noblesse.

Matériau actif (-)	Magnésium et ses alliages					
↑	Zinc					
	Acier galvanisé					
	Alliages d'aluminium, série 5000,3000, 6000					
	Aluminium, série 1000					
	Cadmium					
	Alliage d'aluminium, série 2000					
	Acier bas carbone					
Ecorr	Plomb					
	Cuivre					
	Bronze					
	Alliage de cuivre					
	Nickel					
	Argent					
	Titane					
	Acier inoxydables					
	Graphite					
Matérian passif (+)	Or					
	Platine					

Tableau II.1 Classification de quelques éléments suivant leurs noblesses.

4) La corrosion interganulaire

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion structurelle, qui a lieu le long des joints de grains, causée par la différence de composition et la création des sites cathodiques et anodiques continus ou discontinus entre les précipités le long des joints de grains et la matrice.

Ces sites à potentiel diffèrent engendrent une dissolution de la zone moins noble, dans le cas des alliages de série 2000, généralement la dissolution de la matrice adjacente aux joints de grains, appauvries en cuivre, ou le joint de grain lui-même dans le cas des alliages des séries 5000 et 6000.

La figure suivante montre une corrosion intergranulaire, en dissolution des limites de joints de grains de l'alliage AA6082 après immersion de dix minutes dans la solution de chlorure de sodium.



Figure II.4 : Corrosion intergranulaire [22]

5) La corrosion feuilletante ou exfoliante

La corrosion feuilletante est une forme de corrosion structurelle, qui est similaire à la corrosion interganulaire. Elle se propage dans une multitude de plans parallèles à la surface de la pièce. Ces plans sont séparés par des feuillets de métal non attaqués qui sont repoussés de la surface du métal, par le gonflement des produits de corrosion des zones attaquées [23].



Figure II.5 : Corrosion feuilletante [23]

6) La corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte est une corrosion structurelle qui résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu corrosif. Des fissures s'amorcent dans la direction perpendiculaire à la contrainte appliquée et se propagent généralement le long des joints de grains par électrochimie ou par l'hydrogène qui peut s'insérer dans le métal sous forme atomique, qui va diffuser et s'accumuler dans les zones de déformation plastique où il est plus soluble. L'hydrogène va ensuite accentuer la décohésion intergranulaire et favoriser la propagation des fissures de corrosion sous contrainte.



Figure II.6 : Corrosion sous contrainte [24]

II.3 Influence des éléments d'alliage et des précipités sur la corrosion

Le taux d'éléments d'alliage ajoutés à l'aluminium, comme vu ci-dessus, donnent la série d'appartenance de l'alliage. Les éléments d'alliage améliorent les caractéristiques mécaniques de l'aluminium et la mise en forme de ce dernier, par contre des inconvénients sur le comportement électrochimique existent.

D'une manière générale, les éléments d'ajout à la matrice d'aluminium peuvent être en solution solide suivant leur solubilité ou comme précipités intermétalliques avec d'autres éléments d'addition. Ainsi les éléments d'additions modifient le potentiel de corrosion des alliages d'aluminium dans le sens anodique ou cathodique suivant leur teneur.

Adam et al mentionnent que l'ajout du manganèse diminue la différence de potentiel entre la matrice et les intermétalliques, ce qui réduit l'étendue de la corrosion globale. Les composés intermétalliques du chrome sont également capables de dissoudre le fer. D'autre part, le manganèse augmente la solubilité de Fe [25].

La figure I.8 nous montre l'évolution du potentiel de corrosion de l'aluminium suivant le taux d'ajout d'élément d'alliage.



Figure II.7 : Potentiel de corrosion de l'aluminium suivant la teneur d'élément d'alliage

La formation des particules intermétalliques ou la ségrégation de secondes phases dans l'alliage, sont responsables d'une dégradation accélérée de la matrice d'aluminium. Où les particules intermétallique ont un comportement plus au moins anodique ou cathodique par rapport à la matrice ce qui produit des micropiles par conséquence une attaque corrosif localisée.

Chapitre I

Qi et al ont attribué l'accélèration de la corrosion localisée à la dissolution de la matrice autour des particules intermétalliques riches en fer. Ces particules jouent le rôle des microcathodes par rapport à la matrice [26].



Figure II.8 : Différence de potentiel entre la matrice et les particules intermétalliques [27]

Brito et al relatent que la phase Al_6 (Fe, Mn) agit comme une cathode, d'où la dissolution est localisée le long des frontières entre les particules intermétalliques Al_6 (Fe, Mn) et la matrice d'aluminium. Cela révèle aussi que le nombre élevé de piqûres se produit dans les régions à forte densité de particules intermétalliques (figure II.9), ce qui induit une dissolution anodique de la matrice environnante [28].





Zacalarska et al annoncent qu'il existe de nombreuses particules de seconde phase telles que les particules AlMgMn, AlMnCr, AlMnSi, qui ne sont anodique à la matrice. Cependant, on pourrait s'attendre à ce que ces particules soient toujours les sites de nucléation avec leur dissolution et produire de petites piqûres [21].

Le tableau ci-dessous nous montre quelques particules intermétalliques suivant leur potentiel de corrosion en milieu chloruré et leur comportement cathodique ou anodique par rapport à la matrice d'aluminium.

	Particule intermétallique /	E _{CORR}
	Seconde phase	(mV_{ECS})
ſ	Si	-170
portiou los	Al ₃ Ni	-430
cathodiques	Al ₂ Cu	-440
cumourques	Al ₃ Fe	-470
ι	Al ₆ Mn	-760
	Al	-840
ſ	Al ₂ CuMg	-910
norticular	MgZn ₂	-960
anodiques	Al_3Mg_2	-1150
anounqueo	Mg ₂ Si	-1190
L.	Al_8Mg_5	-1240

Tableau II.1 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chlorure

III Comportement à la corrosion de l'aluminium série 1000

La série 1000 avec une teneur en aluminium allant de 99% en poids, comprend tous les alliages faiblement allié, par exemple pour les alliages AA1100 à 99,99% en poids, pour les alliages AA1199 [18].

Comme on la mentionné ci-dessus, l'aluminium est très oxydable vu son électronégativité supérieure. Malgré cette électronégativité il a une bonne résistance à la corrosion appropriée par la naissance d'une couche protectrice d'alumine. En effet cette couche d'alumine est influencée par plusieurs facteurs non seulement par les éléments d'alliage et la composition de la solution électrolytique (concentration en oxygène, pH, concentration et nature des ions, température...etc.), mais aussi les modes de fabrication et préparation du matériau jouent également un rôle important (procédés de fabrication, rugosité).

III.1 Influence de la pureté de l'aluminium

Plusieurs travaux ont été effectués sur l'influence du degré de pureté de l'aluminium sur le comportement vis àvis de la corrosion. Matsusaka et al ont étudié le comportement à la corrosion de 6 grades de l'aluminium de pureté commerciale (99% à 99,95%), et de très haute pureté jusqu'à 99,99999 %, dans l'acide chlorhydrique. Les résultats de l'étude montrent une différence drastique dans la morphologie de corrosion entre les échantillons de pureté commerciale (dû à la présence de particules intermétalliques riche en fer). Mais une différence insignifiante entre entre les échantillons de haute pureté. Avec un raprochement la morphologie de corrosion des échantillons de pureté commerciale et de haute pureté (Figure III.1) [29].



Figure III.1 : Comportement a la corrosion de l'aluminium de pureté commerciale (3N) et de haute pureté (6N) [29]

Les travaux de Suter et al ont montré que les courbes de polarisation micro électrochimiques indiquent que la quantité d'impuretés joue un rôle important, où des piqûres ont été initiées à des potentiels plus négatifs (mins noble) sur un aluminium à 99.99% de pureté que sur d'autres échantillons plus purs. Entre autre les aluminiums à 99.999% et à 99,9999 % de puretés ont un potentiel de piqûre similaire [30], ce qui correspond aux résultats de Matsusaka et al [29].

Les impuretés d'aluminium peuvent influencer le comportement des piqûres en différentes manières. Ils peuvent former des inclusions ou des précipités qui agissent comme des sites d'initiation préférentiels pour la corrosion localisée.Si les impuretés, plus nobles que l'aluminium, sont dissoutes de manière homogène dans la masse, elles rendent la matrice plus noble et améliorent sa résistance à la corrosion [30].

III.2 Influences des particules intermétalliques

Les alliages de la série 1000 sont certes faiblement alliés, mais la présence de particules intermétalliques riches en fer joue un rôle majeur dans le comportement à la corrosion de ces

alliages. Les particules intermétalliques sous forme d'inclusions ou de précipités peuvent influencer l'apparition de piqûres de diverses manières. Ce sont des sites privilégiés pour l'initiation de la corrosion localisée, si les niveaux de concentration en fer et en silicium, sont supérieurs aux limites définies par les nuances normalisées de cette série [27].

Les phénomènes de corrosion observés pour les alliages de la série 1000 sont généralement liésaux particules de types Al3Fe [31].

Ambat et al affirment que la présence d'une densité plus élevée de particules intermétalliques à un effet significatif sur la réaction cathodique de l'aluminium, plus le nombre de particules intermétalliques riche en fer est élevée, plus la réactivité cathodique est grande [32].

Osório et al montrent après les tests de corrosion dans une solution de NaCl à température ambiante de deux alliages d'aluminium allié de 0,5% et 1,5% en fer, après comparaison des branches anodique et cathodique des courbes de polarisation, que malgré les densités de courant plus élevées présentées par l'alliage 0,5% en fer, il a une meilleure résistance à la corrosion par piqûres que celle de l'échantillon d'alliage à 1,5% de fer. Les auteurs ont associé ce résultat à la différence quantitative des partiques Al₆Fe entre les deux échantillons, qui conduisent à la formation de cellules électrochimiques locales et la matrice riche en aluminium [33], ce qui correspond au résultat de Ambat et al [32]. En revanche, dans un autre travail les auteurs remarquent qu'une distribution plus étendue des particules intermétalliques riches en fer (Al₆Fe), fournit un effet protecteur avec la phase riche en aluminium dans le mélange eutectique, ce qui se traduit par un meilleur comportement électrochimique général [33].

Des mesures micro électrochimiques effectuées par Suter et al sur des Al 99,99% avec de petites quantités de cuivre montrent qu'une teneur en cuivre supérieure à 300 ppm n'a aucun effet bénéfique. Cette teneur en cuivre conduit probablement à la formation des inclusions ou précipitations qui agissent comme des sites d'initiation à la corrosion localisée [30].

III.3 Influence de la solution électrolytique

On a déjà vu dans la partie ci-dessus 'corrosion de l'aluminium et ces alliages', l'influence de la différence de pH (milieu acide, neutre et basique) sur la couche de passivation formée de l'aluminium. Ambat et al [32] notent qu'une diminution locale du pH dans la solution à des valeurs plus neutres baisse la densité de courant anodique, ce qui conduit à une diminution de la solubilité du film passif.

En plus du pH du milieu, la présence des ions chlorure influe considérablement la corrosion. Van Ghem et al ont étudié l'influence de la concentration des chlorures dans l'électrolyte, sur le comportement à la corrosion de l'aluminium de purté commercial AA1050 et l'aluminium de haute pureté à 99,99%. Ils ont conclu que l'alliage AA1050, lorsqu'il est immergé dans les solutions Cl⁻ et ClO_4^- , présente une corrosion galvanique et par piqûre, contrairement aux échantillons immergés dans la solution riche en SO_4^{-2} . Pour étudier l'effet de l'oxygène sur la corrosion de l'aluminium ou plus exactement l'effet du milieu confiné ou non confiné, les mêmes auteurs n'ont observé aucune différence de corrosion sur un aluminium de haute pureté dans des solutions de chlorure neutre aérées et désaérées. Pour conclure, le potentiel de corrosion de l'aluminium est influencé par la présence de précipités et/ou la concentration en oxygène [34].

La figure III.2 montre la morphologie de corrosion sur l'aluminium pur AA1050 immergé dans une solution chlorure et sulfate. La figure montre l'agressivité des ions chlorures sur le comportement à la corrosion.



Figure III.2 : Influence de différentes solution électrolytique sur le comportement a la corrosion de l'aluminium AA1050 [34]

III.4 Influence de l'état de surface

L'état de surface des matériaux joue un rôle considérable sur la corrosion de l'aluminium pur. La rugosité de la surface influe négativement sur l'uniformité de la couche d'oxyde, ce qui crée des lacunes et une différence d'épaisseur de la couche [30].

Les défauts proches de la surface produits par le laminage avec des vides de taille nanométrique ne sont pas immunisé par la couche protectrice de corrosion formée [35]. Martin et al [36], ont constaté que les crêtes formées par le laminage sont des sites privilégiés pour la nucléation des piqûres et leur répartition dépend du procédé de fabrication de la tôle mince. Les même résultats sont annoncé par Hebert et al [37].



Figure III.3 : Etat de surface d'une feuille laminée suivant le temps d'immersion [36]

IV Etat de l'art de l'aluminium AA1370

L'aluminium 1370 appartient à la famille série 1000 de l'aluminium faiblement allié, cette famille appartient aux alliages à durcissement par écrouissage. Le deuxième chiffre indique qu'il est le résultat des trois modifications de l'alliage de base 1070, les deux derniers chiffres indiquent la teneur maximale en aluminium, au moins 99,70% d'aluminium. Sa désignation AA (Aluminum Association) est AA1370, sa désignation ISO et européenne sont respectivement EA199,7 et AW-EA199,7.Sa composition chimique selon la norme EN 573-1 est donné dansle tableau IV.1 [38], [39].

Tableau IV.1 Composition chimique de l'aluminium AA1370 selon la norme EN 573-1 [39]

C:	Fa	~	Ma	Ma	Cr	C	Cr	7.0	Ca	Demorranos	Autr	es	A 1
51	ге	Cu	MI	Mg	Cr	Zn	Ga	Remarques	Chaque	Total	AI		
0,10	0,25	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02 B; 0,02 V+Ti	0,02	0,10	99,70		

L'alliage AA1370 est utilisé pour des emballages à usage alimentaire et fils à usage électrique pour ses bonnes caractéristiques mécanique et électrique. Les propriétés mécaniques et électriques de l'alliage AA1370, dépendent de son procédé de mise en forme et du taux d'écrouissage qui lui est imposé. On peut le trouver sous forme de tige de diamètre de 24 mm, fabriquée par coulée continue et laminage, ou des fils obtenus par un procédé de tréfilage(d'étirage à froid) en plusieurs étapes, qui peut atteindre un fil de 0,52 mm de diamètre [38].

IV.1 Fil d'aluminium AA1370

L'utilisation intensive de l'aluminium AA1370 dans la fabrication des conducteurs électriques est essentiellement due à l'association exceptionnelle de sa conductivité électrique élevée et sa faible densité. L'utilisation de l'alliage AA1370 est très variée, on peut le trouver comme fil d'acheminement d'électricité nu ou isolé.

- les fils pour câbles nus aériens (câbles homogènes ou câbles mixtes aluminium-acier) : On trouve dans ces fils une résistance mécanique (Rm) minimale allant de 188 MPa pour les fils de diamètre 1,5 à 1,75 mm, 162 MPa pour les fils de diamètre 3,5 à 3,75 mm, ainsi qu'une résistivité maximale de 2,826 μΩ.cm (ce qui correspond à une conductivité relative minimale de 61 % IACS).
- les fils pour câbles isolés pour lesquels on recherche une résistivité aussi faible que possible et une bonne aptitude au compactage, ces fils sont réalisés à partir du fil machine plus mou (Rm : 60 à 110 MPa) directement par tréfilage [38].

Le fil électrique soumis à des traitements de tréfilage continu jusqu'à l'obtention du diamètre adéquat, ce qui engendre au matériau des propriétés différentes de l'état initial par écrouissage, par conséquence, une anisotropie de la microstructure conduit à la mise en place d'une structure de déformation avec unenchevêtrement des dislocations et une nouvelle texture.

Le tableau I.6 montre l'augmentation de la résistance mécanique (Rm) avec l'augmentation du taux d'écrouissage avec une légère augmentation de la résistivité électrique. Tandis que diminution de la ductilité.

Tableau IV.2Propriétés mécaniques et électriques de l'aluminium dans différents étatsmétallurgiques selon la norme NF EN 1715-1

Etat métallurgique	R _m (MPa)	A ₁₀₀ (%)	Résistivité (μΩ.cm)
Recuit O	60-80	40	2,725
H11	80-95	25	2,785
H12	95-110	20	2,801
H13	105-120	16	2,801
H14	115-130	14	2,801

Pour remédier aux modifications des propriétés mécaniques, un traitement de restauration et de recristallisation par recuit intermédiaire ou final seront effectué.

Les traitements de recuit engendrent une augmentation de l'allongement à la rupture ainsi qu'une baisse de la résistance mécanique du matériau, avec un gain en adoucissement.

La figure I.14 donne, les courbes typiques de variation de la charge de la résistance maximum, de l'allongement et de la résistivité en fonction de la température de traitement thermique pour le fil AA1370 tréfilé à 3 mm de diamètre et recuit 4 h en four statique.



Figure IV.1 : Variation des caractéristiques mécaniques et électriques en fonction de la température de traitement thermique du fil d'Aluminium AA 1370 [38]

Le tableau I.10 donne les variations des caractéristiques mécaniques et électriques du fil d'aluminium 1370 de différents diamètres d'état initial et d'état final de diamètre de 3mm après tréfilage et traitement thermique.

		Fil machine de départ							Fil pour conducteurs électriques					Annlingtions
	Nuance	État	Ø (mm)	R _m (MPa)	A₂₀₀ (%)	ρ _{max} (μΩ · cm)	C _{min} (% IACS) <u>(1)</u>	État	Ø (mm)	R _m (MPa)	A ₂₀₀ (%)	ρ (μΩ · cm)	C (% IACS) (1)	principales
	1370	0 F F F F	7,5à 9,5 9,5à 12 9,5à 12 9,5à 12 9,5à 12 9,5à 12	60 à 75 80 à 95 95 à 110 105 à 120 115 à 130	30 à 35 13 à 25 8 à 22 5 à 20 4 à 15	2,755 2,785 2,801 2,801 2,801	62,6 61,9 61,5 61,5 61,5	H16 H16 H18 H18 H18	3,0 3,0 3,0 3,0 3,0	147 160 170 180 190	3 2,5 2 2 2	2,725 2,770 2,780 2,790 2,805	63,3 62,2 62,0 61,8 61,5	Câbles isolés Bobinage Câbles nus
	 (1) % IACS : pourcentage de conductivité du matériau considéré par rapport à celle d'un cuivre de référence de résistivité p₂₀ = 1,724 1 × μΩ · cm pour lequel C = 100 %. C (% IACS) = 1,724 1 × 100 / ρ (μΩ · cm) (2) Fil émaillé recuit au passage (caractéristiques du fil désémaillé). (3) Recuit final en four statique. (4) Recuit final en continu sur ligne tandem. 													

Tableau IV.2 : Caractéristiques des aluminiums 1370 pour conducteurs électrique [37]

IV.1.1 Etat métallurgique de l'aluminium AA1370

Plusieurs études sont faites sur les fils d'aluminium AA1370 pour étudier et améliorer leurs comportements mécaniques et électrochimiques ainsi leurs aptitudes à la substitution aux cuivres. L'alliage AA1370 comme les alliages de la série 1000, ses propriétés dépendent fortement de leurs teneurs et distribution des intermétalliques.

Gravina et al ont étudiés les états métallurgiques de trois types différents d'échantillons d'alliage AA1370, issus des étapes du procédé de mise en forme du fil, allant d'un barreau de diamètre 9,5 mm, passant à l'état intermédiaire après tréfilage jusqu'au diamètre fin de 0,52 mm du fil, et de l'état finalnommé fil recuit.Les observations optiques de ces différents états métallurgiques ont permis de révéler la présence de nombreuses particules intermétalliques riches en fer. Ces précipités se présentent sous forme de bâtonnets ou sous forme plus globulaire avec une taille comprise entre 0,5 et 3µm. La diffraction à rayons X montre que les particules intermétalliques riches en fer sont de nature Al₁₇Fe₄Si₂ de paramètre de maille cubique a=12,56 Å [40]. Slimani et al ont montré la présence de deux types de particules intermétalliques riches en fer dans le même alliage de diamètre 2mm [41].



Figure IV.2 : Image MEB des particules intermétalliques de l'alliage AA1370 [41]

IV.1.2 Corrosion de l'aluminium AA1370

Gravina et al et slimani et al ont conclu que la corrosion de l'alliage AA1370 est influencée par la présence des particules intermétalliques riches en fer et au phénomène du couplage galvanique de ces particules avec la matrice adjacente ainsi leurs tailles et leurs distributions dans la matrice, ce qui rend l'alliage sensible à la corrosion par piqûres [40 - 42].

Gravina et al ont également montré que à partir des piqûres, une corrosion préférentielle se développe dans les joints de grain pénétrant dans la matrice environnante [40].

Les mêmes auteurs ont mentionné que le tréfilage à froid avait un effet néfaste sur la résistance à la corrosion du fil d'aluminium AA 1370. Le traitement de recuit du fil a permis la recristallisation de la structure ainsi qu'une amélioration dans le comportement à la corrosion [40].

Conclusion

Par le biais de cette recherche bibliographique ont a pu consulter un nombre des travaux de recherche sur l'aluminium et ses alliages en général et celui de la série 1000, en particulier l'alliage AA1370. On a mis en évidence l'importance des éléments d'alliage et son taux d'ajout sur la classification, les caractéristiques mécaniques structurelles et microstructurales.

La cinétique et la morphologie de corrosion de l'aluminium sont influencées par plusieurs facteurs. Un changement de la microstructure ou caractéristiques mécaniques par le changement d'un élément d'alliage peut agir positivement ou négativement sur la résistance à la corrosion et même sur la forme de cette dernière.

Non seulement le taux des éléments d'alliages pout causer des modifications sur la microstructure et caractéristiques mécanique de l'aluminium, mais comme tous les matériaux métalliques, il est influencé par la température et les déformations. Ces deux dernières peuvent causer des changements radicaux dans les comportements et la microstructure ainsi que la texture de l'aluminium.Une déformation sévère peut donner un aluminium à grains ultrafins avec un nouveau comportement mécanique et électrochimique, en l'occurrence une augmentation de la résistance mécanique, une diminution de l'allongement et un comportement différent à la corrosion électrochimique.Ce qu'en va voir dans le chapitre qui suit.

Références

- [1] R. Kumar, A. Gupta, A. Kumar, R. N. Chouhan, and R. K. Khatirkar, "Microstructure and texture development during deformation and recrystallisation in strip cast AA8011 aluminum alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 742, pp. 369–382, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.280.
- [2] J. R. Davis, *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. Asm International, 1999.
- [3] J. Lan, X. Shen, J. Liu, and L. Hua, "Strengthening mechanisms of 2A14 aluminum alloy with cold deformation prior to artificial aging," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 745, pp. 517–535, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.12.051.
- [4] A. Laurino, E. Andrieu, J.-P. Harouard, G. Odemer, J.-C. Salabura, and C. Blanc, "Effect of corrosion on the fatigue life and fracture mechanisms of 6101 aluminum alloy wires for car manufacturing applications," *Materials & Design*, vol. 53, pp. 236–249, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.06.079.
- [5] R. Gravina *et al.*, "Corrosion behaviour of AA 1370 strands for wires: Identification of the critical metallurgical parameters," *Corrosion Science*, vol. 134, pp. 112–121, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.016.
- [6] M. Reboul, "Corrosion des alliages d'aluminium," p. 19.
- [7] B. Craig, T. Schoetz, A. Cruden, and C. Ponce de Leon, "Review of current progress in non-aqueous aluminium batteries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 133, p. 110100, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110100.
- [8] M. Brassard, "Thèse de doctorat," p. 128.
- [9] I. Djuri, "Kinetic Modelling of Different Bauxite Types in the Bayer Leaching Process," *Canadian MetallurgiCal Quarterly*, vol. 49, no. 3, p. 10.
- [10] C. Vargel, "Historical reviews," in *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2020, pp. 3–6. doi: 10.1016/B978-0-08-099925-8.00001-6.
- [11] J. Chen *et al.*, "High-efficiency extraction of aluminum from low-grade kaolin via a novel low-temperature activation method for the preparation of poly-aluminum-ferricsulfate coagulant," *Journal of Cleaner Production*, vol. 257, p. 120399, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120399.
- [12] E. Jeddi, "Numerical study of anodic voltage drop in the hall-heroult cells by finite element method," p. 180.
- [13] G. Gauvin, "Investigation de l'augmentation de la résistivité des barres collectrices utilisées dans les cuves d'électrolyse d'aluminium," p. 85.
- [14] C. Vargel, "The advantages of aluminium," in *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2020, pp. 9–16. doi: 10.1016/B978-0-08-099925-8.00003-X.
- [15] C. Vargel, "Physical properties of aluminium," in *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2020, pp. 7–8. doi: 10.1016/B978-0-08-099925-8.00002-8.
- [16] "ASM Metals HandBook Volume 4 Heat Treating.pdf."
- [17] C. Vargel, "1XXX Series," in *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2020, pp. 447–451. doi: 10.1016/B978-0-08-099925-8.00030-2.
- [18] R. Ambat, A. J. Davenport, G. M. Scamans, and A. Afseth, "Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 11, pp. 3455–3471, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.01.005.
- [19] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, "Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection," in *Intermetallic Matrix Composites*, Elsevier, 2018, pp. 425–462. doi: 10.1016/B978-0-85709-346-2.00015-7.

Chapitre I

- [20] Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting corrosion of aluminum," *Corrosion Science*, vol. 41, no. 9, pp. 1743–1767, Aug. 1999, doi : 10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
- [21] X. Zhang, Y. Lv, T. Hashimoto, J.-O. Nilsson, and X. Zhou, "Intergranular corrosion of AA6082 Al–Mg–Si alloy extrusion : The influence of trace Cu and grain boundary misorientation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 157228, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157228.
- [22] L. Wang, J. Liang, H. Li, L. Cheng, and Z. Cui, "Quantitative study of the corrosion evolution and stress corrosion cracking of high strength aluminum alloys in solution and thin electrolyte layer containing Cl-," *Corrosion Science*, vol. 178, p. 109076, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109076.
- [23] de Damborenea, "Stress corrosion cracking behaviour of 7989 AlĐLi alloy at 202 K[The e}ect of grain structure," *Corrosion Science*, p. 10.
- [24] "adam1996.pdf."
- [25] M. Qi, Y. Kang, Q. Qiu, W. Tang, J. Li, and B. Li, "Microstructures, mechanical properties, and corrosion behavior of novel high-thermal-conductivity hypoeutectic Al-Si alloys prepared by rheological high pressure die-casting and high pressure diecasting," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 749, pp. 487–502, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.178.
- [26] R. Ly, K. T. Hartwig, and H. Castaneda, "Influence of dynamic recrystallization and shear banding on the localized corrosion of severely deformed Al–Mg–Si alloy," *Materialia*, vol. 4, pp. 457–465, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.mtla.2018.11.005.
- [27] C. Brito, T. Vida, E. Freitas, N. Cheung, J. E. Spinelli, and A. Garcia, "Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg–Si alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 673, pp. 220–230, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.161.
- [28] "matsusaka2000.pdf."
- [29] T. Suter, Y. Müller, P. Schmutz, and O. von Trzebiatowski, "Microelectrochemical Studies of Pit Initiation on High Purity and Ultra High Purity Aluminum," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 339–348, May 2005, doi: 10.1002/adem.200500067.
- [30] O. Seri and M. Imaizumi, "the dissolution of FeAl₃ intermetallic compound a n d deposition on aluminum in a1c13 solution," p. 13.
- [31] R. Ambat, A. J. Davenport, G. M. Scamans, and A. Afseth, "Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 11, pp. 3455–3471, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.01.005.
- [32] W. R. Osório, L. C. Peixoto, P. R. Goulart, and A. Garcia, "Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al–Fe alloys in a NaCl solution," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 9, pp. 2979–2993, Sep. 2010, doi : 10.1016/j.corsci.2010.05.011.
- [33] E. V. Gheem and J. Vereecken, "Influence of different anions on the behaviour of aluminium in aqueous solutions," p. 8.
- [34] X. Wu, P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, and K. R. Hebert, "Detection of Corrosion-Related Defects in Aluminum Using Positron Annihilation Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, no. 12, pp. 3361–3368, Dec. 1994, doi : 10.1149/1.2059340.
- [35] T. Martin and K. R. Hebert, "Atomic Force Microscopy Study of Anodic Etching of Aluminum : Etching Morphology Development and Caustic Pretreatment," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 2, p. B101, 2001, doi : 10.1149/1.1341242.
- [36] K. R. Hebert, H. Wu, T. Gessmann, and K. Lynn, "Positron Annihilation Spectroscopy Study of Interfacial Defects Formed by Dissolution of Aluminum in Aqueous Sodium

Hydroxide," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 2, p. B92, 2001, doi: 10.1149/1.1341241.

- [37] "extrait_technique de l'ingenieur.pdf."
- [38] "1370." https://www.euralliage.com/1370.htm (accessed Nov. 11, 2020).
- [39] R. Gravina *et al*, "Corrosion behaviour of AA 1370 strands for wires : Identification of the critical metallurgical parameters," *Corrosion Science*, vol. 134, pp. 112–121, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.016.
- [40] R. Slimani, N. Zazi, and J.-P. Chopart, "Investigation of nickel deposition onto section and central longitudinal surfaces of AA1370 aluminum electrical wire with and without a weak permanent magnetic field," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 52, no. 1, pp. 111–118, Jan. 2016, doi: 10.1134/S2070205116010214.
- [41] R. Gravina, N. Pébère, A. Laurino, and C. Blanc, "Corrosion behaviour of an assembly between an AA1370 cable and a pure copper connector for car manufacturing applications," *Corrosion Science*, vol. 119, pp. 79–90, May 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.02.022.

Chapitre II

D

А.

CHAPITRE II Elaboration des matériaux à grains fins

I Introduction

Le comportement mécanique et électrochimique des matériaux dépend fortement de la granulométrie et la microstructure des matériaux, principalement sur la limite élastique et ductilité. Plusieurs travaux affirment que la taille des grains a une influence sur le comportement mécanique des matériaux.

La loi de Hall-Petch qui relie la taille des grains aux contraintes de déformation du matériau, donne une relation inversement proportionnelle entre les deux. Le contrôle de la microstructure ainsi que du raffinement du grain a été largement développé depuis les années 1970. Il existe de nombreuses méthodes pour l'élaboration et synthétisation des matériaux à grains fins, à l'échele des laboratoires et des industrielles.

Une approche d'affinage des grains, implique la production de nouveaux grains, directement pendant le travail à chaud, par les processus de recristallisation dynamique est employée depuis longtemps. Il existe aussi des techniques nouvelles permettent de synthétiser des matériaux à grains nanométriques telles que la méthode de dépôt électrochimique, la métallurgie des poudres, ainsi que la méthode de déformation sévère (SPD). Non nous concentrerons dans ce chapitre sur cette dernière qui sera notre sujet d'études, en particulier la méthode dite ECAP, après avoir donné quelques définitions sur les matériaux à grains fin et sur les autres methotedes d'élaborations.

I Procédés d'affinement des grains

Les alliages métalliques sont généralement polycristallins. Ils peuvent-être évalués par leur microstructure, selon la taille et l'orientation des grains, c'est-à-dire des grains cristallins dont la taille peut être millimétrique, micrométrique ou nanométrique. La réduction de la taille des grains peut se faire de plusieurs manières. La déformation plastique est un des moyens les plus connu dans l'affinage des grains. L'affinage des grains par déformation peut se faire par écrouissage au cours des procédés de formage du matériau comme le laminage et le tréfilage (la recristallisation dynamique) [3, 4, 6, 43], qui peut se faire à température ambiante, ou suivie d'un recuit a des températures élevées (la recristallisation statique) [44]. Comme il peut se faire, par déformations sévères (SPD) qui peuvent atteindre des granulométries ultrafines, de l'ordre du sous-micromètre ou nanomètre, avec une distribution uniforme et continue des grains, sous un mode d'affinement nommé la recristallisation dynamique continu pour éliminer les contraintes résiduelles issue des déformations [45–47]. Pour mieux cerner le sujet, la compréhension des différents modes de recristallisation et de déformation est nécessaire.

I.1 L'adoucissement par recuit

Le recuit est un processus thermique qui permet la restauration des caractéristiques d'un matériau après déformation. Il se produit en trois étapes, la restauration, le grossissement des grains et la recristallisation. Le terme de recristallisation est employé pour décrire le remplacement de la microstructure de déformation par une nouvelle microstructure durant le recuit [48]. Avant la recristallisation et pendant les premiers temps du recuit, la microstructure et les propriétés du matériau peuvent être partiellement récupérés par restauration [3, 8]. La figure I.1 représente un schéma de l'évolution de la microstructure durant le recuit.



Figure I.1: Représentation schématique de : a) état déformé, b) état restauré, c) état partiellement recristallisé, d) état complètement recristallisé, e) croissance normale des grains et f) croissance anormale des grains [44]

On peut distinguer deux types de recristallisation et restauration, dans le cas où la restauration et la recristallisation se produisent lors du recuit d'un matériau déformé, le

phénomène est appelé restauration et recristallisation statique. En revanche la recristallisation dynamique se produit durant la déformation [48].

a) La restauration :

On ne peut pas parler de recristallisation sans parler du phénomène de restauration. La restauration statique (Static recovery (SRV)) aura lieu durant les premières étapes du recuit, elle est responsable du développement d'une microstructure adoucie des contraintes et dislocations préalablement emmagasiné durant la déformation. Elle comprend tous les processus libérant de l'énergie stockée qui ne nécessitent pas le déplacement des joints de grains à angle élevé, mais généralement se fait par la formation des joints de sous-grains à faible angle suite aux réarrangements des dislocations pour réduire l'énergie stockée [44, 48, 49].

La restauration peut être influencée par le taux de déformation, la température de recuit et les caractéristiques du matériau (énergie de défauts d'empilement, éléments en solution solide et précipités) [44, 50].

La restauration se déroule dans un premier temps par le regroupement et la condensation des dislocations dans les parois délimitant les cellules dans les quelles la densité de dislocations est plus faible. Par la suite, il y a réduction du nombre de dislocations de signes opposés dans les parois, par annihilation et réorganisation de ces dislocations en réseaux bidimensionnels forment des sous joints de grains, ce qu'on appelle l'étape de polygonisation. Enfin certains de ces sous-grains évoluent par mouvements des sous-joints pour atteindre une structure minimisant l'énergie stockée.

Chaque grain présente donc une sous-structure constituée de cellules ou de sous-grains désorientés de quelques degrés par rapport à l'orientation initiale du grain, c'est l'étape intermédiaire entre la restauration et la recristallisation [44, 49, 50].

Un exemple de restauration dynamique (DRV) est donné par Sakai et al [48]. Sur un acier fereitique déformé plastiquement, au cours de laquelle la vitesse d'écrouissage diminue progressivement et s'approche de zéro à forte déformation, conduisant à un état d'écoulement stationnaire (Figure I.2).



Figure I.2 : Effet de la restauration dynamique sur la contrainte d'écoulement d'un acier ferittique [48]

b) La recristallisation

Le terme recristallisation est couramment utilisé, pour décrire le remplacement d'une microstructure de déformation par de nouveaux grains lors du recuit, ce qu'on appelle la recristallisation statique en anglais static recristallisation (SRX). Au cours de laquelle de nouveaux grains sont produits par nucléation et croissance de nouveaux grains, comme le montre la (Figure I.3a), une croissance graduelle des sous-grains accompagnée d'un grossissement des particules, comme le montre la figure 1.3(b). La force motrice pour la croissance de tels nouveaux grains est l'énergie stockée, associée aux dislocations et sous-joints produites lors de la déformation préalable. Dans les premiers stades de la recristallisation statique, les noyaux sont délimités par des joints de grains à faible angle, dont les désorientations augmentent progressivement jusqu'à atteindre des valeurs typiques des joints de grains à grand angle [48, 49], tandis que la formation des grains dans la recristallisation dynamique se fait par l'augmentation des sous-grains désorientés suite à l'accumulation des dislocation.

45



Figure I.3: représentation schématique de la recristallisation statique, a) recristallisation discontinu, b) recristallisation continu [48]

La recristallisation est influencée par plusieurs facteurs tels que la composition chimique du matériau, la température et la vitesse de recuit ainsi que le taux de déformation (Figure I.4). Plus la déformation est faible, plus la température de recristallisation est élevée. La température de recristallisation a lieu à la moitié de la température de fusion totale [48].



Figure I.4 : recristallisation dynamique de l'aluminium pur après plusieurs déformations [48]

Il existe deux types de transformation lors de la recristallisation comme défini par Gibbs. Nommé, Gibbs I, généralement appelé «nucléation et croissance», la transformation est étendue et large dans l'ampleur du changement structurel mais spatialement localisée avec une interface nette entre les anciennes et les nouvelles structures.

Dans le deuxième type de transformation, Gibbs II, souvent décrit comme «continue ou homogène», la transformation est initialement petite dans l'ampleur du changement structural, mais elle se produit dans toute la structure parente [49].

Sakai et al [48] ont conclu, qu'après ou pendant le recuit d'un matériau qui a subi des petites déformations, des nouveaux grains se forment par la recristallisation statique ou dynamique sans dislocations, tandis que dans un matériau qui a subi des grandes déformations plastiques, les nouveaux grains se forment durant la déformation de manière homogène avec des joints de grains a angle élevé non équilibré et une forte densité de dislocations.

Ma et al [51] ont attribué la formation de sous grains dans un fil d'aluminium, issu de la quatrième passe de tréfilage, à la recristallisation dynamique causée par la forte déformation et la chaleur de friction entre le fil et la matrice pendant le processus d'étirage.

I.2 Les mécanismes de déformation plastique

Un matériau polycristallin soumis à des contraintes externes supérieures à sa limite élastique, subit des déformations plastiques. Le glissement et le maclage sont les principaux mécanismes de déformation des matériaux à structure cubique à face centrées (CFC) [51]. Pour les matériaux à forte énergie d'empilement, le mécanisme le plus présent est le glissement des dislocations. En revanche, la combinaison des deux mécanismes peut être observer dans les matériaux à faible énergie d'empilement [49, 51].

a. La déformation par glissement

Le glissement est le mécanisme de déformation prédominant dans les matériaux cristallin à forte énergie d'empilement. Cette déformation conduit à la formation de limites de dislocations par translation d'une partie de cristal sur l'autre, ainsi des plans de glissement apparaissent. La déformation par glissement conduit à la formation des limites de dislocation, y compris les limites géométriquement nécessaire, où des joints de grains à angles élevées (caractérisée comme des limites géométriquement nécessaire) séparent les cristallites , et les limites de dislocation formé par piégeage des dislocations [48, 49, 51]. L'évolution de ces limites est associée à des différences dans le fonctionnement des systèmes de glissement au sein

des grains, qui aboutissent à la subdivision du grain en micro-volumes (sous grains) et désorientation de ces derniers [48].

Le glissement des dislocations est en général caractérisé par un plan de glissement {hkl}, séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile et une direction de glissement appelé le vecteur de Burgers <uvw>. La figure I.5 représente un schéma à l'échelle atomique d'un glissement cristallographique montrant le plan et la direction du glissement. Le glissement dans les matériaux polycristallins se fait généralement sur le plan {111} et suit la direction <110> [48, 49, 51]. Le Tableau I.1 représente quelques structures cristallographiques avec leurs plans et directions de glissement.



Figure I.5 : représentation schismatique du phénomène de glissement

Structure cristalline	Plans de glissement	Directions de glissement	Exemples de métaux
cfc	{111}	<110>	Al, Fe γ, Cu, Ni, Au, Ag
cc	$\{110\}, \{112\},\$	<111>	Fe α, Nb, Mo
	{123}		
hc	$\{0001\}, \{10\overline{1}0\}$	<1120>	Mg, Ti, Zn, Zr α, Be

 Tableau I.1 : Résumer des plans et directions de glissement de quelques structures cristallographiques

b. La déformation par maclage

La déformation plastique par maclage se fait quand le glissement ne peut pas se produire. Dans les matériaux CFC, le maclage est favorisé par de basses températures ou de fortes vitesses de déformation, ainsi que par une faible énergie de défauts d'empilement [49], [51]. La déformation par maclage peut aussi se voir dans des matériaux monocristallins [49], ainsi que dans les structures cristallines où la déformation par glissement n'est pas possible comme la structure hexagonal compacte.



Figure I.6: schéma de déformation par maclage

Lors de la déformation par maclage, les atomes subissent une translation par cisaillement du réseau parallèlement au plan de macle et selon une direction dite de maclage telle que le réseau maclé soit symétrique du réseau primitif par rapport au plan de macle (Figure I.6).

Tableau I.2 : Résumé du maclage pour quelques structures cristallines

Structure	Direction de macle	Plan de macle
CFC	<112>	{111}
СС	<111>	{112}
HC	<101>	{1012}

Chapitre II

II Microstructures et textures de déformation

Les microstructures de déformation sont caractérisées par une subdivision des grains, avec une distribution et une orientation différente des nouveaux grains et joints de grains à angle élevé [51]. Une nouvelle texture cristallographique préférentielle se développe. Elle trouve son origine dans le processus de fabrication. En effet, elle est souvent générée par une déformation mécanique, telle que le tréfilage, ou un traitement thermique lors d'une transformation thermomécanique. La texture est représentée par l'orientation des grains <hkl> par rapport à un référentiel lié à l'échantillon (l'axe dans le cas d'un échantillon circulaire), défini par trois directions orthogonales (longitudinale, transverse et normale) [6, 49].

a. Microstructure de déformation

Doherty et al [49] et Liu et al [43] ont expliqué que la déformation par torsion conduit à la formation des limites de dislocation géométriquement nécessaires (geometrically necessary boundaries (GNB)), qui séparent les différentes régions déformés en sous grains délimités par les sous joints de grains, ce qui donne une subdivision cellulaire. Les cellules regroupées en groupe de cellules séparées par un mur de joints à dislocations denses (walled dense dislocation (WDD)), ou avec des joints de microbandes à double parois (double walled microbands (MB)), entre une cellule et une autre un sous-joint de grain à dislocations incidentes (incidental dislocation boundaries (IDB)) (**Figure II.1. (a**)).



Figure II.1: Schéma de blocs de cellules denses de dislocations (a) torsion, (b) laminage [49]

Contrairement aux blocs de cellules issues par torsion les blocs cellulaires déformés par laminage deviennent très compacts et pris en sandwich par des limites de dislocations lamellaires (lamellar dislocation boundaries LBs) qui ont remplacé les petites structures DDW et MB.

Les sous-joints de grains séparant les cellules, sont caractérisés comme des joints à dislocation incidenté avec des petits angles de désorientation. Par contre les DDW et MB "sont caractérisé comme des joints à angles élevés. Avec l'augmentation des contraintes de déformation, les GNB et les IDB augmentent leurs angles de désorientation moyenne et diminuent leurs espacements.

Le joint de grains, avec un angle de désorientation de 2° -15° par rapport à l'axe de déformation, est considéré comme un joint de grain à petit angle de désorientation (low angle boundaries (LAB)), et ceux qui sont supérieurs à 15 ° sont définis comme des joints des grains à angles élevés de désorientation (high angle boundaries) HAB [49, 51].

Il convient de mentionner que la nouvelle génération des joints de grains à grand angle (HAB) dans les matériaux écrouis à froid est principalement causée par deux mécanismes, le mécanisme microstructural et le mécanisme de texture. Selon le mécanisme microstructural, les grains originaux sont subdivisés par des frontières de dislocation, et les angles de désorientation qui leur sont associés sont augmentés avec une déformation croissante. On s'attend à ce que les HAB générés par ce mécanisme produisent des limites avec des angles de désorientation allant principalement jusqu'à 30°. Le mécanisme de texture implique la subdivision des grains par blocs de cellules et la rotation des grains subdivisés en différentes textures préférées après le processus de déformation [52].

Ma et al [51] ont fait l'expérience sur un fil d'aluminium pur, après homogénéisation des échantillons, soumis au tréfilage progressif à différents taux de déformation. Les auteurs ont partagé les taux de déformation en deux domaines, déformation élevée et faible. Les résultats montrent qu'avec l'augmentation de la déformation, la fréquence des joints de grains à petit angles de désorientation augmente et celle des joints de grains à angles élevés diminue, dans le domaine de faibles déformations. Par contre, dans le domaine de déformations élevées, la plupart des joints de grain et de dislocation sont parallèles à la direction du tréfilage avec la diminution de la fréquence des joints de grain à petits angles de désorientation et l'augmentation de la fréquence des joints de grains à angles élevés avec l'augmentation de la déformation.



Figure II.2 : Evolution de la microstructure suivant l'augmentation du taux de la déformation dans le domaine de petites déformation [51]

Les figures II.2 et II.3 montrent l'évolution de la microstructure dans les domaines de faible et grande déformation. La figure II.3 correspond clairement aux résultats annoncés par Ma et al, dans le domaine de déformation élevée citée ci-dessus.



Figure II.3: Evolution de la microstructure suivant l'augmentation du taux de la déformation dans le domaine de déformation élevée [48]

Liu et al [43], ont conclu dans leur étude sur l'effet de l'orientation des grains sur l'évolution microstructurale de l'aluminium pur laminé à froid de 5 à 50%, qu' il existe une corrélation entre l'orientation des grains et les caractéristiques de la microstructure de déformation a tous les taux de déformation. Avec l'augmentation de la déformation, le taux de diminution de l'espacement entre les cellules est beaucoup plus élevé pour les joints de grains géométriquement nécessaires (GNB) que pour les joints de grains de dislocation accidentelle
(IDB). En plus, à mesure que la déformation est augmentée, les différences microstructurales causées par les différences d'orientation des grains sont améliorées et les grains à joints de grains à petite angle de désorientation ont une énergie stockée plus élevée que les autres.

b. Texture de déformation

Au cours de la déformation plastique d'un matériau polycristallin, les grains subissent des rotations qui modifient leur orientation cristallographique. Cette nouvelle orientation des grains génère dans le matériau la formation d'une nouvelle texture de déformation, autrement dit la texture est définie comme l'orientation cristallographique des grains [53]. Ces rotations dépendent du mode de déformation imposé au matériau d'une part, et des systèmes de glissement activés dans chaque grain d'autre part [46, 51].



Figure II.4 : schéma explicatif de l'orientation cristallographique des grains dans un matériau de structure cristalline cubique [53]

Dans le cas de la déformation uniaxiale des matériaux de structure ayant une maille élémentaire cubique à faces centrées C.F.C, une nouvelle texture dite de fibres prend place, en utilisant la description conventionnelle {hkl}<uvw>, une direction cristallographique <uvw> parallèle avec la direction macroscopique de cisaillement et un plan cristallographique de glissement {hkl} parallèle au plan macroscopique de cisaillement. Ces deux fibres partielles sont :

• la fibre A – {111}<uvw> nomméaussi la fibre {111};

• la fibre B – {hkl}<110> nommé aussi la fibre <110>;

Une autre composante de texture très souvent rencontrée dans les matériaux CFC déformés par cisaillement simple est l'orientation idéale (c) (001)<110>.

Ces trois composantes de texture sont représentées schématiquement sur la figure II.5, appelées figures de pôles (111) et (100).



Figure II.5 : Schéma des composantes de texture idéales A, B et C de déformation uniaxial [54]

On peut trouver plusieurs notations pour les différentes orientations idéales qui sont distribuées le long des deux fibres partielles A et B dans la littérature. Tóth et al [55] ont introduit une notation pour les orientations idéales de cisaillement simple pour des déformation en torsion pour les matériaux CFC représentés dans le tableau ci-dessous.

Composantes de texture	Indices de Miller (plan de cisaillement) [direction de cisaillement]		
А	(111)[110]		
Ā	$(\bar{1} \ \bar{1} \ 1) [\bar{1} \ 10]$		
B	$(11\bar{2})[1\bar{1}0]$		
B	$(\bar{1}\bar{1}2)[\bar{1}10]$		
С	$(100)[0\bar{1}1]$		
A [*]	$(11\bar{1})[2\bar{1}1]$		
A*	$(1\bar{1}1)[\bar{2}\bar{1}1]$		
{111} fibre	$\{111\}\langle uvw\rangle$		
$\langle 1 1 0 \rangle$ fibre	$\{h k l\} \langle 1 1 0 \rangle$		

Tableau II.1 : Composantes idéales de texture obtenues en cisaillement simple dans les matériaux CFC [55]

La texture prédominante dans les alliages à énergie d'empilement élevée est la texture fibre <111>, par exemple, l'aluminium (γ sFE≈166 mJ.m⁻² [51]) [46]. Par contre dans un matériau à faible énergie d'empilement, tel que l'argent (γ sFE≈27 mJ.m⁻²), la texture prédominante est la texture fibre <001>. La fraction volumique de la texture augmente avec l'augmentation de la déformation jusqu'à atteindre un taux maximal de déformation, nommé le taux de déformation critique, où la fraction volumique reste inchangée avec l'augmentation de la déformation est supérieure à la déformation critique, la fraction volumique du composant de la texture ne change pas avec l'augmentation de la déformation. Par exemple dans le cas de l'argent et le cuivre étirés à froid, le taux de déformation critique est 0,58 et 0,94 respectivement, l'aluminium possède un taux supérieur à 4,12 [51, 56, 57].

Ma et al [51] ont conclu dans leur recherche, qu'à mesure que l'énergie d'empilement augmente dans les métaux CFC, le taux de déformation critique est atteint sur laquelle la fraction volumique du composant de texture ne change pas.

Enfin, à des granulométries des matériaux déformés supérieures à une certaine valeur, les sources de dislocation intragranulaire entreront en compétition avec les sources de dislocation aux limites des joints des grains pour produire une déformation, cette dernière conduit à la naissance des matériaux de nouveaux grains inferieurs. Ce type de matériaux est appelé materiaux à grains fins.

Le développement de la texture des matériaux CFC laminés à froid peut être mieux décrit par des concentrations d'orientation le long de deux fibres, la fibre ($\alpha < 110$ > parallèle à la feuille normale) et la fibre ($\beta < 110$ > inclinée à 60 ° vers la direction de laminage). La fibre α s'étend de l'orientation Goss (G) {011} <100> à l'orientation {011} <211> B (composant en laiton). La fibre β s'étend à travers trois composants principaux {112} <211>, {123} <634>, {011} <211> qui sont appelés orientations Cu (cuivre), S et B (laiton) respectivement. La texture des différents alliages CFC diffère principalement dans les fractions volumiques de ces composants.

III Techniques et procédés d'élaboration des matériaux à grains fins

L'idée de créer des matériaux aux propriétés nouvelles par la manipulation de la matière à petite échelle n'est pas nouvelle, Richard Feynman a déclaré y a plus de 60 ans à l'American Physical Society en 1959 ce qui suit : "... Je ne peux guère douter que lorsque nous avons un certain contrôle de l'agencement des choses à petite échelle, nous obtiendrons une gamme considérablement plus grande de propriétés possibles que les substances peuvent avoir".

Ils existent de nombreuses méthodes pour l'élaboration et la synthése des matériaux à grains fins. Ces techniques permettent de synthétiser des matériaux à grains nanométrique telle que la méthode de dépôt électrochimique ou la métallurgie des poudres ainsi que la méthode de déformation plastique sévère (SPD), nous nous concentrons dans cette partie sur les méthodes de déformation plastique sévère après avoir défini les autres méthodes.

Les techniques d'élaboration des matériaux à grains fins, sont classées par 'The Royal Society & The Royal Academy of Engineering' selon deux approches.

L'approche top-down, qui part du principe de restructuration de la microstructure de départ. Cette approche consiste à minimisée d'une manière descendante la taille des grains, en décomposant les grains en plusieurs sous-grains de taille ultrafin en imposant une force externe dans le cas de la déformation plastique sévère.

L'approche bottom-up, prend le chemin inverse de la première approche, ce qui veut dire que pour élaborer un matériau ultrafin, on doit concevoir la microstructure finale par une manière ascendante des assemblages naostructurels atomes par atome par le biais de la polarisation dans le cas du dépôt électrochimique.

a. Dépôt électrochimique

La technique d'électrodéposition pour l'élaboration des matériaux à grains fins présente des avantages significatifs par rapport aux autres méthodes de synthèse des matériaux nanocristallins. Elle peut donner des produits (couches) avec un état de surface fini sans porosité ni besoin de traitement supplémentaire [58].

Le dépôt s'effectue dans un bain électrolytique, sur la surface d'un matériau 'substrat' conçu préalablement, considéré comme une cathode. L'anode est considérée comme l'élément

à déposé sur la surface de l'échantillon. La cathode et l'anode baignent dans l'électrolyte, qui est une solution chimique contenant des ions métalliques (anionique, cationique ou neutre) à déposer [16]. Le schéma explicatif de la figure III.1 montre le principe de l'électrodéposition. Dans ce cas, l'électrodéposition de métaux multicouches (1D) peut être réalisée avec la polarisation du substrat qui s'effectue sous une source électrique donnant une différence de potentiel entre les électrodes (de nature non soluble), les ions métalliques, quelle que soient leur forme, se déposent sur le substrat par le déplacement dans l'électrolyte par diffusion, migration et/ ou convection [58, 59].

Dans un autre cas, le dépôt sera effectué sur le substrat par les ions provenant de la dissolution de l'anode en métal soluble. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode réduit le métal anodique en ions qui se déplacent dans l'électrolyte et se déposent sur le substrat. Avec cette méthode, des cristallites de nanostructure peuvent être préparés [58].



Figure a III.1 : Schéma du principe d'électrodéposition [58]

La réaction de déposition électrolytique et la qualité de dépôt obtenu dépendent de plusieurs paramètres tels que :

- Le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode ;
- la temperature et le ph de l'electrolyte ;
- les conditions hydrodynamiques (agitation) ;
- la nature du metal à deposer ;
- la nature du substrat et son etat de surface ;
- la nature et la composition du bain ;
- les additifs organiques ou mineraux ;
- la surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse [58-62].

La technique d'électrodéposition présente des avantages significatifs par rapport aux autres méthodes de synthèse de matériaux nanocristallins qu'on peut résumer comme suit :

- Une possibilité de synthétiser une grande variété de matériaux à nanograins (métaux purs, alliages et composites) avec des tailles de grain aussi petites que 20 nm ;
- faible coût d'investissement ;
- des taux de production élevés ;
- limitations de taille et de forme insignifiante ;
- technologie utilisable en industrie et en laboratoire de recherche.

Les microstructures et les propriétés mécaniques d'un alliage s'améliorent considérablement selon la taille des grains obtenus et leur distribution, d'où vient l'avantage de l'électrodéposition. Li et al ont constaté que le fer et le nickel déposent avec une maniére homogène et que les impuretés ont été redistribués dans les joints de grains, avec une texture d'orientation aléatoire [61]. La microdureté augmente avec la diminution de granulométrie moyenne, comme constaté par Ebrahimi et al [62]. La couche déposée sert comme une protection contre les phénomènes extérieurs comme dans le cas de la protection contre la corrosion avec un dépôt électrochimique du nickel constaté par Slimani et al [41].

b. Déformation plastique sévère (SPD) :

La déformation plastique imposé dans les procédés classiques de formage des matériaux, tels que le laminage, le forgeage ou l'extrusion, est généralement inférieur à 2. Lorsque le laminage, l'étirage et l'extrusion sont réalisés en multi-passes, la déformation plastique peutêtre supérieure à 2, dans ce cas l'épaisseur ou le diamètre final deviennent très minces et ne conviennent pas pour être utilisés pour des pièces de structure. Pour remédier à cette contrainte et afin de pouvoir imposer une déformation extrêmement importante au métal sans changer la forme initiale, de nombreux procédés de déformation plastique sévère (Severe Plastic Deformation SPD) ont été développés. Ces techniques de déformation plastique sévère (SPD) sont utilisées pour obtenir deux caractéristiques microstructurales et structurelles principales, afin d'affiner les grains pour améliorer les propriétés mécaniques et fonctionnelles du matériau, avec un bon contrôle sur la transformation de phase de l'alliage [63-65]. Il existe une grande variété de procédés SPD qui ont été développés dans le but de la production de métaux à grains ultrafins. On peut citer comme exemples, la compression par extrusion cyclique (cyclic extrusion compression (CEC)) [66], le laminage cumulatif (accumulative roll-bonding (ARB)) [45], la torsion haute pression (high pressure torsion (HPT)) [63, 67], le pressage angulaire à canal égal (equal channel angular pressing ECAP) [47, 68]. Leur principe de fonctionnement est regroupé dans la figure b.1. Dans ce qui suit, non nous intéressons à la technique de déformation sévère ECAP.



Figure b.1 : schémas explicatif de déférents procédés SPD, (a) ECAP[47], (b) HPT [69], (c) ARB [66], (d) CEC [66]

b.1 Déformation plastique sévère ECAP :

Au cours de la dernière décennie, l'ECAP a eu un grand intérêt, considéré comme un procédé prometteur pour la production de structures à grains ultra fins (UFG) dans des

matériaux en vrac. La technique a été inventé dans l'ancienne Union Soviétique, par Vladimir Segal [66]. Il a proposé ce procédé en 1977 afin de créer un matériau à grain ultra fins [45]. V. Segal a approfondi ces recherches dans le laboratoire de traitement des déformations de la Texas A&M University (TAMU) du département de génie mécanique, dans les années 1992 à 1995. Segal as mené ses recherches sur le développement des connaissances théoriques et pratiques de la mécanique de l'ECAE (angle d'intersection du canal, nombre de pressages, itinéraire de traitement, angles de relief dans la filière, contre-pression, frottement, vitesses de pressage et température) et la modélisation du processus, ainsi que l'étude des divers avantages technologiques de l'ECAE, et des applications industrielles possibles pour une variété de matériaux [45, 66, 68, 70].

La filière à extrusion (Figure b.2), est constitutée d'un bloc généralement en acier plus dur que le matériau à extruder avec deux canaux de sections transversales identiques cylindriques ou parallélépipédiques [66] qui se croisent a un angle Φ . Une billette de même section transversale est placée dans l'un des canaux. On exerçant une pression sur un piston la billette sera extrudée dans le deuxième canal. Dans ces conditions, la billette se déplacera à l'intérieur des canaux comme un corps rigide, et la déformation est obtenue par simple cisaillement dans une couche mince au niveau du plan de croisement des canaux. De cette façon, la billette complète (sauf les petites régions d'extrémité) est déformée de manière uniforme [68,71].



Figure b.2 : Schéma explicatif du principe de l'ECAP [71]

L'un des avantages de l'ECAP est la possibilité d'avoir un matériau à grains ultrafins avec différentes microstructures et textures, en changeant seulement l'orientation de la pièce par rapport à la direction de l'extrusion, autrement dit, tourner la pièce autour de l'axe d'extrusion. Le pressage ECAP a l'avantage de permettre la fabrication de gros, moyens et petits lingots en vrac avec plusieurs passes de déformation. Ainsi le chemin par lequel l'échantillon rentre dans la matrice ECAP à chaque passage a une influence sur la microstructure et la texture obtenues en raison du changement successif du plan de cisaillement. Ce changement de plan de cisaillement se fait par quatre itinéraires possibles en pratique, résumé comme suit, (Figure b.3) :

- itinéraire A, dans lequel l'échantillon est pressé de manière répétitive sans rotation ;
- itinéraire B_A, dans lequel l'échantillon est tourné de 90° dans une direction alternée entre chaque passage (± 90°);
- L'itinéraire B_C, dans laquelle l'échantillon est tourné dans le même sens après chadue passe avec 90°;
- l'itinéraire C, l'échantillon est tourné de 180° entre chaque passage [66, 68, 70].



Figure b.3 : Les quatre voies du plant de cisaillement pour le pressage ECAP [66].

Les quatre voies de traitement différentes illustrées sur la figure b.3 donnent lieu à des caractéristiques de cisaillement différentes dans l'échantillon, ce qui conduit à des microstructures différentes. La figure b.4 montre des microstructures d'aluminium pur

(99,99%), soumis à quatre pressages dans l'ECAP avec un angle d'intersection Φ = 90°, jusqu'à une déformation totale de 4. Lowe et al ont conclus que la microstructure issue des échantillons pressés via les itinéraires A, B_A et C, se composent de grains et sous-grains allongés, séparés par des joints de grains ayant de faibles angles de désorientation. Tandis que, l'itinéraire B_c a donné une microstructure à grains équiaxes et homogènes, séparés par des joints de grains ayant de sangles de désorientation élevés. Ainsi, les auteurs ont conclu que l'itinéraire Bc est préférable pour produire une structure de grains homogènes avec des joints de grains à angle élevé [66].

Segal [68] remarque que la route A (sans rotation de billette) donnes des microstructure à grains laminaires, par contre, la route C (la billette tournée de 180° chaque passe autour de son axe) donne, des microstructures de grains uniformes et équiaxes. Des textures spéciales créées dans tous les échantillons après un nombre pair de passes. Les grains des échantillons déformés à des passages impairs sont restaurés à leur forme d'origine à chaque passage pair. Par conséquence une anisotropie magnétique stable est détectée, pour la route (A) suivant la direction du plan d'allongement des grains, liée au développement d'une texture forte <001>, le long de ce plan. En revanche, pour la route (C), les directions de magnétisation stables sont détectées sur le plan de cisaillement [65].



Figure b.4 : changement de la microstructure avec le changement du plant de cisaillement [66]

Un autre avantage crucial dans l'utilisation de l'ECAP est la possibilité de varier le taux de déformation en jouant sur l'angle d'intersection des canaux (Φ) comme il est montré sur la figure b.5. Les angles les plus connu sont 60 °, 90 °, 120 ° et 135 °. L'angle (Φ) est un critère pour déterminer la déformation totale accumulée dans l'échantillon à chaque passage à travers la matrice, car la déformation diminue en augmentant l'angle d'intersection. Lowe et al ont rapporté que, pour atteindre le taux de déformation de 4 le nombre de passe varie avec la variation des angles de déformation. Il a fallu 6, 12 et 19 passes respectivement, pour les angles (Φ) de $112^\circ, 135^\circ$ et 157° [66].



Figure b.5 : Différents angles d'intersection des deux canaux ECAP [66]

La figure b.6, représente l'influence de l'angle (Φ) d'intersection 90° et 120° sur la dureté du matériau, après une passe. Tous les échantillons ont présenté une augmentation de la dureté après déformation, tandis que les échantillons déformés sous l'angle Φ =90° présentent

une dureté supérieure à celle de l'échantillon déformé avec l'ECAP à Φ = 120°. En outre, Horita et al [71] ont remarqué que la dureté diminue après la quatrième passe à cause d'une perte de cohérence dans la matrice et à la disparition des particules par dissolution dans la matrice.



Figure b.6 : Influence de l'angle d'intersection des canaux de l'ECAP sur la dureté [72]

La figure b.7 représente le comportement des échantillons déformés par ECAP avec un nombre de passes différentes. On remarque que les échantillons ECAP présentent une augmentation des valeurs de limite d'élasticité avec le nombre de passes. Les échantillons ont une vitesse de durcissement transitoire plus élevée au premier stade de la déformation, suivie d'un comportement plastique presque parfait lors de la déformation ultérieure. En ce qui concerne le matériau recuit, le comportement d'écrouissage est proche de l'écrouissage à saturation où nous avons un comportement d'écrouissage progressivement décroissant associé à la recristallisation dynamique et au glissement croisé.



Figure b.7 : Influence de nombre de passes sur la limite élastique d'aluminium 1000 [70]

Le nombre de passes influence aussi les phases métastables du matériau (figure b.8), où leurs déformations augmentent avec l'augmentation de nombre de passes [71].



Figure b.8 : Effet du nombre de passes sur la microstructure [71]

Un autre facteur influence la contrainte de déformation imposée sur l'échantillon, en plus de l'angle (Φ) l'angle représentant l'arc extérieur de courbure où les deux canaux se croisent, appelé l'angle de courbure (Ψ). A cet effet, le mouvement de la billette lors de l'extrusion doit être contrôlé avec précision afin que sa direction de mouvement puisse être changée brusquement lorsque la billette passe par l'intersection des deux canaux. A mesure que l'angle de courbure (Ψ) tend vers zéro, la déformation équivalente imposée sur la billette augmente (Equation 1) d'où vient l'intérêt majeur de l'ECAP pour introduire une déformation importante et uniforme sur le matériau par simple cisaillement. Ainsi, la déformation peut être estimée à partir de l'équation (1) pour toutes les conditions de pressage à condition que les angles (Φ) et (Ψ) soient connus, pour N le nombre de passes.

$$\varepsilon_{\rm EQ} = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2\cot\left\{ \left(\frac{\phi}{2}\right) + \left(\frac{\psi}{2}\right) \right\} + \psi cosec\left\{ \left(\frac{\phi}{2}\right) + \left(\frac{\psi}{2}\right) \right\} \right] \qquad \dots \qquad eq \quad (1) \ [72].$$

La figure b.9 montre une représentation graphique de l'équation (1) qui a été établie pour des filières à angles de Φ qui varie, de 30° à 180° pour différents angles de courbure (Ψ), pour une seule passe.



Figure b.9 : L'effet de l'angle de courbure Ψ° à la variation de la déformation équivalente imposée en fonction de l'angle d'intersection Φ

Il est bien connu que le principe du procédé ECAP est basé sur une déformation plastique par cisaillement simple dans le plan ainsi qu'au voisinage du plan d'intersection des deux canaux ce qui donne des orientations cristallographiques prédominantes, une transition de texture avec un nombre de passes croissant et la variation des angles d'intersection.

La plupart des études sur les textures obtenues par ECAE ont été comparées avec des textures obtenues après des grands taux de déformation par cisaillement simple décrits dans la partie II.b précédente de ce chapitre.



Figure b.10 : Le développement de la texture en fonction du nombre de passes ECAP [73]

Il a été démontré que des textures de déformation très fortes se développent pendant l'ECAP. La netteté des textures augmente avec la progression de la déformation. Une transition dans les principales orientations préférentielles se produit également en fonction du nombre de passes (figure b.10). Les orientations idéales en ECAE après une passe peuvent être déduites des textures obtenues en cisaillement simple négatif qui sont distribuées le long des deux fibres partielles A et B, avec une rotation additionnelle dans le sens trigonométrique autour de la direction transversale (DT), autrement dit, par l'augmentation de l'angle d'Euler d'une valeur égale à la moitié de l'angle d'intersection Φ [55, 73].

Le tableau ci-dessous représente des orientations idéales des textures obtenues en ECAP dans les matériaux de maille élémentaire CFC. Ils sont nommés de la même manière que les composants de cisaillement simples du tableau II.1 en utilisant l'indice (E) pour indiquer qu'ils sont issus du traitement ECAP. Les trois axes du système de référence x - y - z sont spécifiés

avec des indices de Miller respectivement suivant les directions ED, ND et TD. Les angles d'Euler sont également donnés.

	Indices Miller			Angles d'Euler		
	DE	DN	DT	ϕ_1	ϕ	ϕ_2
A _{2E}	[25 3 3]	[6 25 25]	[011]	9.74	45	0
<u> </u>	[3 3 25]	[25 25 6]	[110]	99.74	90	45
AIE	[6 25 25]	[25 3 3]	[011]	80.37	45	0
	[25 25 6]	[3 3 25]	[110]	170.37	90	45
C_E	[100 71 71]	[100 71 71]	[011]	135	45	0
	[71 71 100]	[71 71 100]	[110]	45	90	45
AE	[2 20 9]	[20 2 9]	[112]	45	35.26	45
$\overline{A}_{\rm E}$	[2 20 9]	[20 2 9]	[112]	225	35.26	45
BE	[27 100 73]	[100 27 73]	[111]	45	54.74	45
200 0 0	[100 73 27]	[27 73 100]	[111]	165	54.74	45
\overline{B}_{E}	[73 27 100]	[73 100 27]	[111]	105	54.74	45
	[27 100 73]	[100 27 73]	[111]	225	54.74	45

Tableau b.1 : Les orientations idéales des textures CFC après déformation plastique par ECAP [55]

Les orientations préférentielles observées par Pithan et al sont principalement ce que l'on appelle l'orientation cuivre (C) {112} <111> après la deuxième passe, la même observé dans les textures des matériaux CFC de déformation plane comme le laminage. Une transition de texture se produit et une autre seconde orientation idéale, en plus de C, prédomine dans la texture de déformation. Une composante proche de l'orientation du laiton (B) {110} <112> se développe après la quatrième passe pour l'aluminium AA5056, avec une intensité croissante. Cette orientation se trouve généralement à des degrés de déformation élevés lors du laminage dans les matériaux CFC [73].

La température à laquelle se fait l'extrusion ECAP est un paramètre clé sur les caractéristiques mécaniques et structurales finals des matériaux extrudés, influencé par les processus comme la restauration ou la recristallisation. Les études sur l'influence de la température d'extrusion indiquent l'existence de deux tendances importantes.

- Premièrement, il existe une augmentation de la taille finale des grains avec l'augmentation de la température.
- Deuxièmement, la fraction des angles à petites désorientations augmente avec l'augmentation de la température.

Les résultats obtenus par Pithan et al [73] dans leurs étude suggèrent que la microstructure formée pendant l'ECAE de A5056 se compose de grains de déformation allongés séparés les

uns des autres par des joints de grains à grand angle de désorientation. De plus, ces grains de déformation sont divisés en sous-grains, qui sont séparés par des joints de grains à faible angle de désorientation à des températures de pressage de 300°C avec recristallisation et nucléation de nouveaux grains avec des textures de déformation très nettes [73].

IV Classification des matériaux à grains fins (nanomatériaux)

Après avoir donné les principaux modes de synthétisation et structuration des matériaux à grains fins, en trouve qu'une définition des matériaux à grains fins communément appelé matériaux à grains nanométriques, ou simplement les nanomatériaux s'impose.

Les nanomatériaux sont des matériaux qui diffèrent des matériaux conventionnels, dans la microstructure, la structure et le comportement mécanique, thermique et électrochimique. Ils s'agissent de polycristaux monophasés ou multiphasés avec une granulométrie nanométrique, qui veut dire à l'échelle inferieur de un milliard du mètre (1m=10⁹ nm). À la limite supérieure de ce régime, le terme «granulométrie ultrafine» est souvent utilisé à une granulométrie inférieure à 1000 nm(1 micromètre) [58, 74].



Figure IV.1 : Echelle des matériaux conventionnels et nanomatériaux [75]

Les matériaux nanostructurés n'ont vu le jour comme domaine majeur de la science moderne des matériaux qu'en 1981, lorsque Gleiter a synthétisé des métaux nanostructurés en utilisant la condensation de gaz inerte et la consolidation in situ, ce qui a généré une nouvelle classe de matériaux à 50% ou plus des atomes situés dans les joints de grains. Les nanomatériaux sont caractérisés par une grande fraction volumique des joints de grains. La fraction volumique des interfaces peut atteindre 50% pour les grains de 5 nm, 30% pour les grains de 10 nm et environ 3% pour les grains de 100 nm. ce qui peut modifier considérablement leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques par rapport aux matériaux polycristallins à gros grains [58]. La figure ci-dessous montre une représentation schématique d'un matériau nanocristallin où les atomes aux joints de grains en blanc ne sont pas clairement associés à la symétrie cristalline et les atomes en noir représentent ceux au centre des cristaux.



Figure IV.2 : Représentation atomique d'un nano matériaux [58]

La frontière exacte entre les matériaux à grains ultrafins et les matériaux traditionnels (matériaux conventionnels) n'est toujours pas claire pour faire la transition avec le régime traditionnel. Meyers et al ont proposé la limite supérieure du régime ultrafin, soit entre 200 nm et 1 μ m, selon le matériau et son historique de traitement [58].

a. Classification Gleiter :

Gleiter a donné une classification des matériaux nanostructurés selon la composition, la morphologie et la distribution du composant nanocristallin du matériau. Cette classification comprend une large gamme de permutations possibles des matériaux [58].

- Selon la forme des cristallites trois catégories de nanomatériaux peuvent être distinguées, il a utilisé trois formes pour caractériser les trois catégories, des aiguilles, des lamelles et des grains équiaxes :
 - Les cristallites en forme de lamelles,
 - Les cristallites en forme d'aiguilles (d'épaisseur de couche ou de diamètre d'aiguille de l'ordre de quelques nanomètres),
 - De grains équiaxes de taille nanométrique.
- En fonction de la composition chimique des cristallites, les trois catégories de nanomatériaux peuvent être regroupées en quatre familles.
 - La même composition chimique pour tous les grains et les joints de grains,
 - Les grains de compositions chimiques différentes,
 - Variation de composition chimique entre les grains et les joints de grains,
 - Des grains de tailles nanométriques dispersées dans une matrice de compositions chimiques différentes.

Le tableau ci-dessus a regroupé les déférents schémas de classification de Gleiter selon les trois formes des grains formant la nanostructure et leurs quatre familles de composition chimique. Les joints de grains de la première et de la deuxième famille sont indiqués en noir pour souligner les différents arrangements atomiques dans les cristallites (grains) et dans les joints de grains.

Carlesie	Types d'architectures					
At a Cart of the C	Identiques	Différente pour chaque cristal	Différence entre joint de grain et grains	Inclusions dans une matrice de composition différente		
Lamelles						
Aiguilles						
Grains équiaxes						

Tableau IV.1 : Classification de Gleiter des nanomatériaux [58]

b. Classification de Siegel

D'après Siegel, les tailles souhaitables des nanomatériaux sont généralement dans la gamme inférieure à 100 nm, où les diverses propriétés commencent à changer de manière significative en cette gamme de tailles.

Les différents types de matériaux nanostructurés partagent trois caractéristiques, les domaines atomiques (grains, couches ou phases) spatialement configurés à moins de 100 nm, les fractions d'atomes significatives associées aux joints de grains et des interactions entre leurs domaines constitutifs [74, 76].



Figure IV.3 : Classification de Siegel [74]

Siegel [76] a classé les matériaux nanostructurés en quatre catégories. Selon leur forme, ils peuvent êtres :

- Sous forme d'amas ou agrégats (clusters) d'atomes, nommé zero dimension (0-d) illustre sur la figure IV.3.(a). Constitutés de petites quantites d'atomes ou de molécules (10⁴) dispersés dans la matrice ou en suspension dans une solution liquide.
- Sous forme de multicouches nanométrique, nommés nanomatériau à une dimension (1-d) illustre sur la figure IV.3 (b). Sont constitues d'un empilement de multicouches nanometriques monocristallines ou alliages homogènes.
- Sous forme d'une couche superficielle (monocouche), c'est une nanostructure à deux dimensions (2-d) illustrée sur la figure IV.3.(c), constitués d'une monocouche nanométrique polycristalline
- Sous forme d'un matériau tridimensionnel (3-d), illustré sur la figure IV.3.d).
 Constitués essentiellement de grains, joints de grains et ligne triple des grains de tailles nanométriques polyphasées ou monophasées.

a. Classification de Niihara

Niihara [77] dans sa recherche intitulé nouveau concept de design de céramique structurelle 'new design concept of strectural ceramics', à classifié les céramiques en deux catégories: les microcomposites et les nanocomposites.D'autre part, les nanocomposites peuvent être regroupés en trois types :

- Composites intragranulaires (figure VI.4.a), les particules de taille nanométrique sont dispersées principalement dans les grains de la matrice,
- Composites intergranulaires (figure VI.4.b), les particules de taille nanométrique sont dispersées dans les joints de grains de la matrice,

La particularité de ces deux types est d'améliorer les propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance à la rupture, la ténacité et la fiabilité à température ambiante, également, les propriétés mécaniques à haute température telles que la dureté, la résistance et les résistances au fluage ainsi qu'à la rupture par fatigue.

- Composites mixte (inter et intragranulaire) (Figure IV.4.c), les particules de taille nanométrique sont dispersées dans les grains et les joints de grains de la matrice
- Composite nano / nano (figure IV.4.d), sont composés des dispersoïdes et des grains de matrice de taille nanométrique. L'objectif principal de ce composite est d'ajouter de nouvelles fonctions telles que l'usinabilité et la superplasticité.



Figure IV.4 : Classification Niihara des nanocomposites V Propriétés physiques et mécaniques des matériaux à grains fins

Les matériaux nanostructurés ont une microstructure unique avec des grains de taille nanométrique généralement inférieure à 100 nm, c'est-à-dire que les joints de grains occupent une fraction considérable du matériau. En conséquence, les matériaux présentent des propriétés particulières par rapport à leurs homologues à gros grains. Les propriétés des matériaux nanostructurés sont déterminées par l'interaction entre trois caractéristiques : la taille des grains, la composition et les joints de grains [76]. La résistance et la ductilité sont les principales caractéristiques dépendant de la taille des grains d'un matériau, qui déterminent pratiquement toutes les facettes de sa réponse mécanique. Cependant, l'obtention de ces propriétés s'accompagne généralement d'un sacrifice sur la ductilité, car la nature des structures nanométriques restreint la génération et le stockage de dislocations à l'intérieur des grains. En outre, on constate que la relaxation des joints des grains affecte de manière prononcée les propriétés mécaniques. La limite d'élasticité augmente alors que la déformation plastique diminue [61].

Le changement prédominant résultant de la réduction de la taille des grains des matériaux est l'augmentation significative de leur résistance mécanique. Les métaux produits par les procédés de synthèse ont de très petites granulométries de taille de 1nm, avec des joints de grains à angles de désorientation élevée [61]. Ces matériaux possèdent une très bonne résistance à la pénétration. Siegel [76] a mentionné dans une étude que la résistance à la pénétration un

cuivre de synthèse de granulométrie de 6 nm a augmenté de 500% en comparaison avec un matériau de taille de grains 50 µm, suivi avec l'augmentation des limites élastiques (Figure V.1). Par contre les materiaux à grains ultrafins créés par les procédés SPD présentent une résistance élevée et ces niveaux de résistance élevés ne sont pas seulement dûs à la formation de grains ultrafins avec des angles de désorientation élevés mais également aux fractions sursaturées de défauts de réseau tels que les lacunes, les dislocations et maclages. Malgré les effets positifs des défauts de réseau sur l'amélioration des propriétés mécaniques, ces défauts de réseau peuvent réduire la stabilité thermique des matériaux lors des applications de longue durée [61].



Figure V.1 : Comparaison des microduretés d'un cuivre de différentes tailles des grains

La stabilité thermique des matériaux à grains ultrafins dépend non seulement de la nature et de la fraction des défauts de réseau, mais également de la température de fusion et du niveau de pureté des matériaux [46]. La température de fusion des petits amas métalliques est bien inférieure à celle du solide en vrac. Un autre aspect important des matériaux dans le régime de taille nanométrique est la stabilité de phase. En raison des changements dans les différents paramètres électroniques et thermodynamiques du système atomique, les relations de phase d'équilibre changeront à mesure que l'on réduit suffisamment les tailles des phases constituantes [74,76].

Les propriétés mécaniques des matériaux polycristallins à grains ultrafins telles que la limite d'élasticité est liée directement au diamètre de grain par l'équation de Hall – Petch.

V.1 la Loi de Hall – Petch et Hall-Petch inverse

Une diminution de la taille des grains permet de raffiner la structure des matériaux et d'augmenter leurs propriétés mécaniques afin d'obtenir des matériaux de grande résistance, la diminution de la taille des grains conduit à une résistance à la traction, ou la dureté plus élevée sans réduire la ténacité, en augmentant la limite élastique [78]. Cette augmentation suit une loi expérimentale bien définie nommée la loi de Hall – Petch (1951 et 1953 respectivement).

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$
eq (5) [47]

Ainsi, la résistance de tous les matériaux polycristallins est liée à la taille des grains **d**, par l'équation (5) qui stipule que la limite d'élasticité σ_y change inversement avec la racine carrée de la taille des grains **d**, σ_0 est appelée la contrainte de frottement (friction) nécessaire pour déplacer les dislocations et **k** est une constante d'élasticité appelée pente de Hall-Petch, qui représente l'effet de renforcement collectif de tous les joints de grains dans le polycristal. Autrement dit, la limite d'élasticité augmentent avec la diminution des grains [45, 47, 58, 79].

Chen et al [79] ont étudié un alliage métallique à haute entropie à différente granulométries. Ils ont remarqué que la limite élastique augmente en diminuant la taille des grains moyenne de l'alliage. Les mêmes auteurs ont mentionné qu'au-dessous d'une granulométrie limite, la limite élastique diminue avec la diminution de la taille des grains moyenne. Ce qui est communément appelé l'effet de Hall-Petch inverse.

Comme le montre la figure V.2, où la limite d'élasticité est de 1,62 GPa lorsque la taille moyenne des grains est de 18,8 nm et en diminuant la taille moyenne des grains de 18,8 nm à 12,1 nm, la limite d'élasticité augmente de 1,62 GPa à 1,71 GPa (figure V.2.d), ou la relation Hall-Petch est observée (figure V.2.f, bleu). Lorsque la taille de grain est inférieure à 12,1 nm, la limite d'élasticité diminue de 1,71 GPa à 1,29 GPa avec une taille moyenne des grains de 7,2 nm (figure V.2.e), où la relation Hall-Petch inverse est observée (figure V.2.f, rouge).



Figure V.2 : L'effet de la granulométrie sur la limite élastique [79]

V.2 L'effet des grains fin sur la corrosion :

Une autre propriété de grand intérêt pour les matériaux à grains fins est la résistance à la corrosion. La corrosion dans les matériaux polycristallins est fortement influencée par les joints de grains et leur surface, qui est déterminée par la taille des grains. L'amélioration de la résistance à la corrosion des matériaux à grains fins a été interprétée essentiellement par deux facteurs, le raffinement du grain et la redistribution des particules intermétalliques et impuretés ou des deuxièmes phases au sein de la microstructure. Ces changements microstructuraux ont eu un impact favorable sur la cinétique de réaction anodique et cathodique de la corrosion, à travers des variations structurelles et chimiques [47,65].

L'abondance des joints de grains dans les matériaux à grains ultrafins en tant que sites d'attaque préférentiels par des milieux corrosifs augmente l'éventualité d'un matériau à grains fins de subir une corrosion intergrainulaire et des fissurations intergranulaires dans les essais de corrosion sous contrainte. Ceci est aggravé dans les matériaux traités par les techniques de déformation plastique sévère (SPD), par une densité de dislocations plus élevée. Malgré ces facteurs négatifs, beaucoup de travaux ont apporté que, les dommages de corrosion à la surface du cuivre à grains ultrafins se révèlent plutôt uniformes à l'échelle macroscopique, que dans du cuivre à gros grains (à grains conventionnels), alors qu'une attaque importante aux joints de grains et une corrosion localisé sur les grains ont été observées [65].

Balyanov et al [80] ont constaté dans leur étude sur la résistance à la corrosion du titane (Ti) à grains ultrafins (UFG) produits par ECAP comparé à son homologue de grains conventionnels (GC), que les deux matériaux ont un comportement à la corrosion différent, le Ti à grains ultrafins avait une meilleure résistance à la corrosion que Ti GC. De plus, le Ti UFG a des densités de courant de corrosion plus faibles, un potentiel de corrosion plus positif et un potentiel de passivation plus positif, par rapport au Ti GC, comme illustré sur la figure V.3. Pour conclure que la résistance à la corrosion est améliorée par la formation rapide de films passifs du Ti à UFG, au niveau des défauts cristallins de surface, y compris les joints de grains et les dislocations.



Figure V.3 : comportement à la corrosion par les courbes de polarisation du Ti à UFG et CG [80]

V.1 Caractéristiques mécaniques et physique de l'aluminium à grains fins issu de l'ECAP

La recherche d'un aluminium avec des propriétés mécaniques et physiques uniques et particulières est le cap de tout chercheur du domaine. Le comportement des matériaux à grains fins à été fortement motivé par les attentes, selon lesquelles ils peuvent posséder des propriétés uniques [25, 26]. L'ECAP est un procédé prometteur pour la production de structure ultra fine (UFG) dans des matériaux en vrac en général et dans l'aluminium en particulier. La microstructure des métaux peut être considérablement modifiée en soumettant le matériau à une

déformation plastique sévère par ce procédé, qui est utilisé pour affiner les microstructures à un niveau submicrométrique ou nanométrique.

La taille des grains dans les matériaux métalliques polycristallins tels que l'aluminium et ses alliages est réduite de manière significative, cette réduction de la taille des grains est inversement proportionnelle aux caractéristiques mécaniques résultantes, comme le prédit la loi de Hall-Petch. Autrement dit, des améliorations ultérieures des propriétés mécaniques telles que la résistance et la ductilité sont obtenus [81].

En revanche, la situation est tout à fait différente avec les alliages d'aluminium durcissables par vieillissement, qui se sont révélés les plus sensibles au SPD en termes d'affinement de la structure, d'augmentation de la résistance à la traction, de la résistance à la fatigue et de la ductilité [65]. De plus, le procédé ECAP est efficace pour contrôler la taille et la distribution des particules de seconde phase. Ils peuvent être fragmentés en plus petite taille ou dissous dans la matrice en raison du fort cisaillement créé par les différentes passes de l'ECAP, y compris l'apparition de la superplasticité ou la dureté [66, 71].

Horita et al [82] ont mentionné dans leurs recherche sur le comportement microstructural de l'aluminium déformé par l'ECAP à multipasses, que la dureté augmente avec l'augmentation du nombre de pressages jusqu'à ce qu'elle atteigne une déformation maximale après quatre passes. Par la suite, la dureté diminue avec une nouvelle augmentation du nombre de pressages pour l'alliage Al - 0.9% Mg₂Si en poids, ce qui vérifie parfaitement la loi de Hall-Petch sur la dureté motionné par Furukawa et al [78].

Ces résultats sont assez similaire au résultats de Murayama et al [83] sur un alliage Al – 3,7% en poids de Cu, qui stipulent que l'observation au microscope électronique a révélé que des particules intermétalliques ont disparu par dissolution dans la matrice lors du pressages répétitifs à travers ECAP.

Cependant, pour l'alliage Al–10.8% Ag en poids, Horita et al ont remarqué que la dureté augmente continuellement avec le nombre croissant de passes ECAP, sans avoir de diminution de la dureté au moins jusqu'à 12 passes.



Figure V.4 : Evolution de la dureté suivant le nombre de passes ECAP pour deux types d'aluminium [82].

L'augmentation de la dureté est attribuée par Namadar et al [84], à la densité de dislocations accrue dans l'échantillon d'aluminium 2011 traité par ECAP, comparé à son homologue non déformé. Cette augmentation après vieillissement ne dépend pas totalement du phénomène de vieillissement, mais attribué aussi, au raffinement substantiel de la microstructure au cours du processus de déformation sévère qui peut résulter de l'écrouissage pendant l'ECAP. En effet, l'augmentation de la dureté de l'alliage résultant du vieillissement dynamique par déformation ECAP est due à la présence des précipités raffinés et des sites de grains / sous-grains, en plus de la forte densité de dislocations et de défauts ponctuels. De plus, les auteurs ont remarqué que la dureté maximale obtenue dans le matériau non déformé après 16 h de vieillissement et dans l'échantillon déformé a été atteinte après seulement 2,5 h [84]. Ce qu'en peut attribuer aux processus de précipitation pendant le vieillissement accéléré en raison de la formation d'une grande quantité de défauts de réseau par la déformation plastique sévère de L'ECAP [65].

D'autre part, il est clairement révélé que la microdureté est proportionnelle à la limite d'élasticité avec l'expression Hv $\approx 3\sigma_y$ [85], ou σ_y est relié à la loi de Hall-Petch (eq 2). Tolaminejad et al [52] ont remarqué pour l'aluminium AA1070 après 8 passes ECAP, la dureté après les deux premières passes a augmenté en raison de l'augmentation importante de la densité de dislocation. Entre 2 et 4 passes, la vitesse d'augmentation de la dureté est faible après 4 passes, où celle-ci atteint ses valeurs maximales. Pour des passes supérieurs à 4, ils ont observé une diminution graduelle en augmentant le nombre de passes. Ce phénomène diminue probablement le taux croissant de densité de dislocations mobiles en raison du processus d'annihilation, de la formation de limite de dislocation et de la formation de dipôles.

Cependant les auteurs on observé une augmentation de la limite d'élasticité avec l'augmentation du nombre de passages d'ECAP en parallèle avec l'augmentation de la dureté de l'aluminium AA1070 comme le montre la figure V.5 [52].



Figure V.5 : L'évolution de la microdureté et la limite élastique en fonction du nombre de passes [52]

Zhang et al [86] ont constaté qu'une amélioration des caractéristiques mécaniques de l'aluminium pur est parvenu juste après une passe de l'ECAP. La limite élastique a augmenté d'environ 22,25% après ECAP, et la contrainte maximale pour le matériau a augmenté d'environ 17,8% après ECAP. Ces augmentations sont attribuées au raffinement des grains. D'autre part, deux raisons de ce développement ont été rapportées par Namdar et al [84], premièrement, par la contrainte induite par le traitement ECAP qui conduit à la formation de précipités plus fins et plus homogènes qui empêchent le mouvement de dislocation, deuxièmement, la densité de dislocation augmente pendant le traitement ECAP.

Cependant, une résistance élevée et une bonne ductilité s'excluent souvent mutuellement (ce qu'on peut voir sur la figure IV.6 dans le chapitre II, section déformation plastique sévère), une bonne amélioration de la résistance lors du traitement ECAP concorde avec une perte de ductilité, où la principale raison de perte d'allongement à la rupture est une combinaison de contrainte d'écoulement élevée et de faible capacité d'écrouissage [52, 84, 86].



Figure V.6 : Courbe contrainte / déformation avant et après ECAP d'un aluminum pur [84]

Le nombre de passes est un paramètre essentiel dans le comportement structural et microstructurale final du matériau. L'affinement des grains augmente avec l'augmentation de passes. La fragmentation des particules intermétalliques et leur distribution varient avec la variation du nombre de passes, suivie par l'augmentation des paramètres mécaniques comme la limite élastique et la dureté. Dans des cas particuliers, on peut même constater une dissolution des particules intermétalliques, ce qui engendre une diminution de leur densité, par conséquence une diminution des paramètres mécaniques tel qu'il est représenté dans la figure IV.6 [70, 71, 87].

Le taux de raffinement des grains dans l'aluminium augment en augmentant la contrainte de déformation. Ce raffinement se manifeste à la fois par une texture forte et un changement microstructural, généralement avant la quatrième passe. Par la suite les textures s'affaiblissent avec l'augmentation de la déformation jusqu'au huitième passes ou plus [12].



Figure V.7 : Evolution de la microstructure suivant le nombre de passes [87]

Les images de la figure V.7 illustrent que la microstructure formée pendant l'ECAP se compose de grains allongés dans la direction de cisaillement séparés les uns des autres par des joints de grains à grand angle de désorientation. L'angle moyen de désorientation et la fraction des joints des grains à grand angle de désorientation augmentent avec l'augmentation de nombre de passe [52]. De plus, ces grains issus des premières passes de déformation ECAP sont divisés en sous-grains après la quatrième passe, qui sont séparés par des joints de grains à faible angle de désorientation. Ces derniers tendent vers les grands angles de désorientation avec l'augmentation de sorientation de passe ECAP [52, 87].

La microstructure et la taille des grains de l'aluminium déformé avec ECAP ne dépend pas seulement du nombre de passes, mais également des paramètres externes (la température, l'angle d'intersection dans l'ECAP, la route d'extrusion...etc), et des paramètres internes du matériau tel que l'élément d'alliage [72, 87]. Xu et al [87] ont affirmé dans leur comparaison entre l'aluminium de pureté commerciale et un alliage d'aluminium et de magnésium, déformés par ECAP, que la granulométrie dépend de l'énergie d'empilement réduite par l'ajout du Mg. Cependant, la microstructure à grains ultrafins évolue plus lentement dans l'alliage de sorte qu'une structure raisonnablement stable a été obtenue après 4 passes dans l'aluminium pur et seulement après 6 passes dans l'alliage Al-Mg. Entre autre, la plus petite fraction des joints des grains à faible angle est de 35% dans l'alliage après 8 passes mais elle était de 25% après 12 passes dans l'aluminium pur, ce qu'ils ont attribué à la recristallisation dynamique lente de l'alliage qui diminue l'évolution des joints de gains.

L'ECAP s'est avérée être une technique efficace pour contrôler la force et l'orientation de la texture. Par rapport aux techniques conventionnelles, l'ECAP offre une grande variété de paramètres pour contrôler les textures. Dont les plus évidents sont le nombre de passes et la route d'extrusion. Par exemple, lors de la déformation par la route A, les orientations $\langle 111 \rangle$ // ND peuvent être générées à partir de textures S, Goss ou cuivre, mais pas à partir de textures de laiton ou de cube [88, 70].

La subdivision des grains par blocs de cellules et la rotation des grains subdivisés ainsi que l'évolution des joints de grains par effet de la déformation sévère de l'ECAP, donne différentes textures à l'aluminium [52].

La force d'une texture après ECAP dépend des orientations de la texture initiale. Cependant, la règle commence à disparaître après diverses passes d'ECAP [88], la texture la plus forte en aluminium pur s'est produite après une passe, mais dans l'alliage aluminium- magnésium, une texture plus forte se produit après deux passes, à cause de la texture résiduelle de l'opération de laminage précédente [52, 87].

Au final sur l'effet de la déformation avec l'ECAP sur l'aluminium, les travaux de Abd el aal et al [89] sur l'aluminium AA1080 déformé jusqu'à dix passes, la déformation imposée a entraîné une réduction évidente de la taille des grains de 390 µm avant ECAP à 1,8, 0,4 et 0,3 µm après ECAP jusqu'à 2, 4 et 10 passages respectivement. La microdureté, l'homogénéité de la déformation et la résistance à la traction étaient augmentées tandis que l'allongement diminuait avec l'augmentation du nombre de passes. L'amélioration des caractéristiques mécaniques apparemment a donné une amélioration de propriétés électrochimiques telles que la résistance à la corrosion.

VI Comportement à la corrosion de l'aluminium à grains fins issu de l'ECAP

Les matériaux nanostructurés et submicrométriques entrainent des propriétés mécaniques et physiques uniques. Ils ont des performances élevées en raison de leur petite taille de grains, et l'effet de la granulométrie sur le comportement à la corrosion des alliages a fait l'objet de beaucoup d'attention. Certains chercheurs ont rapporté que le raffinement du grain peut améliorer la résistance à la corrosion de différents alliages [89, 90]. D'autres ont constaté que le raffinement des grains améliorait les propriétés mécaniques des alliages sans augmenter la résistance à la corrosion [91]. De plus, certains chercheurs ont constaté que le raffinement des grains par la déformation plastique sévère, engendre des bandes de cisaillement, dans les alliages d'aluminium nanostructurés, qui deviennent des sites privilégiés de propagation des piqûres et de corrosion intergranulaire due à la ségrégation des particules intermétalliques, ce que diminue la résistance à la corrosion [27, 92].

Une déformation plastique sévère des matériaux avec le procédé ECAP contribue à la diminution de la taille des grains et donc à l'augmentation des joints de grains et le pourcentage des joints de grains à grand angle de déformation. Ainsi, la différence entre les taux de réactions anodiques et cathodiques devrait changer de manière significative, ce qui conduit à une morphologie déférente.

Divya et al [90] ont mentionné, dans leurs recherches sur le comportement vis-à-vis de la corrosion d'un aluminium de série 2000 après déformation ECAP, que la morphologie de corrosion de l'échantillon déformé et non déformer est déférente après 24 heures d'immersion dans la solution chlorure. Les deux échantillons contiennent des piqûres sauf que l'échantillon déformé a des piqûres moins grandes que l'échantillon sans déformation. La taille moyenne des piqûres a diminué de 20 µm pour l'échantillon de base à 3 µm pour l'échantillon déformé par ECAP.

Les auteurs ont attribué cette diminution de la taille des piqûres au couple galvanique formé entre les précipités cathodiques et la matrice anodique, autrement dit la réduction de l'intensité du couple galvanique formé entre la limite du grain et l'intérieur du grain, les précipités et les grains en raison de leur taille ultrafine et de la fragmentation des précipités avec une distribution uniforme. Les inhomogénéités structurelles induites par les grandes déformations conduisent à des différences locales de potentiel, la réactivité plus élevée des joints de grains coupant la surface d'un matériau UFG pourrait favoriser sa dégradation en milieu corrosif [26].



Figure VI.1 : Morphologie après polarisation de l'aluminium (a) échantillon de base, (b) déformé ECAP [90]

D'autre part, Ly et al [92] ont remarqué que, l'échantillon extrudé présente des signes clairs de piqûres. La surface exposée à l'électrolyte montre des traces de piqûres sur toute la surface. Avec une morphologie d'attaque composée de plusieurs piqûres rapprochées. Les piqûres semblent également plus allongées, plus proches et localisées le long de la direction de cisaillement, ce qui cause la dissolution des bandes de cisaillement. Ce comportement a été expliqué par les auteurs par la différence de précipitation entre les bandes de cisaillement et la matrice.

En effet, la densité plus faible des précipités dans la matrice fournit moins de force motrice pour la corrosion par rapport à la zone de bande de cisaillement, pleine de précipités. En conséquence, la dissolution de la bande de cisaillement ralentira une fois la matrice atteinte.

Enfin, les auteurs ont conclu, que la formation de bandes de cisaillement doit être évitée ou minimisée pour améliorer la résistance à la corrosion localisée des alliages d'aluminium dans un environnement riche en chlorures.

Il est important de noter que, dans cette étude, les auteurs ont mentionné que la morphologie de corrosion a changé avec le vieillissement de l'échantillon avant immersion. En effet, la morphologie d'attaque par corrosion n'est plus caractérisée par des piqûres mais par la

dissolution substantielle de la matrice autour des piqûres, quel que soit le temps de vieillissement.







(b)



(c)

(d)



Figure VI.2 : Piqûres et dissolution des joints de grains et bondes de glissement d'aluminium UFG [92]
Orlowska et al [91], ont étudié dans leur recherche l'effet des grains ultrafins et les joints de grains sur le comportement électrochimique et morphologique de la corrosion sur l'aluminium de pureté commerciale AA1350, on comparant l'échantillon initial et les échantillons déformé avec plusieurs procédés de déformation plastique sévère, tel que l'ECAP.

Les procédés de déformation plastique appliqués ont permis d'obtenir des structures à grains ultrafins ayant différentes caractéristiques de joints de grains et différents réseaux de joints de grains a grans angle de déformation HAGB sans changement dans la taille et la distribution spatiale des particules intermétalliques. Tous les échantillons ont une morphologie de la corrosion similaire, Ceci est justifié par l'absence de défragmentation des particules lors de la déformation plastique. La différence est dans la morphologie des piqûres qui diffère considérablement, car la dissolution de la matrice se produit le long des joints de grains à grand angles de déformation HAGB et la morphologie des piqûres suit le réseau des HAGB.

Dans les matériaux UFG, les fractions élevées des joints de grains dans la microstructure réduisent les vitesses de corrosion en accélérant le processus de passivation et en réduisant l'intensité du couple galvanique entre l'intérieur du grain et le joint de grain. Par conséquent, l'augmentation du nombre de passages ECAP conduira à la formation de piles électrochimiques étroitement espacées [89]. Il a été rapporté que les joints des grains et la densité de dislocation élevée après ECAP agissent comme des sites actifs pour la formation d'une couche d'oxyde qui accélère la passivation et réduit les taux de corrosion, Il réduit également l'intensité du couple galvanique formé entre la limite du grain et l'intérieur du grain, les précipités et les grains en raison de leur taille ultrafine et de la fragmentation des précipités avec une distribution uniforme. Cela peut être la raison possible de l'amélioration de la résistance à la corrosion après ECAP.

L'amélioration de la résistance à la corrosion de l'aluminium par le procédé d'extrusion ECAP a été interprétée en termes de deux facteurs, le raffinement du grain et la redistribution des solutés et particule intermétallique au sein de la microstructure. Ces changements microstructuraux ont eu un impact favorable sur la cinétique de réaction anodique et cathodique de la corrosion, à travers des variations structurelles et chimiques.

Abd El Aal et al [89] ont conclu leur travail de recherche sur l'effet du nombre de passe ECAP sur le comportement à la corrosion, qu'en plus de l'amélioration des paramètres mécaniques et physiques, une amélioration de la résistance à la corrosion est observée suivant l'augmentation de nombre de passes, pour atteindre les 50% dans la dixième passe. Ce que reflètent les paramètres électrochimiques, le potentiel de corrosion, la densité du courant de corrosion (Jcorr), la vitesse de corrosion, les pentes anodiques et cathodiques (β a et β c), qui sont résumés dans le tableau VI.1.

ECAP number	$\varphi_{\rm corr}$	$J_{\rm con}/$	<i>R</i> /	β _c /	$\beta_{a}/$
of passes	v	(A·cm ⁻²)	(m·a ⁻¹)	(V·dec ⁻¹)	(V·dec ⁻¹)
0 (as-cast)	-0.93	8.9×10 ⁻⁶	3.82	0.192	0.133
2	-0.90	4.8×10 ⁻⁶	2.06	0.191	0.131
4	-0.87	2.0×10 ⁻⁶	0.86	0.187	0.130
8	-0.81	7.2×10 ⁻⁷	0.30	0.186	0.127
10	-0.72	5.5×10 ⁻⁷	0.22	0.180	0.122

 Tableau VI.1 : Evolution des paramètres électrochimiques de l'aluminium 1080 suivant le nombre de passe [89]

En revanche, une relation similaire à Hall – Petch pour la taille des grains en fonction de la vitesse de corrosion a été proposée. Parmi les études qui ont pris en compte la taille des grains lors de l'interprétation de la corrosion, beaucoup ont suggéré qu'à mesure que la taille des grains diminue, la vitesse de corrosion diminue (c'est-à-dire que la résistance à la corrosion s'améliore). Une résistance améliorée est généralement attribuée à la capacité des surfaces à densité élevée des joints des grains de se passiver plus facilement ou à la rupture physique des particules intermétalliques de seconde phase et leur distribution. Les densités aux limites des grains amélioreront probablement la réactivité globale de la surface et, par conséquent, la vitesse de corrosion [89, 93, 94].

La dépendance granulométrique de la vitesse de corrosion de l'échantillon Al1080 avant et après le processus ECAP représenté par Abd El Aal et al [89]:

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{A} - \boldsymbol{b}\boldsymbol{d}^{-1/2} \dots \text{eq} (3)$$

Où d est la taille moyenne des grains et A et B sont des constantes liées au matériau et à la concentration d'électrolyte. L'équation (3) est illustrée sur la figure 36(b).

Abd el Aal et al [89] ont constaté après les différentes téstes de corrosion, que la vitesse de corrosion dépend de la granulométrie avec des résultats relativement proches. La vitesse de corrosion a évidemment diminué après 2 passes puis elle a continué à diminuer à la même vitesse avec l'augmentation du nombre de passes jusqu'à 8 passes. Ensuite, la vitesse de corrosion a diminué à une vitesse plus faible avec l'augmentation du nombre de passes jusqu'à 10 passes figure 36(a), avec un potentiel plus noble figure 36(c), ce qui est en accord avec le comportement de la diminution de la taille des grains avec l'augmentation de nombre de passes.



Figure VI.3 : La vitesse de corrosion en fonction, (a) du nombre de passes, (b) de la granulométrie, et (c) Potentiel libre de corrosion en fonction du nombre de passes, de l'aluminium Al1080 [89]

Conclusion

L'extrusion angulaire à canal égal peut être appliquée à différents métaux et alliages, y compris des matériaux à haute résistance et difficiles à déformer. Elle peut être utilisée dans des conditions de travail à froid ou à chaud. L'ECAP est un processus industriel unique où des recherches approfondies ont prouvés à la fois le potentiel élevé et la fiabilité de la méthode pour plusieurs raisons qu'on peut résumer comme suit :

(a) Une structure et des propriétés uniformes sont développées dans tous les matériaux travaillés.

(b) Une grande déformation équivalente par passe et une déformation effective totale extrêmement importante après plusieurs passages se produisent sans aucun changement de la section transversale initiale de la billette.

(c) Des pressions et des charges relativement faibles sont suffisantes pour l'extrusion.

(d) La création de structures et de textures spéciales est possible en raison d'un contrôle strict de la direction du cisaillement, de l'état homogène de contrainte-déformation, de la capacité de déformations extrêmement importantes dans les produits massifs et de la possibilité de modifier le plan et la direction de cisaillement pendant une séquence d'extrusion multiple.

(e) La simulation des mécanismes spécifiques de formation de structure et de transformation de phase est possible.

(f) Le processus n'est pas difficile à réaliser au moyen d'un équipement standard de travail des métaux, équipé de dispositifs et d'outils peu coûteux.

En plus de toutes les vertus de la technique ECAP, tout en améliorant les caractéristiques mécaniques en diminuant la granulométrie du matériau, elle ne compromet pas les caractéristiques électrochimiques du matériau. Le raffinage des grains n'a pas entraîné de changements dans le comportement électrochimique de l'aluminium mais en revanche on a remarqué :

(g) Une amélioration de la morphologie de la corrosion des matériaux.

(h) Un potentiel plus noble.

(i) une bonne résistance à la corrosion.

92

Référence

- [3] J. R. Davis, *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. Asm International, 1999.
- [4] J. Lan, X. Shen, J. Liu, et L. Hua, « Strengthening mechanisms of 2A14 aluminum alloy with cold deformation prior to artificial aging », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 745, p. 517-535, févr. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.12.051.
- [6] R. Gravina *et al.*, « Corrosion behaviour of AA 1370 strands for wires: Identification of the critical metallurgical parameters », *Corrosion Science*, vol. 134, p. 112-121, avr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.016.
- [8] B. Craig, T. Schoetz, A. Cruden, et C. Ponce de Leon, « Review of current progress in non-aqueous aluminium batteries », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 133, p. 110100, nov. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110100.
- [43] Q. Liu, D. Juul Jensen, et N. Hansen, « Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium », *Acta Materialia*, vol. 46, nº 16, p. 5819-5838, oct. 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00229-8.
- [44] F. J. Humphreys et M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, 2012.
- [45] A. Azushima *et al.*, « Severe plastic deformation (SPD) processes for metals », *CIRP Annals*, vol. 57, nº 2, p. 716-735, 2008, doi: 10.1016/j.cirp.2008.09.005.
- [46] Y. K. Zhu *et al.*, « Effect of stress profile on microstructure evolution of cold-drawn commercially pure aluminum wire analyzed by finite element simulation », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 34, nº 7, p. 1214-1221, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.07.011.
- [47] R. Z. Valiev et T. G. Langdon, « Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement », *Progress in Materials Science*, vol. 51, n° 7, p. 881-981, sept. 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.003.
- [48] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, et J. J. Jonas, « Dynamic and postdynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions », *Progress in Materials Science*, vol. 60, p. 130-207, mars 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.002.
- [49] R. D. Doherty *et al.*, « Current issues in recrystallization: a review », *Materials Science and Engineering A*, p. 56, 1997.
- [50] T. Hasegawa et U. F. Kocks, « Thermal recovery processes in deformed aluminum », Acta Metallurgica, vol. 27, nº 11, p. 1705-1716, nov. 1979, doi: 10.1016/0001-6160(79)90085-3.
- [51] X. Ma, J. Chen, Y. Yang, L. Li, Z. Chen, et W. Yan, « Temperature dependence of microstructure and texture in cold drawn aluminum wire », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 27, nº 4, p. 763-770, avr. 2017, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60087-6.
- [52] B. Tolaminejad et K. Dehghani, « Microstructural characterization and mechanical properties of nanostructured AA1070 aluminum after equal channel angular extrusion », *Materials & Design*, vol. 34, p. 285-292, févr. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.08.003.
- [53] T. Baudin, D. Chateigner, C. Esling, L. Lutterotti, et M. Morales, « Analyse des textures cristallographiques et des microstructures », *Reflets de la physique*, nº 44-45, p. 80-85, juill. 2015, doi: 10.1051/refdp/20154445080.
- [54] G. R. Canova, U. F. Kocks, et J. J. Jonas, « Theory of torsion texture development », *Acta Metallurgica*, vol. 32, nº 2, p. 211-226, 1984.

- [55] L. S. Tóth, R. Arruffat Massion, L. Germain, S. C. Baik, et S. Suwas, « Analysis of texture evolution in equal channel angular extrusion of copper using a new flow field », *Acta Materialia*, vol. 52, nº 7, p. 1885-1898, avr. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.12.027.
- [56] X. Ma, J. Chen, Z. Chen, et W. Yan, « Evolution of microstructure and texture of colddrawn polycrystalline Ag with low stacking fault energy », *Science China Technological Sciences*, vol. 58, nº 7, p. 1146-1153, 2015.
- [57] Y. L. Gong, C. E. Wen, X. X. Wu, S. Y. Ren, L. P. Cheng, et X. K. Zhu, « The influence of strain rate, deformation temperature and stacking fault energy on the mechanical properties of Cu alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 583, p. 199-204, 2013.
- [58] M. A. Meyers, A. Mishra, et D. J. Benson, « Mechanical properties of nanocrystalline materials », *Progress in Materials Science*, vol. 51, nº 4, p. 427-556, mai 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [59] F. Ebrahimi, G. R. Bourne, M. S. Kelly, et T. E. Matthews, « Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition », *Nanostructured Materials*, vol. 11, nº 3, p. 343-350, mai 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00050-1.
- [60] H. Q. Li et F. Ebrahimi, « An investigation of thermal stability and microhardness of electrodeposited nanocrystalline nickel-21% iron alloys », *Acta Materialia*, vol. 51, nº 13, p. 3905-3913, août 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00215-5.
- [61] H. Li *et al.*, « Mechanical behaviors of as-deposited and annealed nanostructured Ni–Fe alloys », *Scripta Materialia*, vol. 65, n° 1, p. 1-4, juin 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.029.
- [62] F. Ebrahimi et H. Q. Li, « STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED NANOCRYSTALLINE FCC Ni-Fe ALLOYS », p. 5.
- [63] K. Edalati *et al.*, « Ultra-severe plastic deformation: Evolution of microstructure, phase transformation and hardness in immiscible magnesium-based systems », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 701, p. 158-166, juill. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.06.076.
- [64] X. Sauvage, G. Wilde, S. V. Divinski, Z. Horita, et R. Z. Valiev, « Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 540, p. 1-12, avr. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.01.080.
- [65] Y. Estrin et A. Vinogradov, « Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science », *Acta Materialia*, vol. 61, nº 3, p. 782-817, févr. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.038.
- [66] T. C. Lowe et R. Z. Valiev, Éd., *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. doi: 10.1007/978-94-011-4062-1.
- [67] K. Edalati, Y. Hashiguchi, H. Iwaoka, H. Matsunaga, R. Z. Valiev, et Z. Horita, « Longtime stability of metals after severe plastic deformation: Softening and hardening by selfannealing versus thermal stability », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 729, p. 340-348, juin 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.05.079.
- [68] V. M. Segal, « Materials processing by simple shear », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 197, n° 2, p. 157-164, juill. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09705-8.
- [69] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, et A. Bachmaier, « Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation », *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, nº 1, p. 319-343, juin 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104445.

- [70] E. A. El-Danaf, M. S. Soliman, et A. A. Almajid, « Effect of deformation path change on plastic response and texture evolution for 1050 Al pre-deformed by ECAP and subsequently plane strain compressed », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, nº 10-11, p. 2547-2558, avr. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.01.003.
- [71] Z. Horita, K. Oh-ishi, et K. Kaneko, « Microstructure control using severe plastic deformation », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 7, nº 7, p. 649, oct. 2006, doi: 10.1016/j.stam.2006.05.011.
- [72] E. A. El-Danaf, « Mechanical properties, microstructure and texture of single pass equal channel angular pressed 1050, 5083, 6082 and 7010 aluminum alloys with different dies », *Materials & Design*, vol. 32, nº 7, p. 3838-3853, août 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2011.03.006.
- [73] C. Pithan, T. Hashimoto, M. Kawazoe, J. Nagahora, et K. Higashi, « Microstructure and texture evolution in ECAE processed A5056 », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 280, nº 1, p. 62-68, mars 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00657-7.
- [74] R. W. Siegel, « Nanophase Materials », in *digital Encyclopedia of Applied Physics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. doi: 10.1002/3527600434.eap263.
- [75] « cheng2003.pdf ».
- [76] R. W. Siegel, « Nanostructured materials: Mind over matter », Argonne National Lab., IL (United States), ANL/MSD/CP-79845; CONF-920947-6, mai 1993. Consulté le: janv. 03, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://www.osti.gov/biblio/10176135
- [77] « niihara.pdf ».
- [78] M. Furukawa *et al.*, « Structural evolution and the Hall-Petch relationship in an Al□Mg□Li□Zr alloy with ultra-fine grain size », *Acta Materialia*, vol. 45, n° 11, p. 4751-4757, nov. 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(97)00120-1.
- [79] S. Chen, Z. H. Aitken, Z. Wu, Z. Yu, R. Banerjee, et Y.-W. Zhang, « Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations in high-entropy CoNiFeAlxCu1-x alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 773, p. 138873, janv. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2019.138873.
- [80] A. Balyanov, « Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti », *Scripta Materialia*, vol. 51, nº 3, p. 225-229, août 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.04.011.
- [81] P. Vishnu, R. Raj Mohan, E. Krishna Sangeethaa, S. Raghuraman, et R. Venkatraman, « A review on processing of aluminium and its alloys through Equal Channel Angular Pressing die », *Materials Today: Proceedings*, vol. 21, p. 212-222, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.223.
- [82] Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto, et T. G. Langdon, « Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys: grain refinement, thermal stability and tensile properties », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, n° 3, p. 691-701, 2000.
- [83] M. Murayama, Z. Horita, et K. Hono, « Microstructure of two-phase Al–1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing », *Acta Materialia*, vol. 49, n° 1, p. 21-29, janv. 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00308-6.
- [84] M. Namdar et S. A. J. Jahromi, « Influence of ECAP on the fatigue behavior of agehardenable 2xxx aluminum alloy », *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 22, n° 3, p. 285-291, mars 2015, doi: 10.1007/s12613-015-1072-4.
- [85] H. Lianxi, L. Yuping, W. Erde, et Y. Yang, « Ultrafine grained structure and mechanical properties of a LY12 Al alloy prepared by repetitive upsetting-extrusion », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 422, nº 1-2, p. 327-332, avr. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.014.

- [86] J. Zhang, K. Zhang, H.-C. Wu, et M. Yu, « Experimental and numerical investigation on pure aluminum by ECAP », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, nº 5, p. 1303-1311, oct. 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60442-2.
- [87] C. Xu, Z. Horita, et T. G. Langdon, « Microstructural evolution in an aluminum solid solution alloy processed by ECAP », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 18, p. 6059-6065, juill. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.04.017.
- [88] A. M. Kliauga, R. E. Bolmaro, et M. Ferrante, « The evolution of texture in an equal channel pressed aluminum AA1050 », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 623, p. 22-31, janv. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2014.10.073.
- [89] M. I. Abd El Aal et M. M. Sadawy, « Influence of ECAP as grain refinement technique on microstructure evolution, mechanical properties and corrosion behavior of pure aluminum », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, nº 12, p. 3865-3876, déc. 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)64034-1.
- [90] S. P. Divya, G. Yoganandan, J. N. Balaraju, S. A. Srinivasan, M. Nagaraj, et B. Ravisankar, « Investigation on wear and corrosion behavior of equal channel angular pressed aluminium 2014 alloy », *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 314, p. 012024, févr. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/314/1/012024.
- [91] M. Orłowska, E. Ura-Bińczyk, L. Olejnik, et M. Lewandowska, « The effect of grain size and grain boundary misorientation on the corrosion resistance of commercially pure aluminium », *Corrosion Science*, vol. 148, p. 57-70, mars 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.11.035.
- [92] R. Ly, K. T. Hartwig, et H. Castaneda, « Effects of strain localization on the corrosion behavior of ultra-fine grained aluminum alloy AA6061 », *Corrosion Science*, vol. 139, p. 47-57, juill. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.04.023.
- [93] « Argade et al. 2012 Effects of grain size on the corrosion resistance .pdf ».
- [94] K. D. Ralston, N. Birbilis, et C. H. J. Davies, « Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals », *Scripta Materialia*, vol. 63, nº 12, p. 1201-1204, 2010.

Chapitre III

 \int

1

CHAPITRE III Effets du champ magnétique sur le comportement à la corrosion

Introduction

La corrosion est une réaction chimique influencée par plusieurs facteurs internes et externes, parmi les quels la variation de la température, l'imposition d'une agitation ou un champ magnétique.

Les effets du champ magnétique sur la corrosion électrochimique des matériaux a été le sujet de beaucoup d'études. Ils dépendent du type et de la concentration de la solution utilisée, sur la composition chimique des échantillons, la densité de courant, l'intensité, la direction du champ magnétique, et sur la durée de l'expérience [95].

L'application des champs magnétiques, plus au moins intense, augmente le transport de masse dans les ions électrochimiques et modifie les propriétés des couches de corrosion lorsqu'il est appliqué sur un matériau. L'augmentation du transport de masse est due à la convection forcée. L'un des mécanismes par lesquels le champ magnétique affecte le processus de corrosion par la modification des conditions de transfert de masse des processus anodiques et cathodiques est la force de Lorentz et la force de gradient de champ créée par la rotation du champ magnétique, basé sur la théorie magnétohydrodynamique. Cette dernière est généralement utilisée pour formuler l'effet des champs magnétique sur les taux de transport de masse. Un autre mécanisme par lequel le champ magnétique affecte le processus de corrosion est l'effet du champ magnétique sur le processus de transfert des électrons ou les réactions électrochimiques commandées par activation ou par transfert d'électrons [95-97].

Dans plusieurs travaux de recherche, il a été démontré qu'un champ magnétique réduisait la vitesse de corrosion des échantillons de cuivre dans les chlorures [98]. Il inhibe le développement des biofilms et réduit la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable[99]. Il inhibe également la corrosion de divers alliages d'aluminium, en augmentant la vitesse de formation $d'A1_2O_3$ à la surface de l'échantillon [41, 95, 96, 99, 100]. Augmentation de la densité de flux magnétique améliore la résistance à la corrosion des films CoMoP [101].

Cependant, d'autres articles rapportent que la présence d'un champ magnétique supplémentaire accélère la corrosion [102,103].

L'effet du champ magnétique sur la corrosion électrochimique des matériaux positivement ou négativement donne à ce phénomène une importance non négligeable dans la science de l'électrochimie, dans l'étude et caractérisation des matériaux. Avant d'entamer les différents aspects de l'influence du champ magnétique sur le comportement corrosif des interfaces métalliques, il faut comprendre le phénomène de la magnétisation des matériaux et des interfaces.

I Le champ magnétique :

Le champ magnétique est une grandeur physique généré par une force résultant du déplacement des charges (par exemple courant électrique) dite force de Lorentz. Elle est caractérisée par une intensité mesurée en Gauss (G) ou Tesla (T), et par une direction, définie en tout point de l'espace, et déterminée par la position et l'orientation (d'aimants, d'électroaimants et le déplacement de charges électriques) selon la source de génération.

Un champ magnétique peut être produit avec plusieurs manières dont les plus importantes sont :

- un aimant permanent constitué d'un matériau dit ferromagnétique comme la magnétite (un oxyde de fer qui est les plus anciens matériaux magnétiques naturels connus), le cobalt, le nickel ou les aimants au néodyme (alliage de fer, bore et de néodyme).
- une charge en mouvement (deux corps en frottement).
- un courant électrique (qui par définition est constitué de particules chargées animées d'un mouvement d'ensemble).

Le champ magnétique peut-être statique ou variable, les champs magnétiques statiques sont des champs magnétiques qui ne varient pas avec le temps (qui veut dire une fréquence de 0 Hz), Ils sont générés par un aimant ou par un flux constant d'électricité, par exemple dans les appareils utilisant du courant continu. Par contre, les champs variables sont des champs qui varient dans le temps, tels que les champs électromagnétiques générés par les appareils utilisant du courant alternatif.

On indique le sens du champ le long de l'aimant ou du matériau magnétisé en utilisant des flèches (vecteurs) ou par les lignes de champs qui ne se croisent jamais et qui suivent la direction nord-sud [104].

II Différents comportements magnétiques

Le magnétisme est un phénomène physique, par lequel se manifeste des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou des charges électriques en mouvement. Les propriétés magnétiques d'un matériau sont attribuables à la contribution du moment magnétique de spin qui existe intrinsèquement dans chaque électron et à la contribution du moment orbital due à la rotation des électrons autour du noyau.

Les atomes possèdent un moment magnétique lié à la rotation de leurs électrons autour de leur noyau et à une contribution intrinsèque de ces électrons (leur spin) (Figure II.1). Ce qui fait que l'environnement électronique des atomes de la matière est modifié à cause de l'effet des réseaux cristallins pour les solides ou de l'agitation moléculaire pour les fluides. Ce qui donne les différents comportements magnétiques des matériaux qui seront énumérés ci-dessous :



Figure II.1 : moment magnétique atomique

II.1 Le diamagnétisme

Le matériau est dit diamagnétique, lorsque toutes les couches atomiques ou moléculaires sont saturées, le moment magnétique résultant est nul. L'état magnétique des matériaux diamagnétiques ne varie pas avec la température car l'agitation thermique n'intervient pas dans leur état magnétique. Leurs orbites électroniques sont modifiées sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, et un moment magnétique est induit parallèlement au champ appliqué, en sens opposé, avec un module proportionnel à l'excitation magnétique. Ces matériaux présentent néanmoins un effet magnétique lorsqu'on les soumet à un champ magnétique. C'est le cas de l'eau, du carbone, du cuivre, des supraconducteurs, le chlorure de sodium, la majorité des composés minéraux et pratiquement tous les composés organiques.

La susceptibilité magnétique, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de 10⁻⁵.

II.2 Le paramagnétisme

Le matériau est dit paramagnétique, dans le cas où ses atomes possèdent un moment magnétique non nul, suite à une couche électronique incomplète dans ces derniers. Le paramagnétisme provient des moments magnétiques permanents portés par la totalité ou par une partie des atomes. En absence de champ magnétique, ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent avoir une orientation dans n'importe quelle direction. Ce qui veut dire qu'en champ nul, les directions des moments sont aléatoires, et le matériau ne possède pas d'aimantation résultante. L'aimantation varie linéairement avec le champ, son attraction est faible et l'aimantation revient à zéro lorsque le champ extérieur est annulé. C'est le cas de l'aluminium, du magnésium, du dioxygène et du sodium.

Notons que l'aimantation d'une masse donnée de substance paramagnétique à une température définie est proportionnelle au champ imposé, et le coefficient d'aimantation est inversement proportionnel à la température absolue, avec une susceptibilité faible de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} .

II.3 Le ferromagnétisme

Le ferromagnétisme n'est pas une propriété atomique ou moléculaire comme le diamagnétisme ou le paramagnétisme mais résulte d'une interaction entre les atomes d'une même structure cristalline. Il n'éxiste que dans les corps à l'état condensé, principalement composés de fer, de nickel ou de cobalt. Cette interaction représente l'état ordonné, constitué d'une orientation parallèle (ferromagnétisme) ou un état d'orientation antiparallèle (antiferromagnétisme) des moments magnétiques de spin des atomes voisins dans le réseau cristallin qui représente un état stable quant à l'énergie du système d'électrons dans le cristal.

La résultante globale des moments magnétiques microscopiques est différente de zéro. La direction et le sens de ces moments magnétiques microscopiques sont identiques.

III La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique d'un matériau représente son pouvoir de créer un champ magnétique propre en présence d'un champ magnétique externe. Autrement dit, la faculté de ce matériau à s'aimanter sous l'effet d'une excitation magnétique diffère suivant la nature du matériau (dia-, para- ferromagnétique) et elle peut varier ou non en fonction du champ appliqué et présenter un comportement spécifique à température élevée.

La susceptibilité magnétique χ du matériau traduit la relation entre l'aimantation M d'un matériau (caractérisée par la densité volumique des moments magnétiques) et la réaction d'un matériau à l'application d'un champ magnétique extérieur H (caractérisée par l'induction magnétique) :

Matériau	Susceptibilité χ
Silicium (Si)	-1,2.10-6
Cuivre (Cu)	-1,08.10 ⁻⁶
Aluminium (Al)	7,7.10 ⁻⁶
Tungstène (W)	3,5.10-6
Titanium (Ti)	1,8110-4
FeSi (non orienté)	8 000
FeSi (orienté)	50 000
FeNi 80/20	10 ⁵
Amorphe 2605 SA1	6.10 ⁵
Supermalloy (79 Ni-16 Fe -5 Mo)	106

Tableau III.1 : Susceptibilités magnétiques de quelques matériaux

IV Effet du champ magnétique

Pour mieux comprendre l'effet du champ magnétique sur un matériau, on doit comprendre avant tout, que tous les matériaux magnétiques de volume suffisant se divisent spontanément en régions plus petites qu'on appelle « domaines magnétiques » ou « domaines de Weiss » pouvant mesurer jusqu'à 1 mm. A l'intérieur d'un domaine, tous les moments magnétiques atomiques sont maintenus parallèles par les forces d'échange, de telle sorte que chaque domaine se présente comme un petit volume aimanté à saturation avec une orientation différente de celles de ces voisins. Les interfaces entre les domaines sont appelées « parois de Bloch » à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre.



Figure IV.1 : Domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique [105]

L'application d'un champ magnétique extérieur se traduit par l'introduction d'un nouveau terme d'énergie qui modifie l'état primitif d'équilibre énergétique du matériau pour créer une nouvelle configuration, Il se produit d'abord une augmentation de certains domaines au détriment de leurs voisins par déplacements des parois. Pour des champs faibles, ce déplacement reste réversible. Quand les champs sont plus forts, les déplacements deviennent irréversibles. Les domaines deviennent moins nombreux, leur direction de l'aimantation spontanée s'oriente progressivement suivant la direction du champ magnétique. Pour des champs importants, les dernières parois disparaissent et on obtient la saturation macroscopique du matériau.



Figure IV.2 : Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique [105]

Les effets du champ magnétique sont classés en fonction des propriétés spatio-temporelles des champs (stables ou variables dans le temps, homogènes ou à gradient), Cette classification dépend du champ lui-même et non des domaines d'application pratiques. Par exemple :

- un effet magnétique se produit dans une région beaucoup plus petite par rapport à la variation spatiale de gradient du champ appliqué, il est considéré comme un champ homogène.
- Lorsqu'un effet magnétique se produit et se termine dans une période plus courte que la durée d'un champ pulsé appliqué, il peut être considéré comme stable.
- Les champs magnétiques variant dans le temps peuvent induire de grands effets magnétiques via l'induction de courants de Foucault ou l'injection d'énergie [105].

IV.1 Effet du champ magnétique sur les réactions à l'interface solution/métal

Les effets de champ magnétique basés sur la force de Lorentz apparaissent clairement dans les réactions électrochimiques et ils ont été étudiés comme des effets magnétohydrodynamiques (MHD) pour l'électrolyse.

a. La force de Lorentz

La force électromagnétique est générée par l'interaction du champ magnétique B avec une densité de courant électrique. Lorsque une particule chargée électriquement se déplace dans un champ magnétique, elle reçoit une force de Lorentz F_L elle s'exprime sous la forme :

$$F_L = j^{\times} B_{(2)}$$

Où :

F_L: Force de Lorentz (N/m3)J : Densité de courant électrique (A/m²)B : Champ magnétique (T)

Il est important non seulement dans les réactions électrochimiques où le courant électrique se déplace en solution, mais également dans les processus en solution où les ions se déplacent vers une zone de réaction spécifique telle que l'interface solide / liquide.

En électrolyse, les ions et les particules chargées ne peuvent pas se déplacer seuls en raison d'une collision avec le solvant et d'autres solutés. En conséquence, la force de Lorentz induit la convection de la solution. Ce mécanisme est appelé mécanisme magnétohydrodynamique (MHD) [105-107].

b. la force magnétique

La force magnétique résulte de l'interaction du magnétisme d'un matériau et d'un champ magnétique, elle repousse les matériaux diamagnétiques (χ <0) vers un champ magnétique inférieur, alors qu'elle attire les matériaux paramagnétiques (χ >0) vers un champ supérieur.

La force magnétique est très importante en tant qu'effet mécanique des champs magnétiques. Par exemple, on peut déplacer la solution aqueuse d'ions paramagnétiques dans l'eau simplement en utilisant un aimant permanent classique (0,2-0,3 T). Il est possible de séparer les ions paramagnétiques et les particules paramagnétiques.

Lorsqu'un récipient contenant de l'eau est placé dans un gradient horizontal de champ magnétique élevé, l'eau est divisée en deux parties, car l'eau (diamagnétique) est repoussée hors du champ magnétique. Ce phénomène s'appelle l'effet Moïse [105, 108, 109].



Figure IV.3 : Photographies des tubes à membrane en silicate de zinc dans un champ magnétique. (a) Champ nul, (b) Bmean) 6 T, (c) Bmean) 13,5 T [106]

La figure IV.3 indiquant que l'influence du champ magnétique sur le transport des ions en solution serait affectée soit par la force de Lorentz, soit par la force magnétique. Sauf que dans ce cas, l'influence de la force magnétique est négligeable, parce que l'expérience est effectuée dans un champ magnétique non homogène. La direction de la force magnétique, est soit parallèle ou antiparallèle au champ magnétique et ne peut pas induire le mouvement circonférentiel des ions. Par contre, la force de Lorentz induit le mouvement des ions qui se déplaçant thermiquement dans la solution crée une convection unidirectionnelle de la solution, ce qui explique l'apparition d'hélice par le mécanisme de magnétohydrodynamique (MHD) [106].

Beaugnon et al [109] ont conclu, qu'en utilisant un champ magnétique fort à température ambiante la lévitation de substances diamagnétiques solides ou liquides telles que l'eau, l'alcool, le graphite, le bois et le plastique est possible. Ce que peut engendrer l'amortissement de la convection dans les liquides conducteurs.

V Effet du champ magnétique sur la corrosion de l'aluminium

L'influence du champ magnétique sur le comportement à la corrosion de l'aluminium a été étudiée et prouvé par plusieurs auteurs. La pertinence pratique de l'application d'un champ magnétique dans les processus électrochimiques est potentiellement importante : un transfert de masse amélioré dans les cellules, une meilleure qualité des dépôts et un contrôle de la corrosion.

Nacer et al [100] ont étudié l'effet du champ magnétique sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'emballage d'aluminium pour aliments et médicaments dans une solution de chlorure, sur la base des résultats obtenus, ils ont conclu que l'application d'un champ magnétique faible modifie la morphologie et la cinétique de corrosion, diminuant la résistance de polarisation, le potentiel de passivation et le potentiel de corrosion. Cependant, il augmente la densité du courant de passivation.



Figure V.1 : Potentiel libre de corrosion avec champ magnétique (a), sans champ magnétique (b)
[100]

Zahang et al [99] ont étudié l'effet d'un faible champ magnétique sur un aluminium magnésium (Al-Mg) avec ajout d'une terre rare dans une solution chlorure, ils ont conclu que le champ magnétique influe sur la morphologie et la cinétique de la corrosion. Un champ magnétique horizontal augmente le potentiel de corrosion, empêche la croissance des piqûres et réduit la densité de courant de corrosion et le taux de corrosion par piqûres. Ce qui correspond au résultat de Zazi et al.



Figure V.2 : Morphologie de la corrosion en absence (0T) et en présence du champ magnétique (0,4T) [99]

Chiba et al [96], ont montré que le champ magnétique inhibe la perte de poids d'aluminium pendant la polarisation anodique dans des solutions aqueuses de NaCl de 0,01 à 10%, et augmente le taux de passivation par la formation d'une couche d'alumine importante, par rapport à son homologue en absence du champ magnétique.

Korzhov [95] a étudié les effets des champs magnétiques rotatif et pulsé à fréquence industrielle sur la corrosion de la gaine en aluminium d'un câble d'alimentation triphasée, dans une solution aqueuse de NaCl à 3% en poids. Ses résultats ont indiqué que la morphologie de la surface de corrosion a changé en fonction de la rotation et la pulsation du champ magnétique. De nombreues piqûres sont apparu sur toute la surface de l'échantillon corrodé avec un champ magnétique rotatif par rapport aux autres, pour conclure qu'il est nécessaire de prendre en compte les effets du champ magnétique sur la corrosion des gaines de protection en aluminium dans les essais de durabilité.

Conclusion

La plupart des travaux de recherche expliquent que les effets du champ magnétique sur la corrosion se font par la force de Lorentz et par la force résultant du gradient d'intensité du champ. Il est rapporté qu'il affecte le transfert d'oxygène dans la solution ainsi que les réactions de réduction et d'oxydation de la corrosion.

Les effets du champ magnétique sur la corrosion dépendent :

- de la composition chimique des échantillons
- de la géométrie des échantillons
- du potentiel électrique dans le système de corrosion
- du type et de la concentration de la solution utilisée dans les expériences
- de la densité de courant utilisée dans l'électrolyse
- de la direction de mf par rapport aux échantillons
- des gradients de densité de flux magnétique
- de la densité de flux magnétique
- de la durée de l'expérience.

Les processus magnétoélectrolytiques met temp l'accent sur des aspects pertinents dans quatre principaux domaines d'intérêt qui sont le transport de masse, la cinétique de réaction, le dépôt de métal cathodique et la dissolution du métal anodique.

Référence :

- [41] R. Slimani, N. Zazi, et J.-P. Chopart, « Investigation of nickel deposition onto section and central longitudinal surfaces of AA1370 aluminum electrical wire with and without a weak permanent magnetic field », *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 52, nº 1, p. 111-118, janv. 2016, doi: 10.1134/S2070205116010214.
- [95] A. V. Korzhov, « Effects of magnetic field on cable sheath corrosion », *Engineering Failure Analysis*, vol. 116, p. 104749, oct. 2020, doi: 10.1016/j.engfailanal.2020.104749.
- [96] A. Chiba, K. Kawazu, O. Nakano, T. Tamura, S. Yoshihara, et E. Sato, « The effects of magnetic fields on the corrosion of aluminum foil in sodium chloride solutions », *Corrosion Science*, vol. 36, nº 3, p. 539-543, mars 1994, doi: 10.1016/0010-938X(94)90042-6.
- [97] Z. Lu et W. Yang, « In situ monitoring the effects of a magnetic field on the open-circuit corrosion states of iron in acidic and neutral solutions », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 2, p. 510-522, févr. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.07.009.
- [98] L. Y. Ang, N. K. Othman, A. Jalar, et I. Ismail, « The Effect of Magnetic Field on Corrosion Inhibitor of Copper in 0.5 M HCl Solution », *Procedia Chemistry*, vol. 19, p. 222-227, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.097.
- [99] X. Zhang, Z. Wang, Z. Zhou, et J. Xu, « Effects of magnetic field and rare earth addition on corrosion behavior of Al-3.0 wt% Mg alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 698, p. 241-249, mars 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.184.
- [100] N. Zazi, J.-P. Chopart, et A. Bilek, « Corrosion behavior and the weak-magnetic-field effect of aluminum packaging paper », *Materiali in Tehnologije*, vol. 50, p. 165-173, avr. 2016, doi: 10.17222/mit.2014.083.
- [101] L. Jiang, J. Lu, S. Pan, Y. Yu, G. Wei, et H. Ge, « Effect of Rare Earth Salt and Perpendicular Magnetic Field on Corrosion Resistance and Microstructure of CoMoP Film in Chloride Solution », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, mars 2012.
- [102] I. Costa, M. C. L. Oliveira, H. G. de Melo, et R. N. Faria, « The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd–Fe–B permanent magnets », *Journal of Magnetism* and Magnetic Materials, vol. 278, n° 3, p. 348-358, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jmmm.2003.12.1320.
- [103] L. S. H. Nasher, « Study the effect of magnetic field on the corrosion of steel in sodium chloride solution (NaCl) », p. 9, 1994.
- [104] B. Adryan, D. Obermaier, et P. Fremantle, *The Technical Foundations of IoT*. Artech House, 2017.
- [105] M. Yamaguchi et Y. Tanimoto, Éd., *Magneto-science: magnetic field effects on materials: fundamentals and applications*. Tokyo: Berlin; New York: Kodansha; Springer, 2006.
- [106] I. Uechi, A. Katsuki, L. Dunin-Barkovskiy, et Y. Tanimoto, « 3D-Morphological Chirality Induction in Zinc Silicate Membrane Tube Using a High Magnetic Field », J. Phys. Chem. B, vol. 108, nº 8, p. 2527-2530, févr. 2004, doi: 10.1021/jp0360180.
- [107] R. A. Tacken et L. J. J. Janssen, « Applications of magnetoelectrolysis », *J Appl Electrochem*, vol. 25, nº 1, janv. 1995, doi: 10.1007/BF00251257.
- [108] J. Szekely et S. Asai, « Turbulent fluid flow phenomena in metals processing operations: Mathematical description of the fluid flow field in a bath caused by an impinging gas jet », *MT*, vol. 5, nº 2, p. 463-467, févr. 1974, doi: 10.1007/BF02644115.

[109] E. Beaugnon et R. Tournier, « Levitation of water and organic substances in high static magnetic fields », J. Phys. III France, vol. 1, nº 8, p. 1423-1428, août 1991, doi: 10.1051/jp3:1991199.

PARTIE 2 :

Techniques et méthodes d'élaboration et de

caractérisation

Partie 2

Introduction

Cette partie sera consacrée à détailler les différentes méthodes et techniques utilisées dans notre travail de recherche.

Nous citrons en premier lieu les méthodes d'élaboration des filières ECAP, puis les différentes étapes de préparation des échantillons, après avoir présenté notre matériau d'étude, pour terminer avec les différentes techniques expérimentales et les détails des conditions expérimentales mises en œuvre.

I. Fabrication de la filière ECAP et élaboration des échantillons

a. Fabrication de la filière et piston

Notre travail a commencé par la réalisation des filières ECAP à angles d'intersection 90° et 120°.

Pour la réalisation des filières, nous avons choisi un acier doux pour faciliter l'usinage mais dur par rapport à notre matériau d'étude qui est un aluminium de pureté commerciale.

L'usinage des filières a été fait au hall technologique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou à Oued Aissi.

En premier lieu, nous avons commencé la réalisation par le fraisage de deux cubes d'une dimension de 30 mm³, puis le perçage de deux canaux d'extrusion à angles 90° et 120° de 3mm diamètre et de 15 mm, et de 17 mm de longueurs respectivement (les dimensions sont représentées sur le dessin de définition (Figure I.1)).

Puis nous avant terminé avec le piston de compression fabriqué en tournage avec le même acier (Figure I.2).



Figure I.1 : Filières ECAP (a) 90°, (b) 120



Figure I.2 : Piston de compression



Figure I.3 : Photographie des filières ECAP 90° et 120°, piston de compression

b. Elaboration des échantillons

Nous disposons d'un fil d'aluminium tréfilé de pureté commerciale de nuance AA1370, de 2mm de diamètre. Sa composition chimique est représentée dans le tableau 1.

Al	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	V	Ga	Mg	Mn	Cr	B
	max	max	max	max	max	max	max	max	max	max	Max
99.70	0,25	0,10	0,020	0,040	0,020	0,020	0,03	0,020	0,010	0,010	0,020

 Tableau I.1 : Composition chimique de l'aluminium AA1370

Avant extrusion, les échantillons sont découpés en longueurs de 20 mm et aplatis mécaniquement par polissage sur les deux extrémités pour faciliter l'extrusion et la compression.

L'extrusion des échantillons se fait suivant la trajectoire A (sans rotation de l'échantillon), (voir chapitre II partie III.b.1) à l'aide d'une presse hydraulique Oehlgass ZI-380V.

Les surfaces d'étude, qui sont les sections transversales des échantillons, sont de diamètre moyen de 2,5 mm pour les échantillons extrudés et de 2 mm pour les non déformés.



Figure I.4 : photographie des différentes étapes de préparation des échantillons

Les échantillons sont nommés selon le nombre de passes et l'angle de déformation, la nomenclature de chaque échantillon est donnée dans le tableau I.2.

Nom de l'échantillon	Nombres de passes de	Angles de déforma		
	déformation	(intersection) (
PO	Sans passe de déformation	/		
1P90	Une passe de déformation	90°		
2P90	Deux passes de déformation	90°		
1P120	Une passe de déformation	120°		
2P120	Deux passes de déformation	120°		

Tableau I.2 : Nomenclature des échantillons

tion

Ceux-ci sont préparés par enrobage à froid, Pour les différentes analyses et observations microscopiques (OM), Microscope éléctronique à balayage (MEB), spectromètre dispersif d'énergie (EDS), diffraction à rayons X et microdureté.

les échantillons sont polis mécaniquement avec du papier abrasif de granulométrie 100 à 1200 durant 1 min puis 2400 et 4000 durant 10 min, pour chaque papier, et sous une charge de 20N à une vitesse de rotation du disque et du porte échantillons (dans le même sens) de 150 tours/min, après polissage mécanique, les échantillons sont passés à la finition OP-S (suspension de silice colloïdale) de granulométrie maximale de 3 µm pendant 15 à 20 min.



Figure I.5 : Polisseuse mécanique

Les échantillons (électrodes de travail) seront connectés à un fil électrique pour les différents tests d'immersion pour la corrosion électrochimique. Les tests de corrosion ont été réalisés avec un autolabe de marque Nova 1.7 dans un bain électrolytique de concentration de 0,3% en masse de NaCl.

La solution est préparée à partir de chlorure de sodium en poudre de pureté 99,9%.

Le bain d'immersion est un bécher de 500 ml pour immersion directe pour le suivi du potentiel libre de corrosion et le tracé des courbes de polarisations. Et pour le tracé des courbes d'impédance électrochimique des cellules de 25 ml collées avec une résine étanche sur l'enrobage de l'échantillon ont été utilisées. Le contact de l'électrolyte et de l'échantillon se fait par un trou au fond de la cellule de 3 mm de diamètre, conçu pour cibler la surface de corrosion. La figure ci-dessous montre la connexion cellule/échantillon et le test de corrosion.



Figure I.6 : connexion cellule /échantillon pour les tests d'immersion

II. Technique de caractérisation

1. Caractérisation électrochimique :

Il existe plusieurs tests de corrosion par immersion, pour le suivi et la caractérisation électrochimique, Dans notre étude, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques stationnaires (potentiel libre de corrosion, courbes de polarisation (intensité-potentiel) et non stationnaires telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

a. Méthodes stationnaires :

1. Potentiel libre de corrosion

La corrosion électrochimique se produit sous une hétérogénéité de composition chimique sur la surface du métal.

Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel (ddp) qui varie avec le temps. Pour suivre cette variation, on utilise la potentiomètrie qui est une technique à trois électrodes, de travail (échantillons de l'alliage AA1370), de référence (Ag/AgCl), et contre électrode en graphite (pour le teste de polarisation). La méthode nous permet de suivre le potentiel de corrosion en fonction du temps.



Figure II.1 : Montage pour la mesure du potentiel libre de corrosion

Les électrodes de travail : il s'agit des échantillons à étudier, dans notre cas, ce sont des échantillons de fil en aluminium AA1370 de diamètre de 2mm, ayant subi ou non une déformation sévère par ECAP à 90° et 120°.

L'électrode de références :

Il existe plusieurs types d'électrode de travail, selon le matériau de composition et le mode de fabrication, on peut citer :

- Electrode Standard à Hydrogène (ESH) : Cette électrode est réalisée par barbotage de dihydrogène, dans une solution acide d'un pH connu, sur une électrode en platine (Pt) actif. (Par exemple, une plaque de platine recouverte de noir de platine).
- Les électrodes métalliques de première espèce : Ce type d'électrode est constitué par un métal immergé dans la solution de l'un de ses sels solubles. Ce sont des électrodes faciles à réaliser mais elles présentent l'inconvénient de la faible stabilité de leur potentiel d'électrode. Par exemple, l'électrode à sulfate de cuivre.
- Les électrodes métalliques de 2ème espèce : ce type d'électrodes sont constituées par un métal en contact avec l'un de ses sels peu soluble et plongé dans une solution contenant l'anion du précipité.

Par exemple :

- l'électrode au calomel saturé (ECS), largement utilisé dans les laboratoires.
 Elle est constituée par la mise en contact du mercure (Hg) avec le calomel (chlorure de mercure (I) : Hg2Cl2, solide très peu soluble dans l'eau) et une solution de KCl en saturation.
- Electrode au chlorure d'argent (Ag-AgCl), elle se compose d'un fil d'argent enrobé de chlorure d'argent (AgCl, solide et peu soluble dansl'eau) immergé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl).
 Dans notre étude nous avons utilisé l'électrode d'argent Ag/AgCl en contact direct avec l'électrolyte de potentiel 0.222 V/ESH.
- L'électrolyte : c'est le bain (le milieu) artificiel où se fait l'étude, avec une composition et une température connues. on choisit l'électrolyte selon l'objectif d'étude.
 Dans notre étude l'électrolyte est composé de 0.3% NaCl.

• Potentiel de corrosion (Ecorr)

Appelé encore potentiel de dissolution, il correspond au potentiel que prend une électrode (métal) par rapport à une solution quelconque suivie en fonction du temps. Cette grandeur n'est pas caractéristique du métal mais dépend des conditions expérimentales, à savoir essentiellement : la concentration de la solution, la température et la composition chimique du matériau.

Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable dans les teste electrochimique, ce potentiel est proche du potentiel en circuit ouvert (OCP), son unité de mesure est le volt (V).

Il nous permet d'une part, d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive) sans aucune influence ou perturbation sur le système d'étude (échantillon/ électrolyte) qui veut dire que le potentiel mesuré est une grandeur que prend spontanément l'électrode en l'absence d'un courant externe, mais la réaction électrochimique dans ce cas n'est plus réversible.

D'autre part, il nous permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

La figure 7 montre plusieurs comportements de potentiel de corrosion dans différents milieux électrolytique, on peut constater suivant les allures (a à d) :

- a Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble dans le temps (cathodique), il y a une passivation de la surface ;
- b Le potentiel est de moins en moins noble dans le temps (anodique), il y a une dissolution (attaque);
- ➤ c La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal ;
- ➤ d C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant l'immersion qui disparaît.



Figure II.2 : courbe de potentiel libre de corrosion pour un matériau dans différents milieux (électrolyte)

Padash et al [110] ont comparé les allures du potentiel de corrosion de l'aluminium dans la solution chlorure, avec et sans inhibiteur. Ils ont expliqué l'attaque par les ions corrosifs suite à la diminution initiale du potentiel de circuit ouvert. Ainsi la formation et l'épaississement du film d'oxyde d'aluminium s'expliquent par l'augmentation progressive du potentiel, en améliorant ainsi la protection et le maintien de l'état de stabilité après un certain temps.

Cependant, l'augmentation initiale du potentiel de circuit ouvert de l'aluminium en solution contenant une concentration optimale d'inhibiteur est due à l'adsorption d'inhibiteur. La diminution progressive du potentiel, observée sur des temps plus longs, est due à une attaque ionique corrosive.



Figure II.3 : Allure du potentiel libre de corrosion de l'aluminium [110]

2. Polarisation électrochimique

Le test de potentiel de corrosion libre permet d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion, par contre les variations du potentiel de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique.

Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur del'intensité du courant de corrosion qui se fait avec le tracé de la courbe intensité-potentiel appelée aussi courbe de polarisation globale, ou courbe potentiodynamique qui décrit l'évolution de la densité du courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel.

Une courbe de polarisation obtenue en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs inférieures au potentiel de corrosion) jusqu'au domaine anodique, autrement dit, création d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité du courant correspondant traversant l'électrode de travail par une électrode auxiliaire appelée aussi une contre électrode en platine ou en graphite.

La courbe classiquement étudiée est une fonction logarithmique de la densité du courant **log (i) = f(E) ou E = f(log(i)), log(i) exprimé en A/cm², en fonction du potentiel appliqué E, exprimé en mV/ECS.**



Figure II.4 : Courbe de polarisation

Ce type de courbe nous permet de déterminer les paramètres cinétiques de la corrosion comme le courant de corrosion (I_{corr}) dans le cas d'un métal pur, la résistance à la polarisation (R_p), et le potentiel de corrosion (E_{corr}).

Dans notre étude, la polarisation est faite avec le même électrolyte en utilisant une électrode en graphite comme électrode auxiliaire (contre électrode). Nous avont imposé un potentiel de balayage entre -1,5V à 1,5V, le montage est représenté sur la figure II.5.



Figure II.5 : Montage pour les tests stationnaires (OCP et polarisation)

la résistance de polarisation R_p:

La mesure de la densité du courant de corrosion, qui est la grandeur qui donne la résistance de polarisation, est effectuée en faisant un balayage de potentiel autour du potentiel de corrosion en passant du domaine cathodique au domaine anodique.

La valeur de résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion, son unité de mesure est Ω / cm².

Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible. Elle correspond à l'inverse de la pente (i=f(E)) de la courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion Ecorr :

$$Rp = (\Delta E / \Delta i)$$

Cependant, pour calculer une Rp, une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit, en effectuant un balayage avec une variation de potentiel de -20 mV à 20 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 10 mV /min.

Ainsi, on peut dire qu'à une faible résistance de polarisation correspond à une forte vitesse de corrosion et inversement. La mesure de la résistance de polarisation Rp est une technique qui permet un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon [111, 112].
La vitesse de corrosion :

La mesure de la vitesse de corrosion par des méthodes de perte de poids est généralement longue à faire et souvent, ne donne pas des résultats complètement satisfaisants. Ainsi une exploitation de la courbe de polarisation peut donner une estimation sur la vitesse de corrosion.

L'utilisation des données de polarisation pour déterminer la vitesse de corrosion nécessite une mesure de la pente de la région linéaire d'une courbe de polarisation, il est nécessaire de connaître l'étendue approximative de la région linéaire. Une relation linéaire est attendue dans la région où le potentiel polarisé est proche du potentiel de corrosion :

$$\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{p}} = \frac{\Delta \boldsymbol{E}}{\Delta \boldsymbol{I}} = \frac{\boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{a}} \boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{c}}}{2,3(\boldsymbol{I}_{corr})(\boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{a}} + \boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{c}})} \qquad \dots \dots \dots \boldsymbol{E}\boldsymbol{q} \ (\boldsymbol{6}) \ [112]$$

Où $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ est la résistance de polarisation, les constantes β_a , β_c sont les pentes des courbes logarithmiques de polarisation locale cathodique et anodique, et Icorr est le courant de corrosion.

La pente de la partie linéaire de la courbe de polarisation du fer peut être liée à sa vitesse de corrosion.

Simmons [113] a découvert qu'il existait une relation qualitative entre la résistance à la polarisation et la vitesse de corrosion. Il a rapporté dans une étude sur les inhibiteurs organiques polaires dans les systèmes d'eau salée de pétrole brut, que tous les inhibiteurs qui présentent une bonne suppression de la perte de poids donnant des valeurs élevées de résistance à la polarité. L'inverse était également vrai.

Ainsi, L'équation (-) s'applique à tout système dont le potentiel est déterminé par deux courbes de polarisation logarithmique qui se croisent. On remarque que la résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion [111].

> Courant de corrosion Icorr et potentiel de corrosion Ecorr :

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. Il est exprimé en densité de courant, l'unité de mesure est A/cm², la valeur de l'intensité du courant de corrosion I_{corr} peut alors être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} où par l'exploitation de l'équation 7.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(R_p) (\beta_a + \beta_c)} \qquad \dots \dots \dots \text{Eq } (7)$$

La détermination de Rp est effectuée préférentiellement par un balayage potentiodynamique au voisinage du potentiel de corrosion, afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation.

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel, β_c est infini et l'équation 7 réduite à :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a}{2, 3(R_p)} \qquad \dots \dots \dots \text{Eq} (8)$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge, β_a est infini et l'équation est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{\beta_c}{2,3(R_p)} \qquad \dots \dots Eq \ (9)$$

La deuxième méthode consiste en l'extrapolation des droites de Tafel. Le principe fondamental de la méthode est de dessiner les droites de Tafel des branches anodiques et cathodiques dans le plan (log I, E) et par extrapolation on aboutit au point (Icorr, Ecorr).

Pour les deux composantes, ou pour l'une d'entre elles sil'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous), la technique est effectuée sur une large plage de potentiel, contrairement à la polarisation pour la mesure de la résistance à la corrosion qui s'effectue à proximité du potentiel de corrosion [110].

Le principe de la méthode est représenté sur la figure II.6.



Figure II.6 : Principe des droites de Tafel sur la courbe de polarisation

b. Méthode non stationnaire

Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution. La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal perturbateur, de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

La perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A\sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \emptyset)$ avec une fréquence *f*, une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage \emptyset . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe Z(ω) résultant du rapport :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \qquad \dots \dots \dots e \mathbf{q} \ (10)$$

où, en mode potentiostatique, ΔE (ω) est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I₀ (Fig II.7).



Figure II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, une perturbation en courant de faible amplitude est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\phi(\omega)} \dots \dots eq (11)$$

ou
$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + iZ_i(\omega)$$

avec
$$i^2 = -1$$

|Z| est le module de l'impédance, \emptyset le déphasage, Zr la partie réelle et Z*i* la partie imaginaire. Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel.

La spectroscopie d'impédance électrochimique représente un bon moyen pour étudier la cinétique du phénomène de corrosion. Elle permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique ou constante de temps, et de déterminer la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge, la résistance de polarisation, la capacité de la double couche et dans certains cas le coefficient de diffusion. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences.

Pour mieux interpréter les résultats des impudences électrochimiques, il existe deux représentations graphiques des résultats qu'on peut considérer complémentaires [114].

La représentation de Nyquist :

Elle permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats de hautes fréquences. Elle est tracées en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe appelé de Nyquist, en plaçant les valeurs $Zr(\omega)$ en abscisse et $-Zj(\omega)$ en ordonné, autrement dit, contrairement aux conventions utilisées en la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie.

Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, avec l'inconvénient des diagrammes qui se déforment et l'interprétation peut être faussée [115].



Figure II.8 : circuit équivalent et représentation graphique IES dans le plan de Nyquist, (a) circuit équivalent pour un système en corrosion échantillon/électrolyte

la représentation de Bode :

La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les résultats des impudences des spectroscopies. Un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme

de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il offre la vision complète du domaine de fréquence en différenciant les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique [115].



Figure II.9 : Représentation graphique des résultats EIS

2. Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale est effectuée pour le suivi de la microstructure des échantillons avant et après déformation ainsi que celui de la morphologie de la corrosion après les divers essais de corrosion.

Les observations microscopiques sont faites par microscope optique et microscope électronique à balayage après la préparation des échantillons comme il est décrit ci-dessus, la section I.b 'élaboration des échantillons'.

Les observations microscopiques sont faites avant et après attaque de 5min par le réactif de Keller.

a. Observation microscopique :

L'observation par microscope optique est faite par deux types de microscope, l'un est de type WETZLAR avec un grossissement maximal allant jusqu'à 400x, l'autre est de marque HIROX avec un grossissement maximal allant jusqu'à 5000x.

Dans le but de suivre l'évolution de la macrostructure et microstructure avant et après déformation et suivre la morphologie de la corrosion après immersion dans la solution de 0,3% NaCl, pour différentes durées.



Figure II.10 : Observation microscopique

Zazi et al [116], ont utilisé le microscope pour détecter l'existence des phases, la distribution et la forme des grains et joints de grains ainsi que la mesure des tailles des grains sur un alliage d'aluminium de coulé. Les auteurs ont suivi avec le microscope optique la structure de l'alliage avant et après les traitements thermiques et vieillissements ainsi que la morphologie de la corrosion.

Oyekanmi et al [117], ont utilisé la technique de la microscopie optique pour suivre l'évolution de l'effet de la déformation plastique sévère sur la taille et la distribution des grains.

Segal [68], a suivi la microstructure avant et après déformation par ECAP, par l'observation optique pour détecter l'allongement des grains et bandes de glissement. Il a utilisé le microscope électronique à balayage pour détecter la fragmentation préalable des grains et la formation de sous grains sub-micrométrique.

b. Microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, Scanning Electron Microscopy) est une technique d'observation microscopique basée sur le principe des interactions électronsmatériaux, permettant de réaliser différents types d'observation et caractérisation selon l'interaction électrons / matériau détecté.

Le principe de la technique est basé sur le balayage de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, l'interaction de ces électrons avec l'échantillon conduit à l'émission des électrons secondaires et rétrodiffusés. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Interaction électrons matière



Figure II.11 : Schéma d'interaction électrons-matériau métallique

La détection des électrons secondaires permet d'avoir un contraste topographique détaillé de l'échantillon avec une résolution spatiale conditionnée par la taille du faisceau primaire. Tandis que les électrons rétrodiffusés, contrairement aux électrons secondaires à faible énergie, peuvent parvenir d'une profondeur plus importante (50Å/100µm respectivement) grâce à leurs grandes énergies, ils fournissent des contrastes topographiques ou des contrastes chimiques.

En pratique, les MEB de dernière génération sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires permettant d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm et un grossissement qui peut aller jusqu'à 300000 fois.

Un MEB équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet l'acquisition d'analyses ponctuelles indiquant la composition chimique, des phases et des particules intermétalliques.

Le MEB permet l'analyse cristallographique locale reposant sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés.

Cette technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction, EBSD) a la particularité d'offrir une analyse beaucoup plus locale donnant la composition chimique, la taille et la distribution des grains et particules intermétalliques. A l'aide de l'EBSD, il est possible de créer des cartes d'orientation, des images dans lesquelles les orientations de grains individuels sont observables comparée à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique qu'est la diffraction des rayons X.

c. Caractérisation par rayons X (DRX)

Lors des déformations plastiques sévères qui subit le matériau, différents changements microstructuraux peuvent avoir lieu, ainsi une nouvelle microstructure et texture peuvent naitre, des transformations de phases cristallines, des orientations cristallographiques, allongement et fracturation des grains et particules intermétalliques, dissolution ou formation de précipités peuvent avoir lieu.

La diffraction des rayons X est l'une des techniques qui nous permet de suivre et de caractériser ces évolution [118].

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique des produits naturels ou synthétisés.

La diffraction se produit quand une radiation électromagnétique d'un faisceau monochromatique de photons X interagit avec les atomes d'un réseau cristallographique et quand la longueur de l'onde diffractée équivaut à l'espace interarticulaire. La diffraction des rayons X peut être interprétée comme une réflexion sur une famille de plans {hkl}.

Pour une famille de plans cristallographiques {hkl}, de distance interréticulaire d, la relation de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ) et l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

 $n \lambda = 2 d_{hkl} sin (\theta) \dots Eq (12)$



Figure II.12 : (a) Principe de fonction de DRX, (b) Spectre de DRX

A partir du spectre DRX, on peut déterminer ;

- Les phases cristallines de l'échantillon ;

- Le nombre de phases cristallines existantes ;

- Si un matériau amorphe est présent dans le mélange ;

- La distance interréticulaire, le paramètre de maille et la taille des cristallites, par la conversion de la loi de Bragg (Eq (7)).

Nous avons utilisé cette technique dans le but d'obtenir des informations sur les paramètres de la structure cristallographique de nos échantillons avant et après déformation ECAP.

L'appareil utilisé pour notre étude est de type XPERT PRO, utilisant un faisceau de rayons X provenant de la raie K α du Cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha Cu}$ = 0,154056 nm. L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Le domaine de balayage (2 θ) est de 30° à 120° avec un pas de 0,01671°.

Les diffractogrammes obtenus sont tracés par le logiciel X'pert Highscore Plus et excell, de façon à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

La comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives obtenus expérimentalement est faite par rapport aux fiches spécifiques de l'aluminium JCPDS (Joint Comittee on Powder Diffraction Standard) pour permettre d'identifier les phases et les structures cristallographiques, également pour obtenir une indication sur la texture et la taille des cristallites.



Figure II.13 : Les différents paramètres définissant un profil de raie

Un élargissement des pics de diffraction peut parvenir soit d'un effet de taille des cristallites où le réseau ne peut plus être supposé infini. Cet élargissement s'exploite à la base de la relation de Scherrer pour déterminer la taille des cristallites[119].

$$FWHM = \frac{K \times \lambda}{L \times \cos\theta} \dots \dots \dots \dots \pounds q \ (13)[120]$$

FWHM (Full Width Half Maximum): Largeur à la mi-hauteur ;

L : Dimension linéaire moyenne ;

K : Constante de Scherrer, dans notre cas celle-ci est égale à 0,9 ;

Cela signifie que la largeur du pic (FWHM) varie inversement avec la taille des cristallites. Au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue le pic s'élargit, ou soit d'un effet de micro ou de macro-déformation. Cette élargissement est produit par les distorsions cristallines non uniformes telles que générées par les contraintes externes, par les défauts cristallins (dislocations) ou par les fluctuations locales de composition (solution solide). Elle peut être estimée comme suit :

$FWHM = 4\varepsilon \tan \theta \dots \dots \dots Eq (14) [120]$

Les deux effets, de taille et de distorsions peuvent être simultanément présents dans un même échantillon, sauf que l'élargissement dans le dernier cas est plus important que dans le cas de la diminution de la taille des grains.

Les mesures des contraintes basées sur la XRD sont limitées à la surface de l'échantillon. Dans la couche de surface exposée, une condition de contrainte plane est supposée exister. Les contraintes résiduelles macroscopiques sont calculées à partir des déformations en utilisant un modèle mécanique qui relie les déformations aux contraintes [121].

Les contraintes sont décrites par les contraintes principales σ_1 et σ_2 dans le plan de la surface, et aucune contrainte n'est supposée perpendiculaire à la surface, $\sigma_3 = 0$.

Cependant, une composante de déformation perpendiculaire à la surface ε_3 existe en raison du coefficient de Poisson (υ), due aux contractions provoquées par les deux contraintes principales.



Figure II.14 : La direction de mesure des contraintes à l'aide du modèle élastique de contrainte plane [122]

L'expression de la déformation (ϵ) dans la surface de l'échantillon à un angle de la contrainte principale σ 1 est donnée par l'équation 15 :

$$\varepsilon_{\Phi\Psi} = \left[\frac{1+\nu}{E}\sigma_{\Phi}sin^{2}\Psi\right] - \left[\left(\frac{\nu}{E}\right)(\sigma_{1}+\sigma_{1})\right]\dots\dots\dotsEq\ (15)$$

L'angle « Φ » désigne l'angle entre l'un des principaux axes de contrainte et la projection de la direction de la déformation mesurée sur la surface de l'éprouvette. L'angle « ψ » est l'angle entre la normale de l'éprouvette et la direction de la mesure de la déformation. E est le module de Young.

La déformation (ɛ) peut être exprimée en terme de changements dans les dimensions linéaires du réseau cristallin avec l'équation 16 :

$$\varepsilon_{\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{\Psi}} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_{\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{\Psi}} - d_0}{d_0} \dots \dots \dots \dots \hat{\mathbf{E}}\mathbf{q} \ (16)$$

d₀ est l'espacement du réseau sans contrainte.

 $d_{\Phi \psi}$ est l'espacement entre les plans du réseau mesuré dans la direction définie par Φ et ψ ,

La combinaison des fonctions 15 et 16 peut donner la contrainte σ_{Φ} par Équation 17:

$$\sigma_{\phi} = \left(\frac{E}{1+v}\right)_{hkl} \frac{1}{d_0} \left(\frac{\partial d_{\phi\Psi}}{\partial \sin^2\Psi}\right) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \hat{\mathbf{E}}\mathbf{q} \ (17)$$

Les constantes élastiques $(1 + v/E)_{(hkl)}$ et $(v/E)_{(hkl)}$ sont les valeurs de la direction cristallographique normale aux plans du réseau dans lesquels la déformation est mesurée comme spécifié par les indices de Miller (hkl).

La pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) est sensible à la variation de la microstructure et à l'accumulation de contraintes-déformations dans le matériau.

Une augmentation des défauts d'empilement et des désordres structurels élargit les pics [119, 123].

L'augmentation de la dureté et de la densité des défauts ponctuels affecte la cristallinité et la mobilité des joints de grains, ce qui entraîne une augmentation de la FWHM [124]. La présence de contrainte de déformation dans le matériau provoque une augmentation de la FWHM tandis que la relaxation de la contrainte de la déformation diminue FWHM [122]. Pithan et al [73], ont décrit l'élargissement des pics de diffraction de l'aluminium AA5056 après plusieurs passes d'extrusion ECAP, avec la mesure de FWHM aux contraintes résiduelles dues à la déformation plastique sévère.

L'intensité diffractée par un échantillon polycristallin dépend de la fraction volumique de cristallites en position de Bragg. En principe le vecteur de diffraction est toujours perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Un plan (hkl) ne peut donner un pic que s'il existe des cristallites dont le plan (hkl). Cette fraction varie avec l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident, ce que signifie l'existence d'une texture.

Ainsi, en mesurant l'intensité diffractée par une famille de plans cristallographiques {hkl}, dans toutes les directions de l'échantillon, on peut déterminer l'orientation globale des cristallites (la texture) et obtenir la figure de pôles.

Sahai et al [125], ont expliqué la nouvelle texture dans leurs recherches sur l'effet de la déformation plastique sévère par ECAP sur l'aluminium Al7075, en suivant l'évolution des intensités des pics et les plans diffractés. Les auteurs concluent à une évolution des fibres de texture fortes <111> et <220>, suite à l'augmentation de l'intensité relative pour (111) et 220 avec le nombre de passes.

3. Caractérisation par microdureté

La déformation plastique sévère a une grande influence sur les caractéristiques mécaniques du matériau.

Pour évaluer et caractériser ce changement du comportement des propriétés mécaniques après déformation, il existe plusieurs tests et essais mécaniques tel que l'essai de traction/ compression, dureté et microdureté.

La dureté est définie comme la résistance qui oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dur. Sa mesure est basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur, sous l'action d'une charge appliquée. La dureté (H) s'exprime par le rapport de la force F(N) sur la surface S (mm²) de l'empreinte :

H= F/S.... Éq (18)

Il existe différents essais selon la forme du pénétrateur et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur).Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 kilogrammes force (kgf). Mais on peut réaliser des essais avec des charges inférieures à 1000g qui relatent la dureté sur des domaines microscopiques, c'est ce qu'on appelle les essais de dureté sous charge réduite ou essai de microdureté [126].

Dans notre travail nous avons utilisé l'essai de micodureté Vickers à l'aide d'un microdurométre sous une charge de 0,05 kgf. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet de 148°.

La microdureté Hv est alors obtenue à l'aide de la relation :

$$Hv = \frac{1}{g} \times \frac{2F \times \sin(\frac{148}{2})}{d^2} = 1,8544 \times \frac{F}{d^2} \dots \dots \dots \hat{Eq} (19)$$

F: Force appliquée ;

g : Constante de gravitation ;

d : Moyenne des deux diagonales (m).

Le pénétrateur est appliqué pendant une durée de 10 s à la surface du matériau, avec une vitesse d'approche de 60μ m/sec, laissant une empreinte. A l'aide de cette empreinte la diagonale moyenne est obtenue grâce à l'empreinte laissée par les deux diagonales.

De plus, la valeur de microdureté pour chaque échantillon correspond à une moyenne réalisée sur sept points, le long du diamètre avec un espacement de 0,3mm et 0,4mm pour les échantillons non déformés et déformés respectivement.



Figure II.15 : Essai de microdureté Vickers

Nous avant partagé la surface de l'échantillon, en trois espaces, la première partie (zone 1) testée par les indentations 3 à 5, la deuxième partie (zone 2) qui se rapproche de la surface de l'échantillon (indentation 1 et 7) avec une distance de 0.3 ± 0.1 mm et une partie intermédiaire entre la zone 1 et zone 2 (indentations 2 et 6).

Référances :

- [110] R. Padash, G. S. Sajadi, A. H. Jafari, E. Jamalizadeh, et A. S. Rad, « Corrosion control of aluminum in the solutions of NaCl, HCl and NaOH using 2,6-dimethylpyridine inhibitor: Experimental and DFT insights », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 244, p. 122681, avr. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122681.
- [111] M. Stern, « A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data », CORROSION, vol. 14, nº 9, p. 60-64, sept. 1958, doi: 10.5006/0010-9312-14.9.60.
- [112] K. Tahmasbi, M. Mahmoodi, et H. Tavakoli, « Corrosion resistance of aluminum alloy AA7022 wire fabricated by friction stir extrusion », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 29, n° 8, p. 1601-1609, août 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65067-3.
- [113] E. J. Simmons, « Use of the Pearson Bridge In Corrosion Inhibitor Evaluation », *CORROSION*, vol. 11, nº 6, p. 25-30, juin 1955, doi: 10.5006/0010-9312-11.6.25.
- [114] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, et K. Darowicki, « Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in aqueous alkaline solutions using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 778, p. 126-136, oct. 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.08.028.
- [115] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, V. Quang Kinh, et F. Bourelier, « The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique », *Electrochimica Acta*, vol. 24, nº 1, p. 61-65, janv. 1979, doi: 10.1016/0013-4686(79)80042-0.
- [116] N. Zazi, « Effect of Heat Treatments on the Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior of Nondendritic AlSi9Cu3(Fe) Cast Alloy », 1, vol. 19, nº 3, p. 258-263, sept. 2013, doi: 10.5755/j01.ms.19.3.1397.
- [117] B. O. Oyekanmi, T. A. Hughes, et A. N. Bramley, « A microstructural evaluation technique for deformation studies in metal forming processes », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 21, nº 1, p. 75-89, janv. 1990, doi: 10.1016/0924-0136(90)90031-O.
- [118] G. Y. Du, D. Ch. Ba, Z. Tan, W. Sun, K. Liu, et Q. K. Han, « Vibration damping performance of ZrTiN coating deposited by arc ion plating on TC4 Titanium alloy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 229, p. 172-175, août 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.140.
- [119] A. L. Ortiz et L. Shaw, « X-ray diffraction analysis of a severely plastically deformed aluminum alloy », *Acta Materialia*, vol. 52, nº 8, p. 2185-2197, mai 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.01.012.
- [120] K. Zhan, Y. Wu, J. Li, B. Zhao, Y. Yan, et L. Wang, « Analysis of recrystallization behavior of shot peened graphene reinforced Al composites during isothermal annealing by X-ray diffraction method », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, p. 862-868, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.269.
- [121] I. C. Noyan et J. B. Cohen, Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation. 1987. Consulté le: févr. 17, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9570-6
- [122] B. Raj, T. Jayakumar, S. Mahadevan, et S. K. Rai, «X-ray Diffraction Based Residual

Stress Measurements for Assessment of Fatigue Damage and Rejuvenation Process for

Undercarriages of Aircrafts », *J Nondestruct Eval*, vol. 28, nº 3-4, p. 157-162, déc. 2009, doi: 10.1007/s10921-009-0058-4.

[123] C. Meunier, S. Vives, A. Roman, et P. Nardin, « Etude des profils de contraintes sur acier par diffraction des rayons X », p. 7.

- [124] J.-M. Kim et H.-T. Chung, « Electrochemical characteristics of orthorhombic LiMnO2 with different degrees of stacking faults », *Journal of Power Sources*, vol. 115, nº 1, p. 125-130, mars 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00709-7.
- [125] A. Sahai, A. Dayal, et R. S. Sharma, « Towards Extending ECAP Technology from Lab Scale to Manufacturing by Enhanced Multipass Continuous ECAP Process », in Advances in Micro and Nano Manufacturing and Surface Engineering, M. S. Shunmugam et M. Kanthababu, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2019, p. 663-671. doi: 10.1007/978-981-32-9425-7_59.
- [126] D. François, « Essais mécaniques des métaux », p. 17.

[127] J. Jung, J.-J. Oak, Y.-H. Kim, Y. J. Cho, et Y. H. Park, « Wear behaviors of pure aluminum and extruded aluminum alloy (AA2024-T4) under variable vertical loads and linear speeds », *Metals and Materials International*, vol. 23, n^o 6, p. 1097-1105, nov. 2017, doi: 10.1007/s12540-017-7158-y

PARTIE 3 :

Résultats et discussions

Partie 3

I Caractérisation microstructurale

I.1 Caractérisation de l'échantillon P0

La figure I.1 représente l'observation au microscope optique et électronique à Balayage de l'échantillon P0, la microstructure de la figure I.1 ne révèle aucun grain. Cette microstructure montre la présence de deux types de particules intermétalliques distribuées d'une manière hétérogène et de dimensions variables.



Figure I.1 : Microstructures de échantillon P0, (a, b) images au Mo sans attaque, (c) avec attaque et (d) image MEB

Ces particules intermétalliques sont bien révélées dans la figure I.1.(a-c) des échantillons ayant ou non subi une attaque chimique. Ces particules sont mieux visibles au microscope électronique à balayage (MEB) sur la figure I.1.(d), de couleurs grise et claire avec des formes globulaire et/ou irrégulière, avec une distribution hétérogène. Les particlesclaire claire sont riches en fer, par contre les particules sombres sont riches en silisium (Figure I.2 : (a)).

La figure I.1.(d), obtenue par microscope optique à balayage, révèle quelques microporosités à la surface, ces porosités ont été formées par l'arrachement des particules

intermétalliques, durant le tréfilage et/ou le polissage. L'observation microscopique est en bon accord avec les travaux cités au chapitre I [6, 41, 42].

Gravina et al [6, 42] ont rapportés la composition chimique des particules intermétalliques suivante (Al_x -Fe_y-Si_z). Nous avons obtenu une composition chimique proche par analyse EDS (Figure I.2 : .b-d).



Figure I.2 : (a) Images MEB des particules intermétalliques, (b)-(d) EDS de l'échantillon P0

I.2 Caractérisation des échantillons après la première passe (1P90)

La Figure I.3 :présente la microstructure de l'échantillon du fil ayant subi une passe de déformation ECAP sous un angle de 90° (1P90). Les figure I.3.(a) et I.4 révèlent une présence de la fragmentation et du cisaillement des particules intermétalliques, suite à la déformation sévère par ECAP, mais avec un grossissement plus élevé et après attaque avec le réactif de Keller, la comparaison de la figure I.3.(b) à la figure I.3.(c) montre une homogénéité dans la répartition des particules intermétalliques et une diminition de la taille des particules intermétalliques après déformation sévère.



Figure I.3 : Microstructure au MO, (a-b) échantillon 1P90, (c) échantillon P0

La figure I.4 représente une observation de la microstructure, obtenue par microscopie électronique à balayage, après une déformation par ECAP sous un angle de 90°, cette observation montre que la densité et la forme des particules intermétalliques, ainsi que la densité de la porrosité a changé après déformation sévère. L'augmentation de la densité de la porosité est probablement due à l'emprisonnement de l'air entre le canal et le matériau déformé.



Figure I.4 : Image MEB de l'échantillon 1P90

La figure I.5 représente la microstructure de l'échantillon du fil, ayant subi une passe de déformation par ECAP, sous un angle de 120°. La microstructure obtenue sur la figure I.5.(a) et la figure I.5(b) ne nous renseigne que sur l'évolution de la distrubution des particules intermétalliques par rapport à l'échantillon non déformé par ECAP (figure I.1), La comparaison des figures I .5(b) et 5(c) révèle que la taille et la densité des particules intermétalliques a diminué sous l'effet de la déformation sévère sous un angle de 120°. Ceci a été confirmé par l'image obtenue au microscope électronique à balayage (Figure I.6). Cette dernière figure met aussi en évidence la fragmentation, et le cisaillement subi par les particules intermétalliques suite à la déformation sévère et montre la formation de micro-pores.



Figure I.5 : Images au microscope optique, (a) échantillon 1P120, (b) échantillon 1P120 après attaque, (c) échantillon P0 après attaque



Figure I.6 : Image MEB de l'échantillon 1P120

I.2.1 Comparaison des caractéristiques microstructurales des échantillons ayant subis une déformation d'une passe par ECAP à celles de l'échantillon non déformé

La Figure I.7 donne une comparaison des microstructures des échantillons ayant subis une passe de déformation ECAP sous les angles de 90° et 120° avec celle de l'échantillon non déformé. La première passe a engendré une fragmentation et un cisallement des particules intermétalliques, ceci a provoqué une diminution de la taille moyenne des particules et l'augmentation de leurs nombre. La déformation a aussi engendré l'augmentation de la densité des pores.

La fragmentation des particules intermétalliques dans les échantillons déformés et non déformées a été observée, dans la direction longitudinale pour certaines particules, transerversale et latérale pour d'autres particules (Fig I.7), Nous pensons que la diréction de fragmentation est liée directement à l'orientation de la particule intermétallique par rapport à la direction de la déformation.



Figure I.7 : Images MO et MEB des échantillons P0 (a', a), (b', b-d) 1P90 et (c', e-h) 1P120

I.3 Caractérisation microstructurale de la deuxième passe

I.3.1 Microstructure du fil après deux passes de déformation par ECAP sous un angle de 90°

La figure I.8 représente la microstructure de l'échantillon du fil après deux passes de déformation par ECAP sous un angle de 90°. La figure I.8(a) représente la microstructure sans aucune attaque et révèle une matrice de l'aluminium avec des particules intermétalliques. La forme des particules intermétalliques est plus arrondie et moins allongée (Figure I.8(b) et I.9).



Figure I.8 : Microstructure de l'échantillon 2P90 au MO : (a) avant attaque, (b) après attaque

La figure I.9 représente une image MEB de l'échantillon déformé après deux passages dans ECAP sous un angle de 90°, montre la distribution aléatoire des particules avec des tailles variables.



Figure I.9 : Image MEB de l'échantillon 2P90

I.3.1.a Comparaison de l'échantillon déformé après deux passages dans l'ECAP sous un angle de 90° (2P90) à l'échantillon non déformé (P0)

Une comparaison de l'échantillon 2P90 à l'échantillon P0 est donnée par la figure I.10. Les figure 10 (a) et (c) montrent deux microstructures des échantillons n'ayant pas subi d'attaque, ces dernières revèlent la présence de particules intermétalliques sur les deux échantillons, celles observées sur l'échantillon non déformé sont de taille plus grande. Une attaque chimique des échantillons et un grossissement plus élevé révèlent en plus de la fragmentation et du cisaillement des particules intermétalliques, un réarrangement de ces dernières dans une direction.



Figure I.10 : Microstructures au MO des l'échantillons P0 (a,b) et 2P90 (c,d)

La figure I.11 montre la différence des formes des particules intermétalliques entre l'échantillon déformé après deux passages dans l'ECAP sous un angle de 90° (2P90) et l'échantillon non déformé, car les particules intermétalliques dans l'échantillon (2P90) tendent vers une forme circulaire.



Figure I.11 : Image MEB (a) P0, (b) 2P90

I.3.1.b Comparaison de l'échantillon ayant subi deux passes (2P90) et celui ayant subi une passe (1P90) par ECAP

La figure I.12 est une comparaison de l'échantillon (2P90) à l'échantillon (1P90), la figure I.12 (a) et (c) représentent les microstructures des échantillons (2P90) et (1P90) n'ayant pas subis d'attaque chimique, ces dernières montre que la densité des particules intermétalliques des deux échantillons est differente. Celle de l'échantillon 2P90 (Figure I.12.a) semble plus petite à celle de l'échantillon 1P90 (Figure I.12.c), ceci est probalement dû à la la faible taille des particules intermétalliques de l'échantillon (2P90).

Les figure 12 (b) et (d) confirme ce qui précède. Les deux figures révèlent aussi le regroupement en amas des particules intermétalliques à la surface de l'échantillon (1P90) figure 12 (b).



Figure I.12 : Microstructures au microscope optique des échantillons 2P90 (a-b) et 1P90 (c-d)
I.3.2 Microstructure de l'échantillon ayant subi une deuxième passe de déformation par l'ECAP sous 120° (2P120)

La figure I.13 illustre la microstructure de l'échantillon ayant subi une deuxième passe de déformation par ECAP sous langle de 120° (2P120). Les figures I.13 (a) et (b) illustrent la microstructure de l'échantillon (2P120) n'ayant pas subi une attaque chimique, elles montrent une microstructure constituée d'une matrice d'aluminium et des particules intermétalliques distribuées de manière hétérogène. La figure I.13(c), obtenue après attaque chimique et un grossissement élevé, confirme la présence des particules intermétalliques observées dans les figures précédentes. Cette dernière figure ilustre une variation de la taille et de la distribution des particules intermétalliques observées.

L'image MEB présentée sur la figure I.14, révèle une distribution hétérogène des particules de dimension variable (Figure I.14 (a)). L'agrandissement d'une zone sur la figure précédente montre la présence d'une microporosité de taille et de forme variable (figure I.14(b)).

Un effet loupe de la figureI.14(b) nous montre une fragmentation et un cisaillement d'une particule intermétallique (Figure I.14(c)).



Figure I.13 : Microstructure au MO de l'échantillon 2P120, (a) et (b) avant attaque, (c) après attaque



Figure I.14: Image MEB 2P120

I.3.2.a La comparaison entre les microstructures des échantillons 2P120, 2P90 et P0 (sans déformation sévère)

La figure I.15 présente une comparaison entre les microstructures des échantillons P0, 2P120 et 2P90. Cette figure montre des microstructures différentes. La densité des particules

intermétalliques de l'échantillon P0 est plus grande que celle des deux autres échantillons, et celle de l'échantillon 2P120 est plus grande que celle de l'échantillon 2P90, nous pensons que nous n'avant pas observé de particules intermétalique de démension inférieur à un micrométre. Les particules intermétalliques observées sur les échantillons 2P90 et 2P120 sont orientées dans la direction de la déformation.



Figure I.15 : Comparaison des microstructures au MO des échantillons P0, 2 P120 et 2P90

Conclusion

La déformation du fil d'aluminium AA1370 avec l'ECAP sous les angles 90° et 120° a donné lieu à un changement de la microstructure. Le changement de la microstructure a été observé sur tous les échantillons après la première et la deuxième passe.

La première passe a engendré une fragmentation et un cisallement des particules intermétalliques, ceci a provoqué une diminution de leur taille moyenne.

La première passe de déformation a engendré aussi une augmentation du nombre de pores.

La deuxième passe suivant la route A, en plus de la fragmentation et du cisaillement des particules intermétalliques, sous les angles 90° et 120° qui a causé la diminution de leur taille. Un réarrangement de ces dernières est observé après la deuxième passe dans ECAP sous l'angle de 90° avec une forme plus arrondie et moins allongée.

II Caractérisation mécanique

II.1 Microdureté Vickers de l'échantillon sans déformation (P0)

On représente sur la figure II.1 l'essai de la microdureté est effectué sur la surface transversale de l'échantillon non déformé P0, les indentations sont effectuées tout le long de l'axe transversal à partir d'une distance de 0.3 ± 0.1 mm de la surface externe.



Figure II.1 : Evolution de la microdureté de l'échantillon P0 en fonction de la distance de la surface externe

Les valeurs de la microdureté semblent différentes suivant l'emplacement de l'indentation, la différence de la microdureté revient à l'écrouissage qu'a subi l'échantillon au cours des opérations du tréfilage successive ainsi que la différence dans la résistance à la pénétration dans la zone intermédiaire entre la matrice et les particules intermétalliques.

Nous avant partager la surface de l'échantillon en trois zones, la première partie (zone 1) testée par les indentations 3 à 5, la deuxième partie (zone 2) qui se rapproche de la surface longitudinale de l'échantillon (indentation 1 et 7) avec une distance de 0.3 ± 0.1 mm et une partie intermédiaire entre la zone 1 et zone 2 (indentations 2 et 6).

La microdureté sur la zone 1 est légèrement supérieure à celle de la zone 2. Celles de la zone intermédiaire paraissent plus faibles. La moyenne de la microdureté d'échantillon P0 est de 40,45 HV.

II.2 Microdureté Vickers des échantillons déformé par ECAP sous un angle de 90° II.2.1 Microdureté Vickers de l'échantillon 1P90

La figure II.2 présente l'évolution de la microdureté de l'échantillon ayant subi la première passe de déformation par ECAP sous un angle de 90°. La microdureté de la zone 1 est toujours supérieure aux deux autres zones. La microdureté moyenne est de 40HV.



Figure II.2 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 1P90 en fonction de la distance de la surface externe

II.2.2 Microdureté Vickers de l'échantillon 2P90

La figure II.3 montre la dureté de l'échantillon ayant subi une deuxième passe de déformation par ECAP sous un angle de 90°, une évolution décroissante en partant de la zone 1 vers la zone 2 de l'échantillon est observée. La moyenne de la microdurté est de 44,2 Hv.



Figure II.3 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 2P90 en fonction de la distance de la surface externe

II.2.3 Evolution de la microdureté suivant le nombre de passe par ECAP sous un angle de 90°

L'histogramme sur la figure II.5 représente la microdureté moyenne des échantillons non déformés, déformés à une et deux passes respectivement par l'ECAP sous un angle de 90°.



Figure II.4 : Microdureté des échantillons P0, 1P90, et 2P90

La microdureté semble concordante avec les données de littérature, qui prédit l'évolution ascendante de la microdureté avec l'augmentation du taux de déformation en augmentant le nombre de passes[61, 71, 82, 84, 127]. La microdureté après la première passe a diminué de 15% cette diminution est due probablement à la perte de cohérence dans la matrice après déformation par ECAP sous un angle de 90° dans le canal.

Après la deuxième passe la microdureté de l'échantillon 2P90 est augmentée de 10% par rapport à 1P90, probablement dû à la densité élevée des particules intermétalliques mais reste toujours inferieure à la microdureté moyenne de l'échantillon non déformé P0 avec une diminution de 7%, pratiquement la moitié de la diminution de la première passe.

II.3 Microdureté Vickers des échantillons déformé par ECAP sous un angle de 120° et comparaisons

II.3.1 Microdureté Vickers de l'échantillon 1P120

La figure II.5 représente une évolution de la microdureté suivant le diamètre de la surface transversale de l'échantillon 1P120.



Figure II.5 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 1P120 en fonction de la distance de la surface externe

La microdureté dans les zones 2 est inférieure à la microdureté de la zone 1 de l'échantillon, avec une moyenne de 46,74 Hv.

c) Comparaison de la microdureté de la première passe

La figure 6 montre la comparaison des échantillons de la première passe et sans déformation P0.



Figure II.6 : Comparaison des microduretés des échantillons P0, 1P120 et 1P90

L'échantillon 1P120 a le même comportement avec l'échantillon 1P90, où la microdureté moyenne a diminué légèrement par rapport à l'échantillon P0 (1,5%), mais reste supérieure de 13,5% de l'échantillon 1P90.



II.3.2 Microdureté Vickers de l'échantillon 2P120

Figure II.7 : Evolution de la microdureté de l'échantillon 2P120 en fonction de la distance de la surface externe

La microdureté de l'échantillon 2P120 est représentée sur la figure II.7, les indentations sur les zones 2 de l'échantillon sont inférieures par rapport à la zone 1. Elles augmentent progressivement de l'extrémité à l'intérieur avec une moyenne de 45,07 Hv.

d) Comparaison de la microdureté de la deuxième passe

La comparaison de la deuxième passe 2P120 et 2P90 est représentée sur la figure II.8, où nous pouvons constater que l'échantillon non déformé possède une meilleure résistance à la pénétration répartie avec une baisse de 2,38% de la microdureté moyenne après la deuxième passe.


Figure II.8 : Comparaison des microduretés des échantillons P0, 2P120 et 2P90

L'échantillon déformé par l'ECAP P90 semble moins dur que l'échantillon déformé à l'ECAP P120 avec une diminution d'environ 2%, la différence de la microstructure revient à la différence de la répartition des particules intermétalliques.

II.3.3 Evaluation de la microdureté suivant le nombre de passe par ECAP sous l'angle de 120°

L'histogramme sur la figure II.9 représente la microdureté moyenne des échantillons P0, 1P120 et 2P120 par l'ECAP sous l'angle de 120°.



Figure II.9 : Microdureté deséchantillons P0, 1P120, 2P120

Contrairement aux échantillons déformés sous l'angle 90° la microdureté des échantillons déformés sous l'angle 120° diminue même après la deuxième passe ou après une légère

diminution de 1,5% après la première passe, elle atteint les 5% après le deuxième passage dans l'ECAP 120°.

II.4 Synthèse de la microdureté

Un grand nombre d'études dans la littérature confirme la différence des caractéristiques mécaniques entre l'état initial et après la déformation plastique sévère. Les travaux consultés ont prédit que les SPD engendrent une augmentation des caractéristiques mécaniques telles que la limite élastique par la diminution de la taille des grains qui permet le raffinement de la microstructure, la contrainte maximale à la rupture, la dureté et microdureté qui suivent la loi de Hall – Petchqui stipule que la limite d'élasticité change inversement avec la racine carrée de la taille des grains.

Les travaux effectués sur la déformation par ECAP enregistrent l'augmentation dès la première passe puis une diminution après la quatrième passe dans le cas de Murayama [83], dans ce cas elle suit l'effet inverse de la loi de Hall-Petch. Dans notre cas contrairement à d'autres travaux ont a enregistré une relaxation dans la microdureté après la première passe dans les deux filières 90° et 120° (figure II.10), cette relaxation probablement revient à l'air entre le canal et le fil d'aluminium. La relaxation après la première passe dans ECAP 90° est plus importante que la première passe dans l'ECAP 120°, d'où vient l'importance de l'angle de déformation.

Après la deuxième passe dans l'ECAP 120° la microdureté a diminué contrairement à l'échantillon déformé dans l'ECAP à 90°.



Figure II.10 : Moyennes des microduretés des échantillons P0, 1P90, 1P120, 2P90, 2P120

Le taux de relaxation de la microdureté de l'échantillon 1P90 est plus important par rapport aux échantillons P120.

D'autre part, les études ultérieures ont révélé que la microdureté est proportionnelle à la limite d'élasticité avec l'expression Hv $\approx 3\sigma_y$, donc nous pouvons donner une estimation approximative de l'évolution de la limite élastique suivant le nombre de passe dans les deux filières d'extrusion pour chaque échantillon (Tableau II.1).

Echantillon	Moyenne Hv	σ _γ (Hall-Petch) [Mpa]
PO	47,45	15,81
1P90	40	13,33
2P90	44,2	14,73
1P120	46,74	15,58
2P120	45,07	15,02

Tableau II.1 : La limite élastique calculée pour les échantillons P0, 1P90, 1P120, 2P90, 2P120

La figure II.11 représente l'évolution de la limite d'élasticité suivant le nombre de passe et l'angle de déformation, l'évolution de la limite élastique coïncide avec celle de la microdureté en fonction du nombre de passe et l'angle de déformation.



Figure II.11 : Evaluation de la limite élastique en fonction du nombre de passe : échantillons P9, 1P90, 1P120, 2P90, et 2P120

Conclusion

Nous pouvons conclure avec la caractérisation par microdureté, que la déformation plastique dans l'ECAP avec un diamètre supérieur au diamètre de l'échantillon peut diminuer

la dureté, et dans ce cas, la microdureté ne répond pas forcement à la loi de Hall-Petch dès la première passe mais peut suivre la loi inverse comme dans le cas de la déformation ECAP 120°.

La microdureté de l'échantillon non déformé est supérieure à celle des échantillons déformés par un passage de déformation sévère par l'ECAP. La différence de dureté est due à l'apparition des pores et la fragmentation des particules intermétalliques, suite à la déformation sévère par ECAP.

III Caractérisation par diffraction des rayons X

III.1 Caractérisation de la première passe

III.1.1 Comparaison des diffractogrammes à la fiche ICDD de l'aluminium

La technique de la diffraction des rayons X peut être utilisée pour déterminer les changements dans le réseau, tels que l'étude de la texture et la détermination des phases existantes. Ce changement est déterminé à partir du déplacement et de l'élargissement ou de l'amincissement des pics de diffraction.

En premier lieu nous avons comparé nos résultats de diffraction avec la fiche ICDD 00-001-1176 de l'aluminium pur sur la figure III.1, qui donne un balayage supérieur à 2θ = 160°. Pour rappel, le paramètre de maille (a_{hkl}) de l'aluminium pur est de 4,0406 Å.

							intensey (2)
No.	h	k	1	d [A]	2Theta[deg]	I [%]	100 Reference Aluminum (01-001-1175)
1	1	1	1	2,34000	38,439	100,0	
2	2	0	0	2,02000	44,833	90,0	
3	2	2	0	1,43000	65,186	80,0	
4	3	1	1	1,22000	78,306	100,0	
5	2	2	2	1,17000	82,352	50,0	×-
6	4	0	0	1,01000	99,401	40,0	
7	3	3	1	0,93000	111,845	70,0	
8	4	2	0	0,91000	115,662	70,0	
9	4	2	2	0,83000	136,273	50,0	۰
10	5	1	1	0,78000	161,909	60,0	40 50 60 10 80 90 100 10 120 130 140 150 160 170
11				0,72000	-	20,0	Learned Frederic Materia

Figure III.1 : Fiche ICDD de l'aluminium pur

La figure III.2 présente une comparaison des pics de diffraction de l'échantillon P0 à celle de la fiche ICDD de l'aluminium pur. L'échantillon P0 de l'aluminium, issu du tréfilage, présente une absence de quelques pics de familles des plans de diffraction et une diminution de l'intensité des pics en présence, ce changement est probablement dû à l'histoire thermomécanique du matériau.



Figure III.2 : Diffractogramme de l'échantillon P0

Nous avons constaté aussi un décalage vers la gauche des pics de diffraction des familles de plans suivants (111), (200), (311), et (420) vers la droite, par contre le pic de la famille (222) a diffracté à la même position 2θ et l'intensité de sa diffraction a diminué . Cela signifie un changement dans la texture cristallographique. Enfin cet échantillon présente une pseudo-texture.

Le tableau III.1 résume les angles et les familles des plans de diffraction avec leurs paramètres de mailles. Le paramètre de maille de l'échantillon P0 est supérieur à celui de l'aluminium pur présenté par la fiche. Nous pensons que ce résultat peut être une explication du décalage des pics de diffraction vers la gauche.

	P		
20 (°)	Plans diffracté (hkl)	Plans diffracté d _{Hel} (A°) (hkl)	
38,5012	111	2,33829	4,05003
44,7854	200	2,02371	4,04742
65,1494	220	PAS DE DIFFRACTION	PAS DE DIFFRACTION
78,2409	311	1,22186	4,05245
82,46743	222	1,16963	4,05171
89,9855	400	PAS DE DIFFRACTION	PAS DE DIFFRACTION
112,0890	331	PAS DE DIFFRACTION	PAS DE DIFFRACTION
116,7394	420 0,90544		4,0492
		moyenne	4,09439286

Tableau III.1 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon P0

La figure III.3 montre une comparaison du spectre de diffraction de l'échantillon 1P90 à celui de la fiche ICDD. Sur le spectre de diffraction de l'échantillon 1P90 toutes les familles des plans cristallographiques sont présentes sauf la famille de plans (400). L'intensité des familles de plans en présence est différente de celle de l'aluminium pur présenté sur la fiche ICDD. Les angles 20 de la plupart des familles des plans diffractés de l'échantillon 1P90 se superposent parfaitement à ceux des familles des plans diffractés de l'aluminium pur sur la fiche ICDD, seulement un léger décalage de la famille de plans (331) vers la gauche est observé, et un décalage vers la droite de la famille de plans (420) est aussi observé. Enfin cet échantillon présent une texture mélange.



Figure III.3 : Spectre de diffraction de l'échantillon 1P90

Le tableau ci-dessous résume les paramètres structurels des familles de plans diffractés de l'échantillon 1P90 qui possède un paramètre de maille légèrement plus grand que celui de l'aluminium pur.

	1		
2 <i>0</i> (°)	Plans diffracté (hkl)	d _{hil} (Å)	$a_{hkl}=d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Å)
38,4941	111	2,33633	4,0466
44,7466	200	2,02431	4,0486
65,1494	220	1,43151	4,04892
78,2819	311	1,221	4,04959
82,4325	222	1,16846	4,04766
99,081	400	PAS DE DIFFRACTION	PAS DE DIFFRACTION
112,0890	331	0,92943	4,04051
116,6391	420	0,90593	4,05144
		moyenne	4,04761714

Tableau III.2 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 1P90

La figure III.4, illustre le spectre de diffraction de l'échantillon 1P120 et le spectre de l'aluminium pur présenté par la fiche ICDD. La comparaison des deux spectres montre la

diffraction d'une grande partie des familles de plans et le décalage vers la droite des familles des plans (111), (331), et (420). Enfin cet échantillon présente une texture de mélange.



Figure III.4 : Spectre de diffraction de l'échantillon 1P120

Les paramètres cristallographiques de l'échantillon 1P120 sont représentés dans le tableau III.3, avec un paramètre de maille un peu plus élevé que celui de l'aluminium pur.

 Tableau III.3 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 1P120

	18		
20 (°)	Plans diffracté	d ни (А)	$a_{hd}=d*\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (A)
38,5707	111	2,33424	4,04302
44,7986	200	2,02314	4,04628
65,177787	220	1,43135	4,04846
78,3065	311	1,221	4,04959
82,4882	222	1,16938	4,05085
99,1556	400	1,01268	4,05072
112,0643	331	0,92880	4,04854
116,6330	420	0,90521	4,04822
		moyenne	4,0483

III.1.2 Comparaison de la première passe

La figure III.5 présente les diffractogrammes des trois échantillons, la figure 5(a) montre la superposition de tous les diffractogrammes, sur cette figure nous observons une différence dans l'intensité de diffraction des familles de plans. La figure III.5(b) montre une absence de la diffraction de quelques familles de plans. Les intensités des pics diffractés diffèrent d'un échantillon à l'autre.



Figure III.5 : Diffractogramme des échantillons P0, 1P90 et 1P120

Dans la figure suivante, nous allons voir la diffraction de chaque famille des plans cristallographique, comparativement à cellex de l'aluminium pur présentée par la fiche ICDD.

L'agrandissement des pics de diffraction sur la figure III.6 donne des informations précieuses, l'intensité des pics de diffraction est la première différence observée.

Nous remarquons que les intensités des pics des familles de plans diffractés (111) et (222) sont importantes, la fraction de la famille de plans {200} est la plus élevée pour l'échantillon 1P120, celle de l'échantillon P0 est la plus faible.

Nous remarquons également que la fraction de la famille de plans {220} est la plus élevée pour l'échantillon 1P90 et la plus faible pour l'échantillon P0.



Figure III.6 : Comparaison des pics des plans diffractés des échantillons P0, 1P90 et 1P120

Les intensités des pics de diffraction des familles de plans {311}, {222}, {331}, {400} et {420}, pour les échantillons 1P90 et1P120 sont très proches. Par conséquent, nous pouvons dire que la déformation par ECAP a donné naissance à une nouvelle texture dès le premier passe, pour chacun des échantillons 1P90 et 1P120.

Le pic représentant la famille des plans (220) est la plus intense pour l'échantillon 1P90, et celui représentant la famille de plans (200) est le plus intense pour l'échantillon 1P120.

La deuxième différence que nous observons sur la figure III.6 est l'élargissement de certains pics de familles des plans, ce paramètre dépend de la taille des cristallites.

Le tableau ci-dessous nous résume les paramètres donnés par le logiciel Highscor, de la FWHM (Full Width Half Maximum) et le diamètre des grains calculés par la relation de SCHERRER.

Nous avons obtenu les tailles des cristallites suivantes 612, 320 et 407 nm pour les échantillons P0, 1P90 et 1P120 respectivement.

Plans	FWHM (hkl)			D=0,9λ/FWHM*cosθ (nm)		
diffracté	PO	1P90	1P120	PO	1P90	1P120
(hki)						
111	0,1224	0,2342	0,184	612,790384	320,085283	407,368386
200	0,1338	0,2007	0,2676	548,758287	365,857271	274,366119
220		0,2342	0,1338		285,704947	500,067829
311	0,1673	0,2676	0,3011	356,963566	230,122353	204,51938
222	0,8029	0,8029	0,2342	69,9462368	74,3231728	254,954983
400			0,3346			153,890895
331		0,5353	0,1632		82,860925	271,872857
422	0,8029	0,4015	0,2448	51,8701033	103,874651	255,571506
			MOYENNE	328,065715	208,975515	258,067995

Tableau III.4 : Largeurs à mi-hauteur et taille des cristallites

La moyenne globale du diamètre des grains pour les échantillons déformés a diminué légèrement après la déformation par ECAP pour enregistrer une moyenne de 208 nm pour l'échantillon 1P90, ce qui correspond à une baisse de 36% du diamètre, contre 21% pour l'échantillon 1P120 (figure III.7).



Figure III.7 : Taille des cristallites des échantillons P0, 1P90, et 1P120

La figure III.8 présente une comparaison des paramètres de maille des trois échantillons, cette figure montre une évolution du paramètre de maille en fonction de la sévérité de déformation pour chacune des familles des plans cristallographiques.



Figure III.8 : Comparaison des paramètres de maille des échantillons P0, 1P90 et 1P120

III.1.3 Détermination des phases intermétalliques

Une autre utilité de la technique de la diffraction des rayons X est la caractérisation chimique des différentes phases présentes dans le matériau.

La figure ci-dessous nous donne les différentes phases avant et après déformations détectée avec la diffraction des rayons X. Nous pouvons constater sur la figure III.9 les phases riches en aluminium, en fer et en silicium. Les phases intermétalliques AlxFeySiz ont été identifiées dans les trois difractogrammes, en utilisant les fiches ICDD, (00-045-1205) pour la phase aluminium fer silicium (Al_{0.5}Fe₃Si_{0.5}) et (00-024-0035) pour la phase aluminium silicium (Al₄Si).

Les résultats obtenus par l'analyse des spectres de diffraction sont cohérents et correspondent à la composition chimique de l'échantillon non déformé AA1370 (partie II, tableau I.1), dans lequel le fer et le silicium représentent les éléments d'impureté de plus grande concentration.

Nous observons la présence de la phase intermétallique Al₄Si à la position $2\theta=90^{\circ}$ dans le diffractogramme de l'échantillon P0 et l'absence de cette dernière sur les diffractogrammes des échantillons 1P120 et 1P90. Cette absence est probablement due à sa dissolution lors de la déformation sévère.



Figure III.9 : Les phases observées après diffraction des échantillons P0, 1P90 et 1P120

III.2 Caractérisation de la deuxième passe

La deuxième passe a été effectuée dans les mêmes conditions et suivant l'itinéraire A, dans lequel l'échantillon est pressé de manière répétitive sans rotation.

III.2.1 Comparaison à la fiche ICDD de l'aluminium

La figure III.10 nous montre les pics de diffraction de l'échantillon 2P90 issus de la deuxième passe de déformation dans l'ECAP à 90°. La diffraction est effectuée sur un angle maximum 20 égal à 80°.



Figure III.10 : Diffractogramme de l'échantillon 2P90

La comparaison des premiers 80° du spectre à la fiche ICDD s'avère très significative où il est observé un décalage du premier pic de diffraction vers la droite. Le plus intéressant dans la figure est l'apparition de deux pics avant et après le plan réticulaire (200), ceci peut être expliqué par l'apparition d'une nouvelle phase.

Le tableau ci-dessous résume les paramètres structurels des pics de familles des plans diffractés de l'échantillon 2P90, l'échantillon 2P90 possède un paramètre de maille moyenne plus petit que l'aluminium pur de la fiche ICDD.

Tableau III.5 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 2P90

	2P		
20	Plans diffracté (hkl)	d _{hki} (A°)	$\begin{array}{c} \mathbf{a}_{hkl} = \mathbf{d} * \\ \sqrt{\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2} \\ \mathbf{(A^\circ)} \end{array}$
45,171	111	2,32906	4,03405025
50,91	111 (fer)	2,08118	3,6047095
52,585	200	2,01940	4,0388
59,43	200 (fer)	1,80466	3,60932
77,426	220	1,43024	4,04532961
		Moyenne	3,86975265

Le même comportement de l'échantillon issu de la deuxième passe dans l'ECAP à 120° a été remarqué avec l'absence du pic qui correspond à la famille réticulaire de l'aluminium (220) figure III.11.



Figure III.11 : Diffractogramme de l'échantillon 2P120

Le tableau III.6 résume les paramètres de maille pour chaque plan réticulaire diffracté. Les paramètres de maille de l'échantillon 2P120 ont diminué après la deuxième passe, probablement le diamètre de la cristallite diminuera aussi.

	2P		
20	Plans diffracté (hkl)	d _{hid} (A°)	$\mathbf{a}_{hkl} = \mathbf{d} * \sqrt{\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2}$ (A°)
45,096(4)	111	2,32906	4,03405025
50,846(8)	111 (fer)	2,08118	3,6047095
52,54(2)	200	2,01940	4,0388
59,41(2)	200 (fer)	1,80466	3,60932
Pas de diffraction			
		Moyenne	3,82171994

 Tableau III.6 : Paramètres de maille des plans diffractés de l'échantillon 2P120

III.2.2 Comparaison de la deuxième passe

La comparaison des diffractogrammes des échantillons 2P90 et 2P120 aux échantillons 1P90 et 1P120 (figure III.12) montre une variation notable de la structure du matériau étudié.



Figure III.12 : Diffraction des échantillons P0, 1P90, 2P90

Deux passage du matériau dans le canal ont permet d'obtenir une texture plus marquée, et l'apparition de deux nouvelle phases (figure III.12(a) entouré en noir).



Figure III.13 : Diffraction des échantillons P0, 1P120, 2P120

La variation de l'angle de la déformation par l'ECAP modifié la structure du matériau Figure III.14 .



Figure III.15 : Diffraction des échantillons P0, 1P120, 2P120

Les deux spectres des échantillons sont différents, la famille des plans (111) donne un pic plus intense et plus large pour l'échantillon 2P90 avec un décalage vers la droite.

Le pic de la famille de plans (220) est absent dans le diffractogramme de l'échantillon 2P120.

Les résultats de la détermination de la taille des cristallites 2P90 et 2P120 sont présentés sur le tableau ci-dessous.

	2P90		2P120		
20	FWHM	D (nm)	20	FWHM	D (nm)
45,171	0,244	300,498544	45,096	0,23	318,876481
50,91	0,32	224,071521	50,846	0,39	183,902405
52,585	0,25	284,785364	52,54	0,3	237,367164
59,43	0,3	229,898066	59,41	0,44	156,764293
77,426	0,263	235,605451			
	moyenne	254,971789		moyenne	224,227586

Tableau i	III.7	· Taille	de la	cristallite	des deux	échantillons	2P90	et 2P120
I uvieuu		. I unic	uc iu	<i>cristance</i>	ues ueur	conunitions	21 70	<i>ci 21 120</i>

L'échantillon 2P120 possède une taille de cristallites plus faible que celle des échantillons 2P90 et P0.



Figure III.16 : Taille des cristallites de la deuxième passe suivant l'angle de déformation

III.2.3 Détermination des phases intermétalliques

La détermination des différentes phases intermétalliques des échantillons 2P90 et 2P120 déformés à deux passes de l'ECAP sous l'angle 90° et 120° respectivement est représenté sur la figure III.15.

En plus des phases intermétalliques de l'aluminium et les phases ternaire AlxFeySiz riche en fer, les deux familles de plans cristallographiques ont été observés, familles de plans(111) et (200).Selon leur position et selon la fiche ICDD 03-065-4150, ces plans correspondent au diffractogramme du fer, l'apparition de ces familles de plans cristallographiques vient suite à la dissolution des phases riches en fer lors de la fusion des échantillons au cours de la déformation par ECAP. Sachant que la solubilité du fer dans l'aluminium est faible même à haute température, celle-ci est de 0.05 % en masse à la température de 655°C, cette température est proche de la température de fusion de l'aluminium, la précipitation du fer est favorable.



Figure III.17 : Les phases observées après diffraction des échantillons 2P90 et 2P120

III.3 Synthèse de la caractérisation par rayon X

Les résultats de la diffraction obtenus sont comparés en premier lieu à la fiche ICDD 00-001-1176 de l'aluminium pur, afin de détecter les éventuels changements dans la structure des échantillons P0, 1P90, 1P120, 2P90, et 2P120 suivant la route A .

L'échantillon de référence P0 issu du tréfilage de l'aluminium 99,70% de pureté AA1370, présente un comportement différent de l'aluminium pur de la fiche ICDD, ou il présente une diminution dans l'intensité et un décalage des pics des familles de plans cristallographiques (111), (200), (311) et (420) vèrs la gauche, le pic de la famille (222) a subi un décalage vers la droite. Ces observations montrent l'évolution de la structure et de la texture du matériau suite à l'opération de tréfilage figure III.22 (a-d).



Figure III.18 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons P0, 1P90, 2P90, 1P120, et 2P120

Une diminution importante de la taille des cristallites et une variation des paramètres de maille a été observée pour les échantillons 1P90 et 1P120 (Figure III.23-III.24).



Figure III.19 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du nombre de passe

La deuxième passe a causé une apparition d'une phase cristallographique du fer das les échantillons 2P90 et 2P120 (figure III.22 (a) et (c)) avec une diminution du paramètre de maille (figure III.24).



Figure III.20 : Paramètre de maille moyen en fonction du nombre de passe de déformation par ECAP, sous les angles de 90° et 120°

Conclusion

Après la caractérisation par la technique de la diffraction des rayons X, nous pouvons conclure que la déformation plastique sévère influe sur la structure de l'aluminium.

La caractérisation de l'effet de la déformation par tréfilage et sévère par ECAP sur le fil de l'aluminium AA1370 nous a permi de conclure ce qui suit :

• L'opération du tréfilage engendre une évolution de la structure

Cette opération conduit à la modification de la texture et de la taille des grains du fil d'aluminium.

• Un passage dans le canal de déformation sévère par ECAP, induit l'apparition de nouvelle familles de plans cristallographiques, un amincissement et un déplacement de tous les pics des familles de plans cristallographiques.

• Deux passages dans le canal de déformation sévère par ECAP, donnent naissance à une nouvelle phase (Fe) et à une texture plus marquée.

IV Caracterisation du comportement à la corrosion

Dans cette partie on a étudié le comportement à la corrosion des échantillons déformés et non déformés par ECAP, dans une solution de 0,3% en masse du chlorure de sodium (NaCl), pour les échantillons P0, 1P90, 1P120, 2P90, et 2P120. Les tests de corrosion ont été effectués en présence et en absence du champ magnétique de faible intensité. Le fil d'aluminium AA1370 est utilisé comme fil électrique dans les circuits électrique des avions, sachant que dans ceuxci, il y a un champ magnétique de faible intensité induit. Cette étude en présence d'un champ magnétique de faible intensité est aissi nécessaire.

Le suivi du potentiel de corrosion libre nous a permis d'avoir le premier indice concernant la cinétique de la corrosion de chaque échantillon. Par la suite, l'observation de l'échantillon au microscope optique nous a permis de faire une étude de la morphologie de corrosion. Les courbes de polarisation (E de i) nous ont permis de déterminer le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation.

IV.1 Etude de la cinétique de corrosion

IV.1.1 Caracterisation des échantillons P0, 1P90, et 1P120, en absence et en présence du champ magnétique

a) En absence du champ magnétique

La figure IV.1 présente l'allure du potentiel de corrosion libre (OCP) durant la première heure d'immersion dans la solution de 0.3% NaCl des échantillons P0, 1P90, le comportement de l'échantillon 1P90 semble moins noble que l'échantillon P0, avec une stabilité de la valeur du potentiel comparativement à celle de l'échantillon P0. A l'immersion le potentiel de corrosion libre des deux échantillons été aux alentours de -0.50V. Par la suite, et après 2 secondes d'immersion le potentiel des deux échantillons prend la valeur de -0,75 V. Le potentiel de l'échantillon 1P90 garde une valeur de -0.75 V jusqu'à une heure d'immersion, ceci dit une certaine passivation s'est installé dès l'immersion de cet échantillon. Par contre le potentiel de l'échantillon P0 augmente jusqu'à une valeur de -0,65V, ensuite celui-ci chute jusqu'à une valeur de -0.75V où il se stabilise, et ainsi la passivation s'installe aussi pour cet échantillon.



Figure IV.1 : Potentiel de corrosion libre, dans une solution de 0.3% de NaCl, durant la première heure d'immersion des échantillons P0 et 1P90, (a) effet loupe

Après 24h (figure IV.2 (a)) d'immersion le potentiel libre de corrosion augmente pour atteindre une valeur d'environ -0,70V pour les deux échantillons. Après 48h (figure IV.2 (b)) d'immersion le potentiel de corrosion diminue pour atteindre une valeur moyenne de -0,77V pour l'échantillon P0 et -0,68V pour l'échantillon 1P90. Après 72h le potentiel libre de corrosion continu à chuter pour les deux échantillons jusqu'à atteindre une valeur moyenne de -0,920V pour P0 et -0,882V pour 1P90.



Figure IV.2 : Extrait du potentiel de corrosion libre (OCP), dans une solution de 0.3% NaCl, des échantillons P0, 1P90, dans les zones de (a)24 h d'immersion, (b) 48h d'immersion et (c) 72h d'immersion

La figure IV.3 présente l'allure du potentiel de corrosion libre de la première heure d'immersion des échantillons P0 et 1P120, dans une solution de 0.3% NaCl, le comportement à la corrosion de l'échantillon 1P120 ressemble beaucoup à celui de l'échantillon 1P90 (Figure IV.4), sauf que la valeur du potentiel de stabilité est un peu différente, cette valeur est de -0.70 V au lieu de -0.75 V respectivement.



Figure IV.3 : Potentiel de corrosion libre (OCP), dans une solution de 0.3% NaCl, durant 1h d'immersion 1P120 et P0, (a) effet loupe



Figure IV.4 : Potentiel de corrosion libre (OCP) des 20 premières minutes d'immersion, dans une solution de 0.3% de NaCl, des échantillons P0, 1P90 et 1P120

La figure IV.5 présente des extraits de l'évolution du potentiel libre de corrosion (OCP), dans une solution de 0.3% de NaCl, des échantillons P0 et 1P120 après 24h, 48H et 72h d'immersion. Après 24h d'immersion le potentiel des échantillons P0 et 1P120 se stabilise à une valeur proche de -0,70V. Les valeurs moyenne exacts du potentiel de corrosion libre de l'échantillon 1P120 sont -0,755V après 24h et -0,747V après 48h, une valeur de stabilité de -0,90V est atteinte après 72 heures d'immersion.



Figure IV.5 : Extrait du potentiel de corrosion libre (OCP), dans une solution de 0.3% de NaCl, des échantillons, P0 et 1P120 dans les zones : (a)24h, (b) 48h et (c) 72h

Après 48h d'immersion l'échantillon 1P90 semble le plus noble et l'échantillon P0 semble le moins noble (figure IV.6).

Nous notons que le potentiel de la corrosion libre montre la présence du bruit électrochimique sur la courbe de potentiel de la corrosion libre des trois échantillons. Nous notons aussi que le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon 1P90 est plus grand que celui des autres échantillons après 48 heures de corrosion, et le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon P0 est plus petit, cette observation montre que la déformation par ECAP améliore la résistance à la corrosion.



Figure IV.6 : OCP après 24h d'immersion dans une solution de 0.3% de NaCl, pour les échantillons P0, 1P90 et 1P120

La figure IV.7 présente l'essai de polarisation sur les échantillons P0, 1P90 et 1P120. Les courbe de polarisation sont représentés en i=f(E), et en log(i)=f(E). La courbe i=f(E), et la courbe log(i)=f(E) nous a permet de déterminer les valeurs de Rp, E_{corr} .



Figure IV.7 : Courbes de polarisation, dans une solution de 0.3% de NaCl, i=f(E) (a, b et c) ; a' b' et c'effet loupe de la zone d'intersection anodique et cathodique, (d) comparaison des courbes de polarisation log(i)=f(E) des trois échantillons.

Le tableau (1.1) révèle qu'il n'y a pas de grande différence dans l'Ecorr des trois alliages, l'échantillon 1P90 représente la plus haute résistance à la polarisation (Rp), une bonne raison pour lui attribuer une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux échantillons 1P120 et P0.

Tableau IV.1 : E_{corr} et R_p des échantillons 1P90, 1P120 et P0, dans une solution de 0.3% NaCl

	Ecorr (V)	$\mathbf{R}_{\mathbf{p}}$ (k Ω)
P0	-1,028	24,5
1P90	-1,051	70,8
1P120	-1,042	25,93

b) En présence du champ magnétique de faible intensité

La figure IV.8 présente la comparaison des potentiels libre de corrosion des échantillons P0, 1P90, 1P120 en immersion dans la solution de 0.3% de NaCl en présence et en absence d'un champ magnétique de faible intensité (70mT). A la première heure nous observons que l'application d'un champ magnétique de faible intensité diminue le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon P0, et n'agit pratiquement pas sur le potentiel de la corrosion libre des échantillons 1P90 et 1P120.



Figure IV.8 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) de la première heure d'immersion, dans une solution de 0.3% NaCl, en absence d'un champ magnétique et en présence d'un champ magnétique de faible intensité, des échantillons déformés, (a) P0, (b) 1P90 et (c) 1P120

La figure IV.9 représente des extraits du potentiel libre de corrosion à 24h, 48h, et 72h d'immersion, dans une solution de 0.3%, en présence et en absence d'un champ magnétique de faible intensité (70mT), des échantillons P0, 1P90, 1P120. Des extraits après 24h, 48h, et 72 h montrent que la valeur du potentiel de la corrosion libre, en présence d'un champ magnétique de faible intensité des trois échantillons, n'a aucun changement à partir de 24 h d'immersion.

Ces extraits montrent que le potentiel de la corrosion libre des échantillons en immersion en absence du champ magnétique devient de plus en plus moins noble en fonction du temps d'immersion.



Figure IV.9: suivit du potentiel de corrosion libre OCP durant 72 heure d'immersion, dans une solution de 0.3% NaCl, en absence d'un champs magnétique et en présence d'un champ magnétique de faible intensité, des échantillons P0, 1P90, 1P120, (a) 24h, (b) 48h et (c) 72h.

La morphologie de corrosion des échantillons P0, 1P90, et 1P120 en absence du champ magnétique, après 24 heures d'immersion dans une solution de 0.3% de NaCl, et en présence d'un champ magnétique de faible intensité, après 144 heures d'immersion, sont présentes sur les figures IV.10 et IV.11 respectivement. Après 24 heures d'immersion en absence du champ magnétique, pour l'échantillon P0 on observe une corrosion localisée. Par contre les échantillons 1P90 et 1P120 semblent avoir subi une corrosion localisée qui s'étend à une corrosion généralisée. Après 144 heures de corrosion en présence du champ magnétique de faible intensité les trois échantillons semblent subirent une corrosion généralisée.



Figure IV.10 : Morphologie de corrosion après 24 heures d'immersion en absence du champ magnétique des échantillons dans une solution de 0.3% de NaCl, (a) P0 et déformé a une passe, (b) 1P90 et (c) 1P120.



Figure IV.11 : Morphologie de corrosion après 144 heures d'immersion en présence du champ magnétique de faible intensité des échantillonsdans une solution de 0.3% de NaCl, (a) P0, (b) 1P90 et (c) 1P120

IV.1.2 Caractérisation des échantillons 2P90, 2P120 en absence d'un champ magnétique, et en présence du champ magnétique de faible intensité

a) En absence duchamp magnétique

La figure IV.12 représente l'allure du potentiel libre de corrosion (OCP) de la première heure d'immersion des échantillons P0 et 2P90, l'échantillon 2P90 est moins noble que l'échantillon P0.Un bruit électrochimique apparent est observé sur l'échantillon 2P90, au début de l'immersion le potentiel de échantillon P0 est de 0.50V et celui de l'échantillon 2P90 est de -0,75V.

Le potentiel de corrosion libre de l'échantillon 2P90 augmente durant la première minute d'immersion, par la suite celui-ci diminue. Tandis que le potentiel de l'échantillon P0 augmente durant les 18 premières minutes puis diminue (Figure IV.12(a)). Après les 18 minutes les potentiels des deux échantillons prend une valeur stable autour de -0.75.



Figure IV.12 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) durant 1 heure d'immersion, dans la solution de 0.3% de NaCl, des échantillons 2P90 et P0, (a) effet loupe durant les 20 première minutes.

La figure IV.13 représente l'allure du potentiel libre de corrosion (OCP) de la première heure d'immersion des échantillons P0, et 2P120, Le potentiel de corrosion libre de l'échantillon 2P120 presente une allure stable durant les premières 40 minutes, par la suite nous assistons à une légère diminution, puis le potentiel se stabilise autour d'une valeur de -0,75V.Un bruit électrochimique apparent est aussi observé sur l'échantillon 2P120.

L'échantillon 2P120 semble moins noble que l'échantillon P0 durant toute la première heure d'immersion.

La figure IV.14 présente l'allure du potentiel libre de corrosion (OCP) de la première heure d'immersion des échantillons P0, 2P90 et 2P120. Sur cette figure nous observons une évolution proche de ces trois échantillons.



Figure IV.13 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) durant 1heure d'immersion, dans la solution de 0.3% de NaCl, des échantillons 2P120 et P0, (a) effet loupe durant les 20 première minutes OCP 1H P0/2P90/2P120



Figure IV.14 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) durant 1 heure d'immersion, dans la solution de 0.3% de NaCl, des échantillons 2P90, 2P120 et P0.

La figure IV.15 présente l'essai de polarisation sur les échantillons P0, 2P90 et 2P120. La figure IV.15(a) représente une superposition des courbes du logarithme du courant des trois échantillons P0, 2P90 et 2P120. Cette dernière montre une difference dans l'allure de la branche cathodique des trois échantillons, avec un potentiel de corrosion plus grand des échantillons 2P90 et 2P120. Ces mêmes échantillons ont un potentiel de corrosion presque égal.



Figure IV.15 : (a) Courbes de polarisation log(i)=f(E) des échantillons P0, 2P90 et 2P120. (b et c) courbes de polarisation i=f(E), des échantillons 2P120, 2P90 respectivement. (b' et c'), effet loupe de la zone d'intersection anodique et cathodique des échantillons 2P120, 2P90 respectivement

Tableau IV.2 : Ecorr et Rp des échantillons 2P90 et 2P120.

	Ecorr (V)	Rp (kΩ)
2P90	-0,763	70,46
2P120	-0,761	288,55

b) En présence du champ magnétique de faible intensité

La figure IV.16 présente une comparaison entre les échantillons en immersion dans une solution chlorure de sodium de 0.3% NaCl en présence du champ magnétique de faible intensité et en absence du champ magnétique, échantillons 2P90, 2P120, 2P90CHM, et 2P120CHM.

Le potentiel libre des échantillons immergés en présence d'un champ magnétique de faible intensité ont le même potentiel à l'immersion. Au cours des premières minutes d'immersion en présence d'un champ magnétique de faible intensité, l'échantillon 2P90CHM est le moins noble, par la suite, le potentiel de celui-ci se stabilise et prend une allure similaire à celle de l'échantillon en immersion en absence du champ magnétique (Figure IV.16(a)). Le même comportement est observé pour l'échantillon 2P120CHM (Figure IV.16(b)).



Figure IV.16 : Potentiel de la corrosion libre (OCP) de la première heure d'immersion, dans une solution de 0.3% de NaCl, en présence du champ magnétique de faible intensité et sans champs magnétique, des échantillons (a) 2P90 et (b) 2P120.

Le suivi du potentiel libre de corrosion pendant 144 heures, des échantillons en immersion en présence d'un champ magnétique de faible intensité et en absence du champ magnétique sont représentés sur la figure IV.17. La figure IV.17(a) présente des extraits du potentiel après 24 heures d'immersion, les courbes du potentiel de corrosion libre de tous les échantillons ont la même allure, avec une valeur d'environ -0,80V à l'exception de l'échantillon P0 qui donne un potentiel plus noble.

Après 72h d'immersion l'échantillon 2P120CHM garde sa noblesse, par contre les autres échantillons deviennent moins nobles (Figure IV.17(b)).

Après 144 heures (6 jours) d'immersion, l'OCP des échantillons 2P90 et 2P120 augmente et les échantillons 2P90CHM et 2P120CHM deviennent les moins nobles (Figure IV.17(c)).



Figure IV.17 : Extraits du potentiel libre de corrosion (OCP) durant 6 jours d'immersion des d'échantillons dans une solution de 0.3% de NaCl, 2P90, 2P120, 2P90CHM, 2P120CHM, en présence d'un champ magnétique de faible intensité et en absence du champ magnétique, (a) 24h, (b)72h et (c) 144h

La figure IV.18 montre la morphologie de corrosion des échantillons 2P90CHM, et 2P120CHM après 6 jours de corrosion, dans la solution de 0.3% de NaCl, cette figure représentant la corrosion des échantillons ayant subi 2 passes de déformation par ECAP sous les angles 90° et 120°, révèle une corrosion généralisée.



Figure IV.18 : Morphologie de corrosion après 144 heures d'immersion, dans une solution de 0.3% de NaCl, en présence d'un champ magnétique de faible intensité des échantillons (a) 2P120CHM, (b) 2P90CHM

IV.2 Spectroscopie des impédances électrochimiques

La figure IV.19 montre une présentation des impédances électrochimiques dans le diagramme de Bode des échantillons P0, 2P90 et 1P120, 2P120 après 24h d'immersion dans la solution de 0,3% NaCl. Nous observons que tous les échantillons présentent la même allure. La plus grande résistance de transfert de charge (R_t) est celle de l'échantillon P0, par contre la plus petite est celle des échantillons 2P90. La résistance de solution dans le cas des quatre échantillons est la même. De ce fait la résistance de polarisation de l'échantillon P0 est la plus grande.

Le module d'impédance de l'échantillon P0 est le plus grand, et celui des échantillons 2P90, et 2P120 est le plus petit. Enfin la déformation par ECAP diminue la résistance de polarisation ainsi que le module de l'impédance.



Figure IV.19 : Diagrammes de Bode des échantillons après 24 heures d'immersion, P0(en rouge), 1P120(en violet), 2P120(en bleu), 2P90(en vert)

Conclusion

La déformation sévère par ECAP infule sur la microstructure et le comportement mécanique ainsi que sur le comportement à la corrosion, cette dernière est sensible à la variation du nombre de passes et l'angle de déformation.

- Le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon P0 durant 20 premières minutes d'immersion semble plus noble que celui des échantillons déformés.
- Le potentiel de corrosion libre (OCP) de l'échantillon P0 devient moins noble que les échantillons ayant subi une passe de déformation par ECAP.
- Une passe de déformation sévère par l'ECAP a conduit à un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques.

- Une augmentation de la résistance de polarisation à la corrosion après une passe par la déformation par ECAP a été observée après une heure d'immersion.
- Après 24 h d'immersion la morphologie de corrosion des échantillons déformés par ECAP avec une passe tend vers une corrosion généralisée.
- La présence d'un champ magnétique de faible intensité diminue le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon P0, et n'agit pratiquement pas sur le potentiel de la corrosion libre des échantillons 1P90 et 1P120 à la première heure.
- Des extraits après 24h, 48h, et 72 h montrent que la valeur du potentiel de corrosion libre, en présence d'un champ magnétique de faible intensité, des trois échantillons, ne subit aucun changement à partir de 24 h d'immersion.
- Une deuxième passe par ECAP induit une diminution du potentiel de corrosion libre.
- L'application d'un champ magnétique lors de l'immersion des échantillons, ayant subi une deuxième passe, rend le potentiel de la corrosion libre moins noble.
- La forme de la corrosion observée sur les échantillons, ayant subis deux passes par déformation ECAP, tend vers une corrosion généralisée.
- La plus grande résistance de transfert de charge (Rt) est celle obtenue pour l'échantillon non déformé, par contre la plus petite est celle obtenue pour l'échantillon déformé après deux passes sous l'angle de 90°.
- La déformation par ECAP diminue la résistance de polarisation ainsi que le module de l'impédance.

Conclusion générale
Conclusion générale

Au regard des enjeux économiques et environnementaux, les industries cherchent à optimiser le coût de fabrication tout en gardant une bonne performance des produits.

De ce fait, l'élaboration des aluminiums avec les procédés de déformation sévère est prometteuse dans le domaine de l'industrie. Pour cela, une étude minutieuse est primordiale, d'où vient l'intérêt de notre travail qui penche sur les effets de la déformation sévère par un procédé ECAP sous les angles de 90° ou 120°, sur les propriétés mécaniques, microstructurale, la texture, et la corrosion du fil en alliage d'aluminium AA1370.

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- 1)- L'aluminium AA1370, sous forme de fil, est constitué de particules intermétalliques de composition suivantes AlxFeySiz.
- 2)- la déformation sévère par ECAP, induit l'apparition de microporosités dans le matériau, un amincissement et un déplacement de plusieurs pics de diffraction des plans cristallographiques. Modifié la texture des matériaux de la pseudo-texture à une texture mélange.
- 3)- La microdureté de l'échantillon non déformé est supérieure à celle des échantillons, déformés par un passage de déformation sévère par l'ECAP. La différence de duretéest due à l'apparition des pores, et les fragmentations des particules intermétalliques suite à la déformation sévère par ECAP.
- 4)- La déformation sévère par le procédé ECAP change la morphologie de la corrosion, elle passe d'une corrosion localisée vers une corrosion de tendance généralisée.
- ➢ 5)- Diminution de la taille des grains suite à la déformation par ECAP.
- 6)- Le potentiel de corrosion libre de l'échantillon n'ayant pas subi une déformation sévère devient moins noble que les échantillons ayant subi une passe de déformation par ECAP.
- 7)- La présence d'un champ magnétique de faible intensité diminue le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon non déformé par ECAP, et n'agit pratiquement pas sur le potentiel de corrosion libre des échantillons déformé par une passe par ECAP à la première heure.
- 8)- Après 24h, aucun changement n'a été observé du potentiel de la corrosion libre, en présence d'un champ magnétique de faible intensité, des trois échantillons.

- ➢ 9)- Une deuxième passe par ECAP induit une diminution du potentiel de corrosion libre.
- 10)- l'immersion en présence, d'un champ magnétique des échantillons, ayant subi une deuxième passe, rend le potentiel de la corrosion libre moins noble.
- 11)- Après 24h d'immersion, toutes les courbes d'impédance électrochimique obtenues possèdent une seule boucle.
- 12)- La déformation par ECAP diminue la résistance de polarisation ainsi que le module de l'impédance après 24h d'immersion.



Annexe :

Article international de rang A

ISSN 0031-918X, Physics of Metals and Metallography, 2020, Vol. 121, No. 14, pp. 132-140. © Pleiades Publishing, Ltd., 2020.

STRENGTH AND PLASTICITY

Effects of ECAP with One Pass Severe Deformation on Microhardness, Texture, and Corrosion Behavior of AA1370 Aluminum Alloy Wire

Youcef Hadj Alia, Nacer Zazia, *, **, Hülya Durmusb, and Jean-Paul Choparte

^aTizi-Ouzou Mouloud Mammeri University, Faculty of Construction Engineering, Department of Mechanical Engineering, Mechanics, Structure and energetic laboratory (LMSE), B.P.17 RP Tizi-Ouzou, Algeria ^bManisaCelal Bayar University, Faculty of Engineering, Metallurgical and Material Department, Manisa, Turkey ^cUniversite de Reims Champagne Ardenne, LISM EA 4695 UFR SEN Reims, Cedex France

> *e-mail: nacer.zazi@ummto.dz **e-mail: zazinacer@yahoo.fr Received May 23, 2020; revised July 13, 2020; accepted July 21, 2020

Abstract—In this paper, We investigate the effects of one pass severe deformation, obtained by equal channel angular pressing (ECAP) process, using dies with channel angles of 90° and 120°, on hardness, texture, and corrosion behavior, of AA1370 aluminum alloy wire. A severe deformation, by ECAP process, leads to athinning of several diffraction peaks and an increase of their angular values; modifies the texture of material from pseudo-texture to mix texture; reduces the microhardness; modifies a part of localized corrosion towards generalized one; shifts the corrosion potential to negative values; and increases the values of open circuit potential (OCP). The deformation by ECAP process induces fragmentation of parts of intermetallic particles, and reduction of grains size. The imprisoned air, between the channel wall of the die and the wire, creates microporosities in the deformed samples.

Keywords: AA1370 aluminum alloy wire, corrosion, ECAP process, intermetallic particles, texture, hardness, microporosities

DOI: 10.1134/S0031918X20140021

<u>Résumé :</u>

Dans ce travail nous nous intéressons à l'élaboration d'un aluminium à grains fins par la technique dite ECAP (Equal channel angular pressing) à partir d'un fil d'aluminium AA1370, celle-ci permet la modification de sa structure, sa microstructure et de ses propriétés mécaniques par déformation plastique sévère (SPD), en faisant varier l'angle d'intersection du canal (90°, 120°) et le nombre de passe dans l'ECAP.

Par la suite, l'étude comprend une caractérisation microstructurale par microscope optique et électronique à balayage puis une étude par diffraction à rayon X et une caractérisation mécanique par microdurté, pour terminer par une caractérisation électrochimique et morphologique de la corrosion.

Enfin, une comparaison des résultats obtenus à partir des échantillons déformés et non déformés, nous permet de mettre en évidence l'effet de la SPD sur les caractéristiques mécaniques et électromécaniques de l'aluminium AA1370.

Mots clés : Aluminium AA1370, Grains ultrafins, ECAP, Corrosion, Spectroscopie électronique, Spectroscopie mécanique, Microdureté.

Summary :

In this work we are interested in the elaboration of fine-grained aluminium by the technique known as ECAP (Equal channel angular pressing) from an aluminium wire AA1370, which allows the modification of its structure, its microstructure and mechanical properties with severe plastic deformation (SPD), by varying the intersection angle of the channel (90°, 120°) and the number of passes in the ECAP.

Subsequently, the study includes a microstructural characterization by optical and scanning electron microscopy followed by X-ray diffraction and mechanical characterization by Vickers Microhardness, ending with an electrochemical and morphological characterization of corrosion.

Finally, a comparison of the results obtained from the deformed and non deformed samples allows us to highlight the effect of the SPD on the mechanical and electromechanical characteristics of the AA1370 aluminium.

Keywords : Aluminium AA1370, Ultrafine grains, ECAP, Corrosion, Electronic spectroscopy, Mechanical spectroscopy, Microhardness.