

## 208. Recherches récentes sur l'aluminium de très haute pureté<sup>1)</sup>

par G. Chaudron.

(30 VII 48)

Si les premières fabrications à l'échelle industrielle de l'aluminium ont été faites en France en 1854 par *Henri Sainte-Claire Deville*, il m'est agréable de rappeler devant votre Société que l'une des plus brillantes étapes de l'industrie de l'aluminium s'est accomplie en Suisse: c'est à Neuhausen près de Schaffhouse que le procédé d'électrolyse actuel, dit procédé *Héroult*, a été appliqué pour la première fois en 1888, et cette date marque également le début de l'utilisation de l'énergie hydro-électrique dans la fabrication de l'aluminium. Depuis cette époque, ce métal a tout particulièrement intéressé les chimistes et les ingénieurs suisses; j'ai donc pensé qu'un exposé d'un certain nombre de recherches sur l'aluminium de grande pureté, effectuées récemment au laboratoire de Vitry, pouvait intéresser les membres de votre société.

On sait que la préparation moderne de l'aluminium consiste à électrolyser de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondu. L'opération s'effectue dans une cuve munie de deux électrodes en carbone, la cathode se trouve au fond de la cuve et le métal obtenu s'y rassemble à l'état fondu. Suivant la pureté des produits, cet aluminium titre de 99,5 à 99,8%. Il renferme comme impuretés principales du fer et du silicium, et pour la plupart des applications ce métal donne entièrement satisfaction.

Ce métal peut être raffiné par une seconde opération d'électrolyse, dans laquelle l'aluminium obtenu précédemment<sup>2)</sup> joue le rôle d'anode, et un métal titrant cette fois environ 99,99 se rassemble sur le bain autour de la cathode qui se trouve ici à la partie supérieure de la cuve. Il faut bien remarquer que ce titre de 99,99 est purement conventionnel: il est obtenu par différence après dosage du fer, du silicium et des traces infimes de cuivre et de zinc. Certains échantillons obtenus avec un soin particulier peuvent titrer plus de 99,998; nous verrons plus loin le grand intérêt que peut présenter ce dernier métal. Il peut exister également, en effet, d'autres impuretés à des teneurs de l'ordre de 0,001%, par exemple du sodium, du calcium, de l'azote. Il y a là une étude de chimie analytique fort importante qui se poursuit actuellement, et à côté des méthodes spectrographiques,

<sup>1)</sup> Conférence faite à Lausanne le 29 février 1948 devant la Société suisse de chimie, par M. G. Chaudron, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire de Chimie de Vitry, du Centre National de la Recherche Scientifique; publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

<sup>2)</sup> Alourdi toutefois par une addition de cuivre.

il faut surtout envisager l'emploi des méthodes d'analyse colorimétrique. Quoi qu'il en soit, le métal tel que nous l'avons défini, de titre 99,99 possède des propriétés très différentes de celles du métal 99,5 ou même 99,8. Ce fait a du reste été reconnu dès les premières préparations de ce métal il y a près de 15 ans. Mais nous nous proposons d'apporter de nouveaux résultats qui confirment le rôle des impuretés à des teneurs de plus en plus faibles. D'autre part, le métal de haute pureté permet de mettre en évidence des facteurs nouveaux dans le comportement physico-chimique de l'aluminium, en particulier les états de surface du métal.

#### *Passivité de l'aluminium de haute pureté dans l'acide chlorhydrique.*

La passivité de l'aluminium dans les solutions d'acide chlorhydrique a été facilement reconnue dès que l'on a pu préparer ce métal<sup>1)</sup>. On en a donné l'explication suivante qui n'est pas complètement exacte: le métal pur ne présente pas de piles locales en surface, et de ce fait l'attaque électrochimique ne peut pas se produire. En réalité, le métal est surtout protégé par sa pellicule d'alumine qui est parfaitement continue dans le cas de l'aluminium de haute pureté. Ceci est bien mis en évidence par les expériences suivantes qui montrent que la passivité n'est que temporaire dans une solution acide qui peut dissoudre la couche d'alumine protectrice<sup>2)</sup>. Après un certain temps qui correspond à la dissolution de la pellicule dans l'acide chlorhydrique, on constate que le métal se dissout avec la même vitesse qu'un échantillon non recouvert d'alumine et que l'on sait préparer par un procédé dont nous reparlerons plus loin, le polissage électrolytique. On peut encore retrouver cette activité du métal en détachant la pellicule d'alumine.

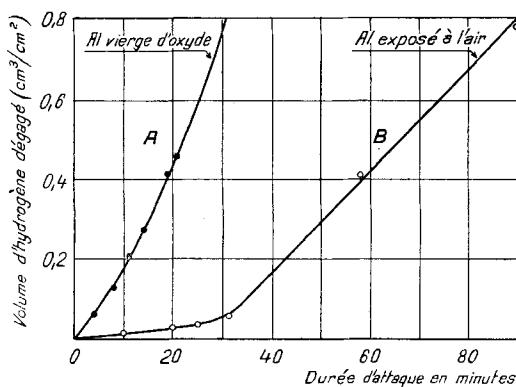


Fig. 1.

Comparaison de la vitesse de corrosion dans CIH 10-n. de l'aluminium pur poli électrolytiquement (métal nu) (courbe A) et du même métal après oxydation à l'air (courbe B).

<sup>1)</sup> R. Gadeau, Les métaux purs (*Van Arkel*) publication J. Springer, 1939, p. 145.

<sup>2)</sup> P. Morize, Thèse Paris 1947, p. 13.

La figure 1 résume ces expériences: sur la courbe A on voit que l'attaque de l'aluminium très pur mais poli électrolytiquement s'effectue avec une vitesse constante dès l'immersion. Au contraire, sur la courbe B la même vitesse d'attaque est obtenue seulement après une certaine période d'induction qui est d'autant plus longue que la couche d'alumine protectrice est plus épaisse, donc que l'on a fait séjourner l'échantillon de métal nu pendant un temps plus long à l'air humide. Ces expériences mettent donc en évidence le caractère tout particulier de l'aluminium pur au point de vue de son aptitude à réagir.

*Anomalie dans le classement des métaux d'après leur potentiel de dissolution.*

On sait que le potentiel d'équilibre est une notion bien définie en électrochimie, bien que la mesure soit souvent impossible à réaliser pratiquement. Cette grandeur exprime l'aptitude que possède un métal à émettre des ions dans la solution de l'un de ses sels suivant un processus réversible:  $M \rightleftharpoons M^{++} + 2 e$  si M est un métal bivalent.

Le potentiel de dissolution au contraire correspond à l'immersion du métal dans une solution quelconque; la réaction n'est plus réversible: en effet la surface métallique immergée dans la solution ne reste plus identique à elle-même, elle peut en particulier se recouvrir des produits de la réaction. La variation du potentiel en fonction du temps peut nous indiquer la variation de l'état de surface chimique du métal.

Tableau I.

*Chaleur de formation des oxydes et potentiels de quelques métaux.*

Métal	Oxyde	Q kcal.	Potentiel d'équilibre V.	Potentiel de diss. dans ClNa V.
Or . . . .	Au <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	- 4,3	+ 1,42	+ 0,47
Argent . .	Ag <sup>2</sup> O	+ 6,9	+ 0,80	+ 0,20
Mercure . .	HgO	+ 16,6	+ 0,80	+ 0,25
Cuivre . .	Cu <sup>2</sup> O	+ 41	+ 0,35	- 0,07
Hydrogène	H <sup>2</sup> O	+ 68	0	0
Plomb . .	PbO	+ 52,4	- 0,12	- 0,22
Nickel . .	NiO	+ 58,4	- 0,25	- 0,02
Fer . . . .	FeO	+ 64,5	- 0,44	- 0,35
Zinc . . . .	ZnO	+ 83	- 0,76	- 0,81
Chrome . .	Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	+ 91	- 0,71*)	—
Aluminium	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	+ 131	- 1,67*)	- 0,48
Magnésium	MgO	+ 146	- 2,34*)	—

\*) Valeur calculée à partir des chaleurs de réaction.

Le tableau I indique le classement des métaux d'après la chaleur de formation des oxydes, il correspond en général sensiblement à celui qui est donné par la mesure des potentiels d'équilibre. Au contraire, dans le cas des potentiels de dissolution, l'aluminium se place entre le fer et le zinc, c'est-à-dire que dans un couple électrochimique Zn-Al, c'est le zinc qui est le métal le plus corrodable, et qui constitue l'anode du couple; autrement dit, le zinc protègera l'aluminium. C'est bien ce que l'on constate en réalité. Au contraire, un aluminium présentant une surface nue fournit un potentiel de dissolution beaucoup plus négatif et qui se rapproche de la valeur théorique. Nous montrerons plus loin que, dans le cas d'un métal très pur, la mesure du potentiel permet une appréciation extrêmement sensible de la formation d'une couche d'alumine, même si elle est d'une épaisseur de l'ordre de quelques angströms<sup>1)</sup>.

#### *Les préparations de surface de l'aluminium.*

La préparation des surfaces, effectuée dans les laboratoires, se fait soit par l'ancien procédé ou polissage mécanique, soit par le polissage électrolytique dû au physico-chimiste *P. Jacquet*<sup>2)</sup>. Il est essentiel d'en indiquer les effets sur la surface du métal. On sait depuis les travaux du métallographe français *Osmond*<sup>3)</sup>, et du métallographe anglais *Beilby*, que les surfaces polies mécaniquement au moyen d'abrasifs présentent une perturbation structurale importante des couches métalliques superficielles. Ce derme est constitué en effet par un métal écroui à l'extrême, c'est-à-dire que les cristaux sont subdivisés en très petits cristallites. Nous avons eu l'occasion d'étudier ce phénomène par la réflexion des rayons X<sup>4)</sup>. En effet, si l'on envoie sur un monocristal d'aluminium un faisceau polychromatique de rayons X, on obtient un diagramme formé de taches que l'on appelle diagramme de *Laue*. Mais après polissage mécanique de la surface le diagramme a disparu, et si l'on envoie un rayonnement monochromatique, il y aura apparition des anneaux de *Debye-Scherrer*. L'apparition de ces anneaux après polissage mécanique indique bien que l'abrasion a provoqué au voisinage de la surface le morcellement du cristal unique en très petits cristallites possédant toutes les orientations possibles puisque les raies du diagramme sont parfaitement continues.

On peut du reste explorer le métal à des profondeurs variables en effectuant des dissolutions anodiques successives et en répétant à chaque fois sur la nouvelle surface l'examen aux rayons X. Le schéma

<sup>1)</sup> *P. Morize, P. Lacombe et G. Chaudron*, Journées des Etats de Surface, Paris 1945, p. 243.

<sup>2)</sup> *P. Jacquet*, Le polissage électrolytique, Edition Métaux, Paris 1948.

<sup>3)</sup> *A. Portevin*, Journées des Etats de Surface, Paris 1945, p. 3.

<sup>4)</sup> *J. Benard, P. Lacombe et G. Chaudron*, Journées des Etats de Surface, Paris 1945, p. 73.

de la figure 2 nous montre les résultats obtenus au cours de différents examens effectués à des profondeurs variables. On remarque trois zones :

a) Une zone polycristalline désorientée correspondant à un métal complètement écroui.

b) Une zone polycristalline fragmentée mais non désorientée.

c) Une zone de transition où l'on passe progressivement du monocristal initial à l'association de cristallites ayant la même orientation.

Il faut remarquer que dans le cas d'un métal polycristallin on retrouve les mêmes perturbations, mais celles-ci affectent toutes choses égales d'ailleurs, des épaisseurs beaucoup plus faibles (fig. 2b).

5 μ

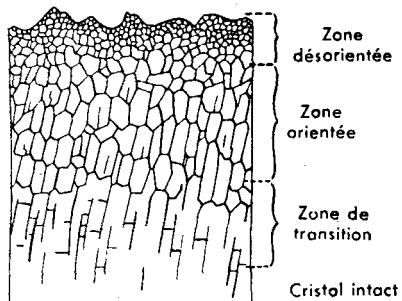


Fig. 2a.

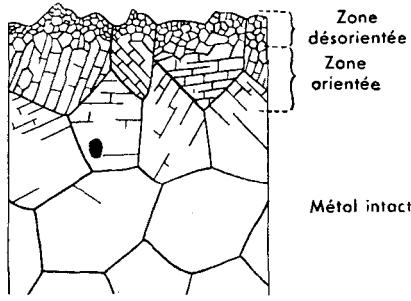


Fig. 2b.

Schémas représentant la structure du derme d'un métal poli mécaniquement au papier émeri: a) monocristal; b) polycristal.

Le polissage mécanique a donc créé en surface un derme écroui, mais il s'est produit également à une distance plus ou moins profonde, une certaine perturbation de la structure puisqu'il y a eu fragmentation des cristaux. Ce métal écroui possède une activité chimique particulière et il en résulte une réaction avec le milieu dans lequel s'effectue le polissage. On constate une oxydation dans le cas de l'aluminium, oxydation accompagnée d'une nitruration au cours du polissage du fer. En résumé, on peut dire qu'il s'est formé deux dermes, l'un structural et l'autre chimique dû à la pellicule d'oxyde. Ces deux dermes ont une influence non seulement sur les propriétés superficielles du métal, mais encore sur certaines propriétés massiques, telles que les propriétés mécaniques.

Le polissage électrolytique au contraire est une simple dissolution anodique de la surface du métal dans une cuve d'électrolyse contenant un acide assez concentré, de l'acide perchlorique ou de l'acide sulfurique. L'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  par exemple viendra se décharger à l'anode et il y aura dissolution du métal: on obtient une surface parfaitement lisse, donc polie. Une telle surface ne présente évidem-

ment plus de derme suivant *Osmond*, ou derme structural. On a effectué une sorte de coupe du métal qui ne peut affecter en rien l'arrangement des réseaux cristallins qui ont été traversés.

Mais tout récemment nous avons constaté qu'une pellicule d'alumine relativement très mince se formait immédiatement après le polissage électrolytique<sup>1)</sup>. Nous avons mis au point une technique qui semble réduire considérablement l'épaisseur de la couche d'alumine. Tout d'abord, il est nécessaire pour cela d'utiliser des électrolytes bien déterminés, par exemple la solution d'acide perchlorique dans l'anhydride acétique. D'autre part, il faut retirer rapidement le métal du bain et le nettoyer dans un solvant organique parfaitement anhydre. Il semble même qu'il est peut-être intéressant d'ajouter dans le solvant un antioxygène ou d'effectuer le polissage dans un gaz tel que l'azote; c'est une étude que nous poursuivons actuellement<sup>2)</sup>. Quoi qu'il en soit, on a créé ainsi une surface quasiment nue, donc exempte de tout derme chimique ou structural. Sur une telle surface il sera possible d'effectuer des expériences nouvelles qui indiqueront les propriétés réelles du métal.

#### *Etude cinétique de l'oxydation de l'aluminium nu.*

Il s'agit d'expériences où l'oxydation de l'aluminium s'effectue dans l'air et à la température ordinaire. Les pellicules d'alumine qui se forment immédiatement sur le métal poli électrolytiquement sont très minces, de l'ordre de l'angström, donc bien inférieures à la longueur d'onde de la lumière, et elles ne donnent pas de teintes d'interférence. Nous avons constaté qu'elles modifient d'une façon très sensible le potentiel de dissolution du métal<sup>3)</sup>.

Le potentiel du métal, immédiatement après le polissage électrolytique, a une valeur, comme nous l'avons indiqué précédemment, voisine de  $-1,2$  V<sup>4)</sup>. On constate qu'il croît (voir fig. 3) régulièrement en fonction de la durée d'exposition à l'air avant immersion dans la solution où s'effectue la mesure du potentiel (solution de chlorure de sodium à 3%). Pour une durée relativement longue de contact à l'aire humide, le potentiel tend vers une valeur limite voisine de  $-0,75$  V. On retrouve la même valeur avec des pellicules très épaisses, de l'ordre du micron, obtenues dans l'opération de l'oxydation anodique.

Si l'on représente sur un graphique la variation du potentiel en fonction du temps d'oxydation avant immersion, on obtient une droite (voir fig. 4), qui indique que la valeur des potentiels de

<sup>1)</sup> *P. Morize*, Thèse Paris 1947, p. 12.

<sup>2)</sup> *G. Yousov, P. Lacombe et G. Chaudron*, travail inédit.

<sup>3)</sup> *P. Morize, P. Lacombe et G. Chaudron*, Journées des Etats de Surface, Paris 1945, p. 243.

<sup>4)</sup> Par rapport à l'électrode au calomel. Des mesures récentes<sup>1)</sup> fournissent des valeurs inférieures à  $-1,4$  V.

dissolution est une fonction logarithmique du temps. Cette loi ne change pas si l'on fait varier le milieu dans lequel s'effectue la mesure

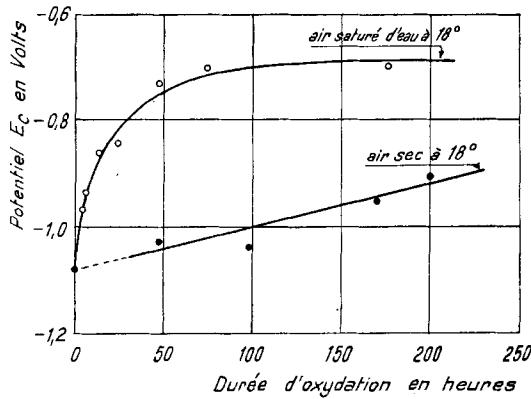


Fig. 3.

Variation du potentiel initial de l'aluminium en fonction de la durée d'exposition préalable à l'air (mesure dans ClNa 3%).

de potentiel. C'est ce que l'on constate sur la figure 4 dans laquelle nous avons indiqué les potentiels dans une solution de chlorure de

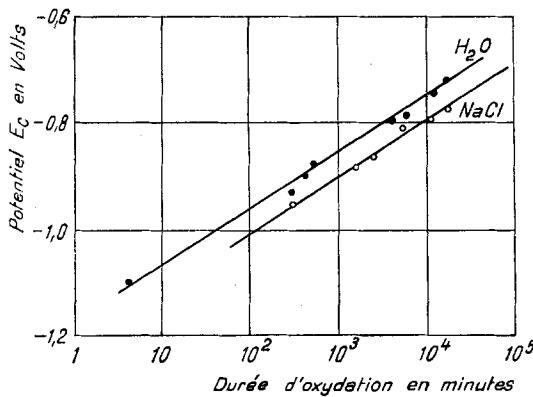


Fig. 4.

Variation des potentiels de dissolution initiaux de l'aluminium en fonction du logarithme des durées d'exposition à l'air (mesures dans ClNa 3% et dans l'eau distillée).

sodium à 3% et dans l'eau distillée. On obtient alors deux droites ayant sensiblement la même pente. Il est bien évident que l'on ne peut pas déduire rigoureusement de ces mesures la loi d'oxydation de l'aluminium, puisqu'on ne connaît pas la relation qui existe entre le potentiel et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il est toutefois intéressant de rappeler que la théorie conduit à une loi logarithmique de la croissance de la couche en fonction du temps<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. **36**, 472 (1940).

Ces expériences montrent de plus que l'oxydation de l'aluminium dans l'air sec est très lente. Pour une même température, la vitesse d'oxydation maximum est obtenue dans l'air saturé d'humidité. On pouvait alors se demander si l'oxydation de l'aluminium n'était pas possible au simple contact de l'eau. Or la mesure du potentiel de dissolution montre qu'en l'absence d'oxygène, le potentiel d'une plaque nue immergée dans l'eau pure exempte d'oxygène, reste constant; donc il ne se produit pas d'oxydation. Au contraire, dès l'arrivée d'oxygène dans l'eau, le potentiel évolue rapidement vers des valeurs de moins en moins négatives. On peut donc penser que l'eau à la température ordinaire en présence d'une surface nue d'aluminium pur ne joue qu'un rôle de catalyseur. On pourrait admettre la formation intermédiaire d'eau oxygénée qui permet l'oxydation rapide du métal.

Il est intéressant de remarquer que des expériences analogues ont été effectuées sur le zinc pur poli électrolytiquement: elles conduisent aux mêmes conclusions<sup>1)</sup>.

*Observation d'effets de corrosion nouveaux sur une surface d'aluminium nue.*

L'oxydation dans l'air humide d'une surface bien exempte d'oxyde après le polissage électrolytique donne lieu à la formation d'une couche noire qui laisse supposer qu'il peut se produire un nouvel oxyde, autrement dit une alumine non stoechiométrique, riche en métal, comme dans le cas de l'oxydation lente du magnésium à la température ordinaire<sup>2)</sup>). Mais ici nous formulons par analogie une simple hypothèse.

De plus, on observe de place en place sur un tel métal des points de corrosion d'une allure très spéciale (voir fig. 5). Il s'agit de sortes de puits entourés de produits de l'attaque qui forment des zones circulaires très régulières alternativement anodiques et cathodiques. Un examen attentif montre que ces points d'attaque ne se trouvent pas répartis au hasard sur la surface de l'aluminium poli, mais qu'ils se localisent sur deux parties de la structure du métal:

a) presque exclusivement aux joints des grains, pour certains échantillons;

b) pour d'autres échantillons, sur la limite des blocs d'une structure macromosaique du métal.

Cette dernière répartition des points d'attaque est particulièrement intéressante. On sait en effet que les cristaux uniques ont une structure réelle qui s'écarte sensiblement de la structure idéale. Tout cristal est constitué par un assemblage de blocs très légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. On admet qu'il peut

<sup>1)</sup> P. Morize, Thèse Paris 1947, p. 15.

<sup>2)</sup> R. Faivre, Thèse Paris 1943.

exister deux sortes de blocs de dimensions très différentes: la plus petite de ces sous-structures que l'on appelle la micromosaïque serait formée de blocs ayant des dimensions de l'ordre de 1000 Å (*Darwin*)<sup>1)</sup>. L'autre sous-structure, qui a été mise en évidence récemment et dont nous reparlerons plus loin, est la macromosaïque (*P. Lacombe* et *L. Beaujard*)<sup>2)</sup>. Les blocs ont des dimensions de l'ordre de celles du grain cristallin: dans un cristal, il peut en exister par exemple 5, 10, 20. Ces points d'attaque mettent donc en évidence, comme les figures de corrosion dont nous reparlerons ultérieurement, l'existence de la structure macromosaïque.

#### *Etude micrographique de la structure de l'aluminium pur.*

La conjugaison de l'emploi du métal de haute pureté et du polissage électrolytique permet d'obtenir des microographies fournissant des enseignements nouveaux et dont l'interprétation est évidente dans bien des cas. Des problèmes qui étaient considérés comme insolubles par l'examen au microscope, et pour lesquels seuls la technique des rayons X paraissait valable, ont pu être ainsi abordés avec un plein succès.

*Les figures de corrosion:* On sait que des réactifs convenables font apparaître sur les faces cristallines des figures géométriques qui permettent de déduire l'orientation de ces faces, et que l'on appelle figures de corrosion. Mais il est moins connu que ces figures ne sont régulières que lorsqu'elles proviennent de l'attaque d'un métal pur et d'une surface dont la structure n'a pas été perturbée par un traitement de polissage mécanique. C'est ce qui explique pourquoi leur emploi systématique est tout à fait récent<sup>3)</sup>.

Si l'on soumet un cristal métallique à une traction ou à une compression, on voit apparaître sur les faces des lignes de glissement distantes les unes des autres en moyenne d'environ  $10^{-4}$  cm., ce qui permet de supposer qu'elles sont produites par le glissement des blocs de la structure micromosaïque dont les dimensions sont de cet ordre de grandeur. Ces lignes de glissement sont particulièrement bien mises en évidence par l'emploi de la technique que nous venons de décrire. Sur la figure 6 on observe des lignes de glissement sur trois grains, l'un présente des figures de corrosion triangulaires, les deux d'autres des figures de corrosion carrées. On constate la parfaite orientation réciproque des lignes de glissement par rapport aux figures de corrosion.

Les figures de corrosion ne se distribuent pas complètement au hasard sur la face d'un cristal, elles se produisent en plus grand

<sup>1)</sup> *Darwin*, Phil. Mag. **27**, 325 (1914).

<sup>2)</sup> *P. Lacombe et L. Beaujard*, C. r. **221**, 414 (1945); *J. Inst. Metals* **74**, 1947.

<sup>3)</sup> *P. Lacombe et L. Beaujard*, C. r. **219**, 66 (1944); *L. Beaujard*, Thèse Paris 1948 (sous presse).

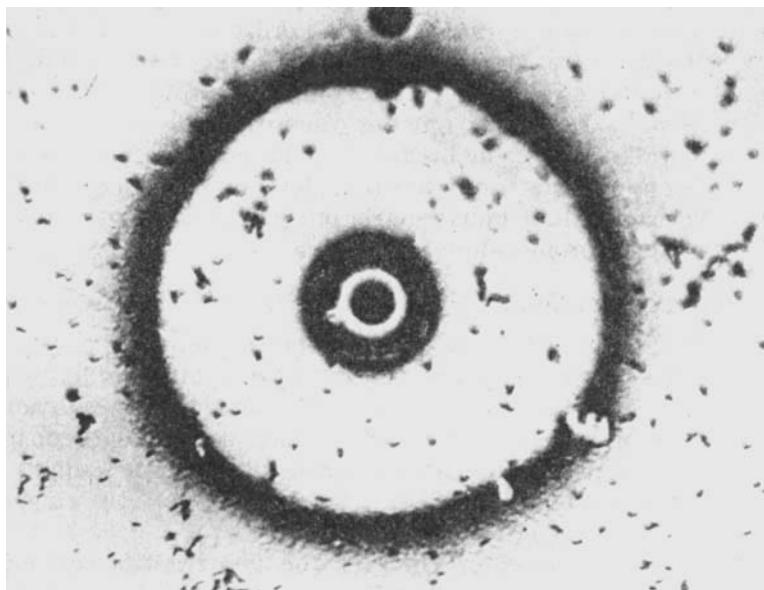


Fig. 5.

Attaque par piqûres observée sur de l'aluminium pur poli électrolytiquement et formation de zones alternativement anodiques et cathodiques.

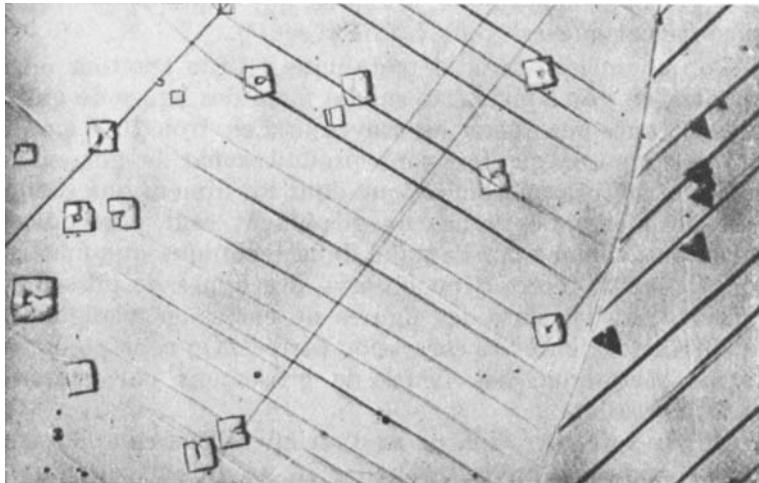


Fig. 6.

Relation entre l'orientation des figures de corrosion et celle des lignes de glissement sur trois grains contigus.

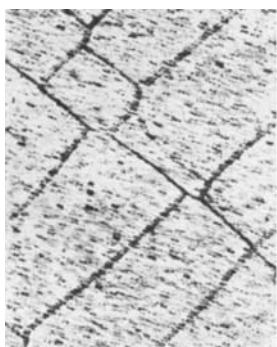


Fig. 7a.

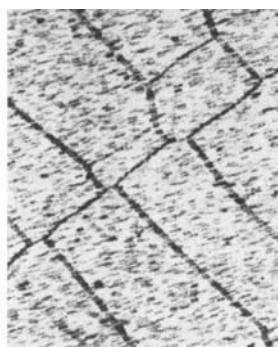


Fig. 7b.

Alignement obtenu au moyen de figures de corrosion et qui mettent en évidence la structure macromosaïque d'un gros cristal d'aluminium pur: a et b représentent le recto et le verso de la feuille constituée par un cristal unique. Mise en évidence de la structure macromosaïque (*Lacombe et Beaujard*).

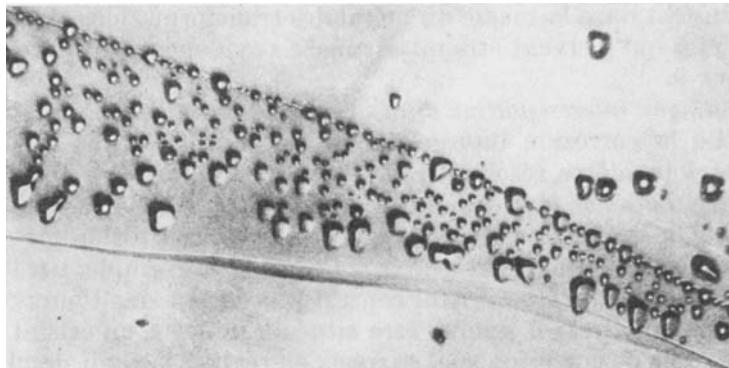


Fig. 8. Déplacement d'un joint de grain par élévation de température. On remarquera les figures de corrosion irrégulières dans la zone perturbée.

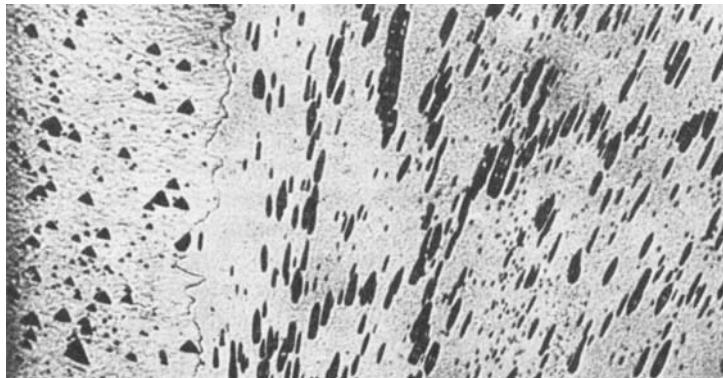


Fig. 9. Hétérogénéité de l'écrouissage mise en évidence sur deux grains cristallins contigus par la déformation et la désorientation des figures de corrosion.

nombre aux joints de la structure macromosaïque<sup>1</sup>). Les figures 7a, b représentent les micrographies du recto et du verso d'une feuille d'aluminium constituée par un cristal unique: c'est du reste cette observation qui a permis à *Lacombe* et *Beaujard* de découvrir l'existence de cette structure particulière des cristaux d'aluminium pur.

Il faut remarquer que dans ces expériences, les figures de corrosion ont des faces planes parfaitement régulières. Il n'en est pas de même sur un réseau situé au voisinage d'un contour de grain qui vient de se déplacer par suite d'un chauffage du cristal à une température suffisamment élevée. La figure 8 montre le contour initial et le contour final du grain après déplacement. Dans l'intervalle situé entre les deux contours on observe une multitude de figures de corrosion, mais celles-ci ont des faces très irrégulières.

L'écrouissage de l'aluminium peut être mis en évidence par la déformation des figures de corrosion et par leur désorientation. C'est ainsi que les traitements mécaniques qui provoquent l'écrouissage donnent dans la masse du métal des transformations structurales irrégulières qui peuvent être mises ainsi en évidence: voir par exemple la figure 9.

*L'attaque intercristalline d'un aluminium de haute pureté:* Le problème de la corrosion intergranulaire est l'un des plus importants et il est loin d'être résolu. Grâce aux figures de corrosion, il a été possible à *Lacombe* et *Beaujard* de constater que la vitesse d'attaque des joints de grains de l'aluminium très pur est très différente suivant l'orientation réciproque des grains contigus. Par exemple, sur la figure 10, on observe un gros cristal central présentant des figures de corrosion triangulaires; il semble être situé au milieu d'un cristal unique où les figures de corrosion sont carrées; en réalité, il s'agit de plusieurs grains ayant des orientations très voisines. Dans ce cas, même si l'on prolonge l'attaque, on ne peut pas mettre très nettement en évidence les joints des grains. Sur la figure, on observe toutefois des amorces de ceux-ci, qui partent des sommets du polygone limitant le grain central. De cette observation, il est résulté une étude systématique sur la corrosion intergranulaire en fonction de l'orientation des cristaux contigus<sup>2</sup>).

On attribue le plus souvent la corrosion intercristalline des métaux à l'existence d'impuretés concentrées aux joints des grains. D'après la théorie de *Bénédicks*, une tension superficielle ou capillaire existe nécessairement aux joints. Cette tension capillaire nous expliquerait la tendance à la croissance des cristaux. Elle permettrait également de comprendre une absorption de certaines impuretés

<sup>1)</sup> *P. Lacombe et L. Beaujard*, C. r. **219**, 66 (1944); *L. Beaujard*, Thèse Paris 1948 (sous presse).

<sup>2)</sup> *P. Lacombe et N. Yannaquis*, C. r. **224**, 921 (1947); *N. Yannaquis et P. Lacombe*, C. r. **226**, 498 (1948); *G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis*, C. r. **226**, 1372 (1948).

sur les faces, ce qui tendrait à faire diminuer la tension capillaire aux joints. Les impuretés rassemblées aux contours intergranulaires pourraient avoir un effet notable, même dans le cas de métaux très purs, ce qui conduit à penser que la teneur en impuretés d'un métal est une donnée insuffisante pour permettre de nous rendre compte du rôle des traces d'impuretés; il faudrait être renseigné sur la place que celles-ci occupent dans la structure du métal.

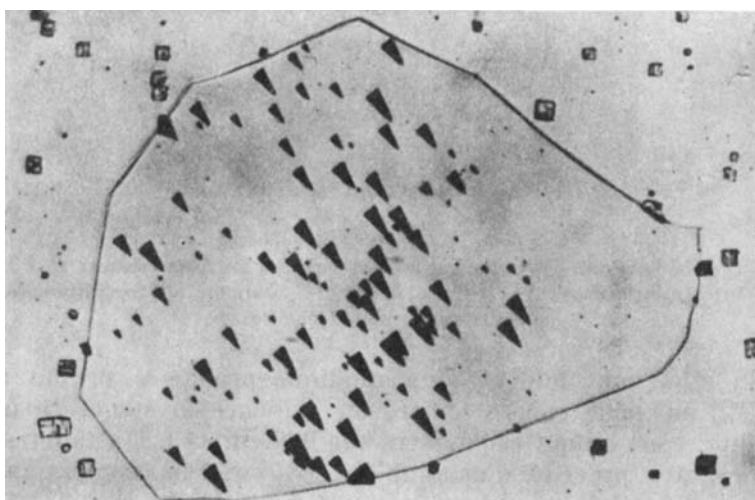


Fig. 10.

Micrographie montrant l'attaque préférentielle des joints de grains qui séparent des cristaux ayant une orientation très différente.

Toutefois, dans les expériences faites dans notre laboratoire, et que nous rappelons ici très brièvement, il a été constaté que l'intensité de la corrosion intercristalline n'était pas diminuée par l'augmentation de la pureté du métal. On peut donc penser que l'origine de l'attaque devrait plutôt être recherchée dans la structure même du contour du grain. Il s'agit d'expériences qui ont été faites sur des surfaces d'aluminium polies électrolytiquement et exemptes d'oxyde, l'attaque était effectué pendant des périodes de l'ordre d'un mois dans de l'acide chlorhydrique à 10%. On peut également observer les mêmes phénomènes après une attaque anodique beaucoup plus courte, par exemple de l'ordre de quelques jours.

Nous donnerons à titre d'exemple l'expérience qui correspond à la figure 11: deux cristaux A et B ont une orientation très voisine déterminée par les diagrammes X de Laue. Un cristal C à cheval sur la limite de A et de B, et d'orientation très différente, voit son contour très attaqué. Dans une autre expérience nous avons deux

cristaux en position de macle accolés par un contour rectiligne (fig. 12); ce contour n'est alors pas corrodé.

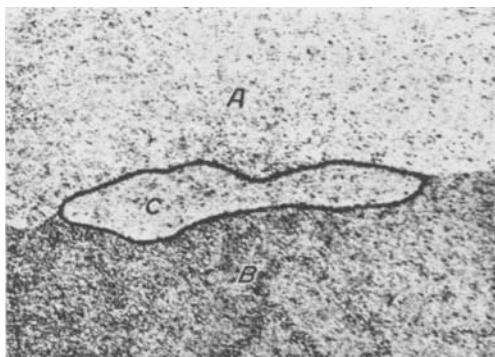


Fig. 11.

Observer l'absence d'attaque sur le joint séparant les deux cristaux A et B d'orientation voisine. Au contraire, le cristal C, d'orientation très différente, est complètement déchaussé.

En effectuant une attaque anodique prolongée sur un monocristal<sup>1)</sup>, on peut encore mettre en évidence la structure macromosaïque; c'est ce qui est montré sur la figure 13. On montre ainsi par un autre procédé d'attaque la structure macromosaique des cristaux d'aluminium pur.

#### *Recristallisation après écrouissage de l'aluminium de haute pureté.*

Nous avons déjà parlé de l'écrouissage de l'aluminium, en particulier à propos du polissage mécanique. Nous avons vu que les rayons X démontrent qu'il s'agit d'un morcellement des cristaux en très petits cristallites de l'ordre de  $10^{-5}$  cm. L'aluminium ainsi écroui devient beaucoup plus dur et cassant. Un recuit à une température convenable et pendant un certain temps, permet le retour aux propriétés initiales: on constate que le métal a recristallisé. La température de recristallisation est extrêmement sensible aux teneurs les plus faibles en impuretés et cela avait déjà été démontré par *Calvet, Trillat et Paic*<sup>2)</sup> par la technique des rayons X. La mesure des propriétés mécaniques met ce phénomène particulièrement bien en évidence.

Les courbes de retour aux propriétés mécaniques normales par recuit de 1 heure à différentes températures sont très différentes

<sup>1)</sup> *P. Lacombe et N. Yannaquis*, C. r. **224**, 921 (1947); *N. Yannaquis et P. Lacombe*, C. r. **226**, 498 (1948); *G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis*, C. r. **226**, 1372 (1948).

<sup>2)</sup> *Calvet, Trillat et M. Paic*, C. r. **205**, 426 (1935).

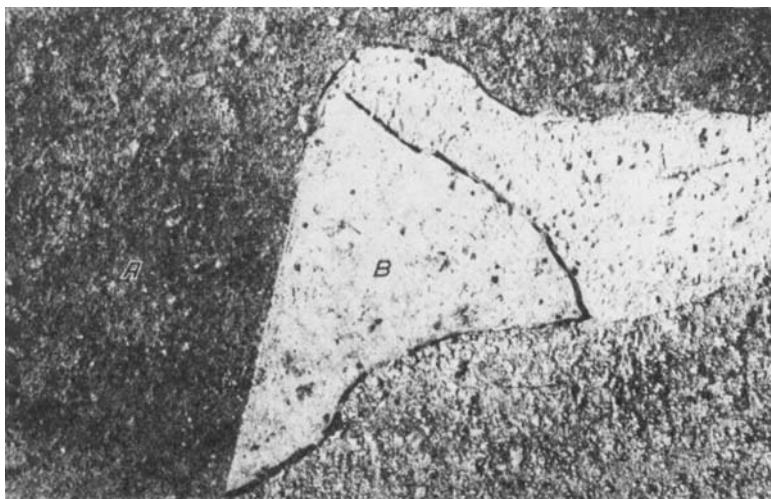


Fig. 12.

Attaque de deux cristaux en position de macle; le plan d'accolement des deux cristaux A et B n'est pas corrodé.

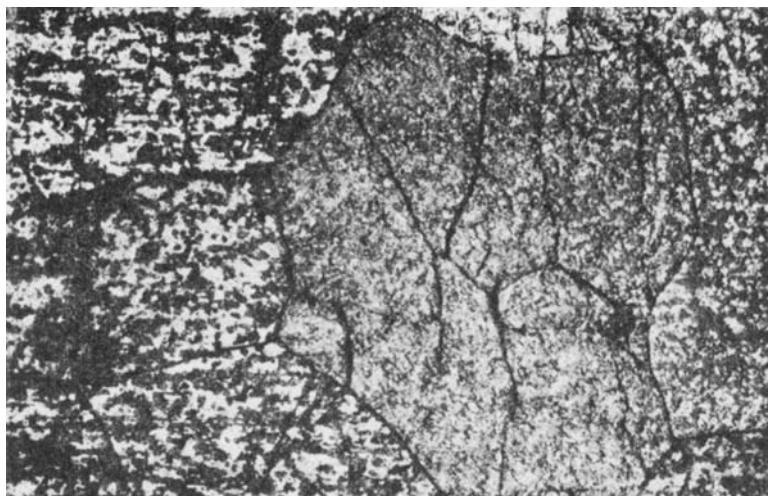


Fig. 13.

Une attaque anodique très poussée dans ClH conduit à un morcellement intergranulaire.

suivant qu'il s'agit d'un métal à titre 99,99 ou à titre 99,998<sup>1)</sup>: voir les courbes de la figure 14, a et b: pour l'aluminium le plus pur, la recristallisation commence dès la température ordinaire.

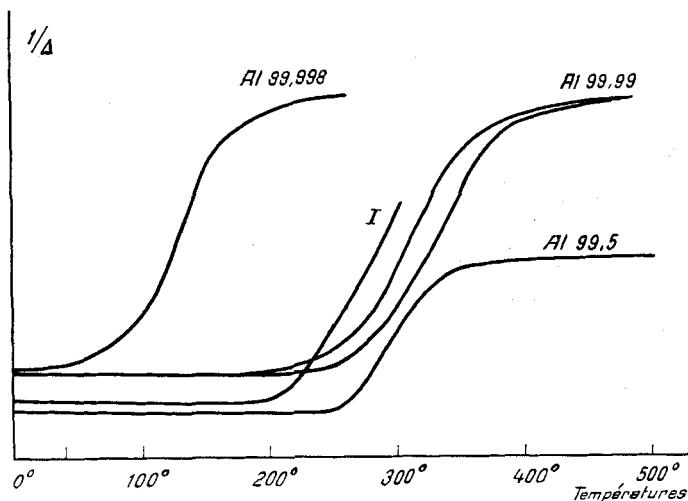


Fig. 14a.

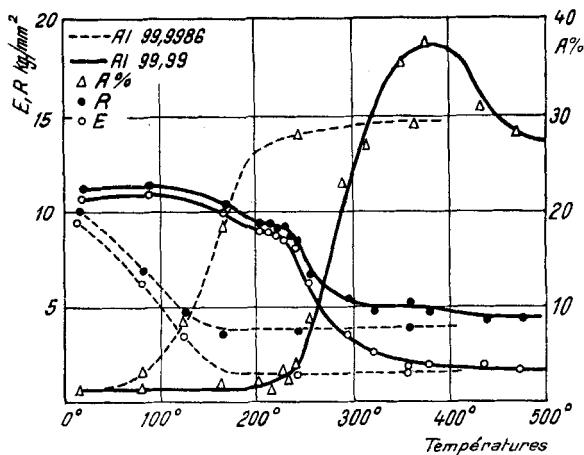


Fig. 14b.

Courbes de recuit d'aluminium écoui de différents degrés de pureté:

- a) Variation de la dureté (la courbe I correspond à un métal de composition intermédiaire entre 99,99 et 99,998).
- b) Variation de la résistance à la traction, de la limite élastique et de l'allongement.

<sup>1)</sup> H. Chossat, M. Mouflard, P. Lacombe et G. Chaudron, C. r. 19 juillet 1948; H. Chossat, Thèse Paris 1948 (sous presse).



Fig. 15a.



Fig. 15b.

- a) Apparition d'un germe de recristallisation primaire au contour de grains écrouis.
- b) Sur deux cristaux initialement écrouis on constate après un recuit que l'un d'eux est complètement recristallisé, tandis que sur l'autre on observe le développement des germes formés sur le joint intergranulaire initial.



Fig. 16.

Sur une surface polycristalline polie électrolytiquement, on a effectué une rayure; on a ainsi créé une bande écroutée. On fait subir à l'échantillon un recuit, on observe alors une recristallisation complète de la bande. Sur les côtés, le métal est encore écrouté, on observe des figures de corrosion irrégulières.

En réalité, la recristallisation proprement dite de l'aluminium est très probablement précédée d'une période dite de restauration. Celle-ci serait une remise en ordre des atomes qui ont été déplacés par l'écrouissage dans les espaces compris entre les petits cristallites. Il semble que la micrographie peut apporter dans ce problème des indications très précieuses. Sur la figure 15a on peut observer une zone striée qui correspond au métal écroui, une autre zone non striée, qui apparaît plus molle au microduromètre (ce serait le métal restauré), et enfin on observe l'apparition d'un cristal ayant une surface parfaitement lisse: c'est un germe de la recristallisation primaire; ces germes sont surtout nombreux aux joints des cristaux et dans les parties les plus écrouies du métal. Sur la micrographie 15b, la recristallisation est beaucoup plus avancée. Initialement nous avions deux cristaux écrouis, après un recuit nous constatons que l'un est complètement recristallisé, tandis que sur l'autre la recristallisation se développe à partir des germes.

Nous pensons qu'une autre expérience mérite également d'être indiquée: si l'on produit, au moyen d'une pointe dure, un sillon sur une surface polie électrolytiquement, on provoque une zone particulièrement écrouie. Après un recuit pas trop poussé, on constate que cette zone très écrouie a complètement recristallisé; sur les bords de la rayure, le métal a cependant conservé un certain écrouissage, puisque les figures de corrosion y sont enchevêtrées et très irrégulières (voir figure 16).

#### *Conclusions.*

L'aluminium de haute pureté obtenu par la méthode de la double électrolyse a certainement rendu les plus grands services au cours des recherches modernes sur l'aluminium et ses alliages. Les résultats particulièrement intéressants qui ont été obtenus avec des échantillons d'une pureté exceptionnelle (99,998) montrent que l'on doit s'efforcer de perfectionner de plus en plus les méthodes de raffinage.

Au cours de ces recherches, l'état de surface chimique et structural joue un rôle aussi important que celui de la pureté; on devra donc s'efforcer d'obtenir une surface aussi parfaite que possible.

En résumé, nous voyons que c'est par des approximations successives que nous tendons vers l'échantillon idéal: celui-ci est limité par une surface exempte de toute perturbation, et il devrait être constitué par un réseau cristallin géométriquement parfait. Mais ces expériences semblent montrer que ce dernier point n'est peut-être pas dans la nature des choses réelles.

Laboratoire de Chimie de Vitry,  
Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.