



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme MARIE-LAETITIA DE BONFILS

le vendredi 20 octobre 2017

Titre :

Endommagement en corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium
2024: mécanismes et cinétiques de propagation

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE BLANC

MME LYDIA LAFFONT

Rapporteurs :

M. BERNARD NORMAND, INSA LYON

M. PATRIK SCHMUTZ, EMPA MATERIAL SCIENCES DUBENDORF

Membre(s) du jury :

M. JOËL ALEXIS, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Président

M. OLIVIER DEVOS, UNIVERSITE BORDEAUX 1, Membre

A ma maman et à mon frère.

« Dieu Aidant Faire Face »

Marie Lahovary

REMERCIEMENTS

Pour commencer ce manuscrit, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux et permis la réalisation de ceux-ci.

Tout d'abord, je voudrais remercier tous les membres de mon jury : M. Joël ALEXIS, M. Olivier DEVOS, M. Roland OLTRA, Mme Dominique SCHUSTER, d'avoir accepté d'examiner ces travaux et d'avoir participé à ma soutenance.

Je voudrais remercier plus spécifiquement mes deux rapporteurs : M. Bernard Normand et M. Patrik SCHMUTZ d'avoir accepté d'évaluer ces travaux, merci aussi pour ces échanges extrêmement enrichissants lors de la soutenance.

Je remercie vivement M. Jérôme DELFOSSE d'avoir suivi ces travaux d'un point de vue industriel pendant trois ans.

Mes remerciements vont également au laboratoire CIRIMAT, plus particulièrement à l'équipe MEMO, au sein duquel j'ai pu réaliser ces travaux de thèse dans un environnement chaleureux et favorable aux échanges.

Je tiens également à remercier mes deux directrices de thèse : Mme Christine BLANC et Mme Lydia LAFFONT pour ces trois années, qui m'ont énormément appris tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie vivement M. Eric ANDRIEU, pour ces discussions très fructueuses.

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois ans, dans la partie recherche mais également enseignement.

Merci à Alexandre F. et Ronan les deux Mac Gyver du laboratoire, sans qui celui -ci ne tournerait pas rond !

Merci à Jany, Katia et Caro les piliers administratifs du laboratoire !

Merci à la fameuse Team Corrosion, ancienne génération : Mathilde, Rosanne, Loïc, Alix et nouvelle génération : Romain, Xavier et Clément R.

Merci à mes co-bureaux : particulièrement à Clément, de m'avoir appris la vie de jeune thésarde ! Merci à Elodie, Alexandra et Tom, pour l'ambiance, la musique et les craquages dans le bureau (surtout ne changez rien vous êtes au top !).

Merci à Manon pour sa bonne humeur et de m'avoir initiée à l'art des mots fléchés !

Merci également à tous ceux que j'ai croisés et avec qui j'ai partagé de très bons moments au fil de ces trois années : tout d'abord Dominique, Bernard, Marie-Christine, Benoit, Jacques L., Diane, Claire, Maëlen, Daniel, Julitte, Olivier D., Moukrane, Grégory, Claudie, Alessandro, Yannick, Djar, Cédric, Olivier M. ainsi que Maxime, Coralie, Frank, Sheyla, Florian, Pierre G. , Jean, Alexandre M, Jon, Aurélien F, Bruno, Pierre P., Panpan, Héloïse, Aurélien P., Matthieu, André, Charlotte, Jacques B., Nathan, Rémi, Laura.

Pour finir je tiens à remercier les deux personnes sans qui ces travaux n'auraient jamais vu le jour : ma maman et mon frère, merci pour tout sans vous je n'aurais jamais pu y arriver !

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
--------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE 2024 T351	17
I.1. L'aluminium et ses alliages.....	17
I.1.1. Généralités.....	17
I.1.2. Traitements thermiques.....	18
I.2. Les alliages de la série 2XXX	20
I.2.1. Propriétés générales.....	20
I.2.2. Spécificités microstructurales	21
I.3. L'alliage 2024 T351.....	22
I.3.1. Microstructure.....	23
I.3.2. Propriétés spécifiques: tenue mécanique	28
II. CORROSION DE L'ALLIAGE 2024 T351.....	29
II.1. Comportement en corrosion des alliages d'aluminium	29
II.1.1. Mécanismes de base	29
II.1.2. Différentes formes de corrosion.....	31
II.2. Corrosion intergranulaire.....	34
II.2.1. Mécanismes.....	34
II.2.2. Paramètres influençant la corrosion intergranulaire.....	35
II.3. Corrosion intergranulaire sous-contrainte	38
II.3.1. Mécanismes.....	39
II.3.2. Paramètres influençant la corrosion intergranulaire sous-contrainte.....	41
II.4. Cinétique de propagation des défauts de corrosion	43
II.4.1. Propagation des défauts de corrosion intergranulaire.....	43
II.4.2. Propagation des défauts de corrosion intergranulaire sous contrainte	46
II.4.3. Approche et modélisation des cinétiques de propagation.....	47
III. SENSIBILITE A LA FRAGILISATION PAR HYDROGENE DE L'ALLIAGE 2024 T351.....	48
III.1. Fragilisation par l'hydrogène dans les métaux	48
III.1.1. Origine de l'hydrogène	49
III.1.2. Mécanismes.....	50
III.2. L'hydrogène dans les alliages d'aluminium	53
III.2.1. Mobilité et sites de piégeage.....	53
III.2.2. Paramètres influençant la FPH.....	56
III.2.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques	57
III.3. Détection de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium	57
III.3.1. AFM/KFM.....	57
III.3.2. Autres méthodes de détections.....	58
IV. REFERENCES	63

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I.	COMPORTEMENT GENERAL : MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES DU MATERIAU D'ETUDE.....	74
I.1.	Caractérisation de l'état métallurgique du matériau d'étude.....	74
I.1.1.	Taille de grains.....	74
I.1.2.	Nature - densité des intermétalliques grossiers.....	76
I.1.3.	Caractérisation de la précipitation aux joints de grains.....	78
I.2.	Propriétés mécaniques	80
I.2.1.	Macroductilité.....	81
I.2.2.	Comportement en traction uniaxiale.....	81
I.3.	Comportement en corrosion	82
I.3.1.	Etude électrochimique.....	83
I.3.2.	Mécanismes.....	84
II.	METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	86
II.1.	Génération des défauts de corrosion	86
II.1.1.	Conditions d'exposition	86
II.2.	Préparation des échantillons.....	88
III.	CARACTERISATION LOCALE DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE.....	89
III.1.	Analyse des défauts de corrosion générés en immersion continue	89
III.1.1.	Morphologie des défauts de corrosion	89
III.1.2.	Analyse statistique des paramètres caractéristiques des défauts de corrosion	90
III.2.	Influence des conditions d'exposition sur la morphologie des défauts de corrosion	96
III.2.1.	Morphologie des défauts de corrosion	97
III.2.2.	Analyse statistique des paramètres morphologiques caractéristiques des défauts de corrosion	98
III.3.	Caractérisation des défauts de corrosion par Microscopie Electronique à Transmission	101
III.3.1.	Défaut de corrosion généré par immersion continue	103
III.3.2.	Pointe de défaut.....	109
III.3.3.	Modification des conditions d'exposition	110
IV.	DISCUSSION.....	116
V.	REFERENCES	123

CHAPITRE III : DETERMINATION DES CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I.	METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	132
I.1.	Préparation des éprouvettes.....	132
I.2.	Mesure de la teneur en hydrogène	133
I.3.	Chargement en hydrogène.....	134
I.4.	Protocole TpC.....	135
II.	CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE DEVELOPPES PAR IMMERSION CONTINUE.....	136
II.1.	Application du protocole Traction pour Corrosion	136

II.2.	Enrichissement en hydrogène – influence sur la réactivité électrochimique de l’alliage 2024	139
II.2.1.	Processus de corrosion et enrichissement local en hydrogène.....	139
II.2.2.	Effet de l’hydrogène sur le potentiel de corrosion de l’alliage 2024.....	141
II.2.3.	Hydrogène et comportement en corrosion de l’alliage 2024	143
II.3.	Retour sur le protocole TpC – Prise en compte de l’enrichissement en hydrogène pour analyser la réponse d’un matériau pré-corrodé à un essai de traction uniaxiale.	146
II.3.1.	Que mesure-t-on lors d’un essai TpC ?	146
II.3.2.	Vérification des hypothèses – Analyse des faciès de rupture.....	149
III.	INFLUENCE DES CONDITIONS D’EXPOSITION SUR LES CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE.....	152
III.1.	Application du protocole TpC.....	152
III.2.	Discussion sur la morphologie des défauts de corrosion développés lors d’essais de corrosion avec cyclages, d’essais de type BSN et d’exposition naturelle : effet de l’hydrogène et cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire	156
III.2.1.	Morphologie et propagation des défauts de corrosion intergranulaire : focus sur l’hydrogène.....	157
III.2.2.	Evaluation de l’endommagement en corrosion : analyses des valeurs TpC.....	161
IV.	REFERENCES	171
<u>CHAPITRE IV : INFLUENCE DE L’HYDROGENE SUR LES CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE</u>		
I.	LOCALISATION DE L’HYDROGENE : MISE EN ŒUVRE DE TECHNIQUES DE DETECTION LOCALE....	180
I.1.	Microscope à force atomique en mode Kelvin : SKPFM.....	180
I.1.1	Mise au point de la procédure sur des échantillons modèles chargés cathodiquement en hydrogène.....	181
I.1.2	Application aux défauts de corrosion intergranulaire.....	190
I.2.	Microscope Electrochimique à Balayage : SECM	196
I.2.1	Procédure et conditions expérimentales	196
I.2.2	Résultats : influence de l’hydrogène sur la réactivité électrochimique locale	197
II.	IDENTIFICATION DES INTERFACES SOLLICITEES LORS DES MECANISMES DE CORROSION – INFLUENCE DE L’HYDROGENE	204
II.1.	Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire sur matériau pré-chargé en hydrogène	204
II.2.	Influence de l’hydrogène sur la sensibilité à la corrosion des interfaces (joints de grains / sous-joints de grains)	207
II.2.1	Microstructure du matériau sain.....	207
II.2.2	Identification des interfaces corrodées.....	211
II.2.3	Influence de l’hydrogène sur la sensibilité des interfaces.....	213
III.	PROPOSITION DE MECANISME DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE DANS L’ALLIAGE D’ALUMINIUM 2024 T351	219
IV.	REFERENCES	227
CONCLUSION.....		231
ANNEXES		241

INTRODUCTION

Dans l'industrie aéronautique, l'endommagement des structures constitue une problématique complexe majeure. Les défauts dus à des sollicitations purement mécaniques sont à l'heure actuelle plutôt bien contrôlés : des lois d'endommagement mécanique existent, elles sont intégrées dans des modèles de prédiction de la durée de vie des pièces.

L'endommagement en corrosion est quant à lui moins bien appréhendé. La détection sur pièces réelles d'un endommagement en corrosion repose essentiellement sur des contrôles visuels, difficilement applicables dans certaines zones difficilement accessibles des appareils. C'est certainement la raison pour laquelle une approche « zéro défaut » est adoptée dès qu'il s'agit d'endommagement en corrosion. Ainsi, une pièce présentant des défauts de corrosion, quels qu'ils soient, est systématiquement remplacée. Cette approche engendre des coûts de main d'œuvre et de maintenance extrêmement élevés.

Pour pallier cette difficulté à prévoir l'endommagement en corrosion d'une pièce, de nombreuses études ont été menées afin de déterminer des lois de comportement en corrosion des matériaux. Néanmoins, devant la complexité et la spécificité des phénomènes de corrosion observés d'un matériau à l'autre, aucune loi d'endommagement générale n'a pu être développée à l'heure actuelle.

Afin de répondre à cette problématique clé de l'industrie aéronautique, de nombreuses études plus spécifiques à un type de corrosion sur un matériau précis ont donc été conduites.

Contexte

A l'heure actuelle, les alliages d'aluminium sont les matériaux majoritairement utilisés dans l'industrie aéronautique (Figure 1).

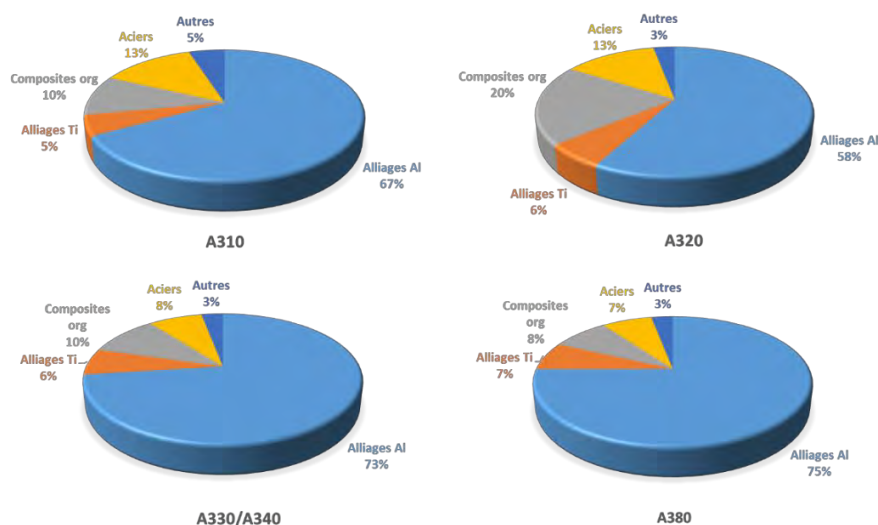


Figure 1 : Répartition des matériaux constituant certains appareils d'Airbus industries (% en masse) (Idrac, 2005).

Effectivement, du fait de leur faible densité, leur bonne usinabilité ainsi que leurs bonnes propriétés mécaniques, ceux-ci sont extrêmement prisés dans le secteur aéronautique. Parmi eux, le plus utilisé est sans doute l'alliage d'aluminium 2024 T3. Celui-ci est utilisé pour de nombreuses pièces de structures, pour le fuselage et la voilure de nombreux avions civils (Figure 2).

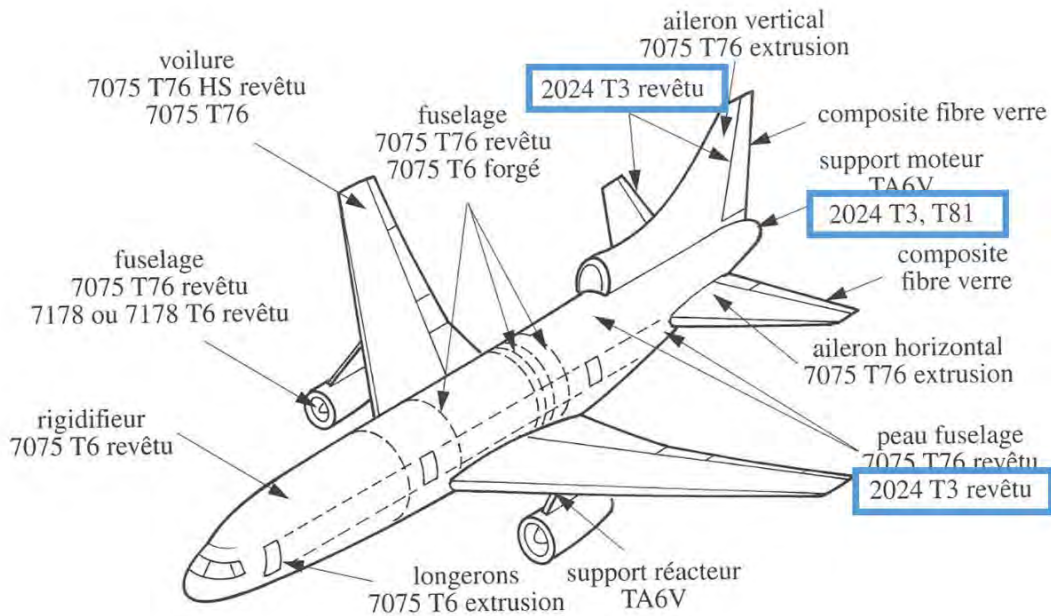


Figure 2 : Quelques matériaux de structure dans un avion (web17)

La particularité de cet alliage est sa forte teneur en cuivre (environ 4% massique) qui va lui conférer de bonnes propriétés mécaniques, associées à des phénomènes de précipitation, mais va également augmenter la sensibilité du matériau à la corrosion et notamment la corrosion intergranulaire. Cet alliage étant très présent sur la flotte en service à l'heure actuelle, il est impératif de développer des moyens de quantification de l'endommagement en corrosion généré en service.

Pour répondre à cette problématique, un projet ANR intitulé M-SCOT (Multi-Scale-Corrosion-Testing, référence ANR-14-CE07-0027-01) a été lancé sur la base d'une collaboration entre l'Institut Carnot de Bourgogne, Airbus Group innovations et le CIRIMAT. Son point de départ est le constat selon lequel les moyens existant aujourd'hui sont insuffisants pour prédire les cinétiques de propagation de l'endommagement en corrosion (Figure 3). Il apparaît donc nécessaire de développer des tests permettant de quantifier cet endommagement.

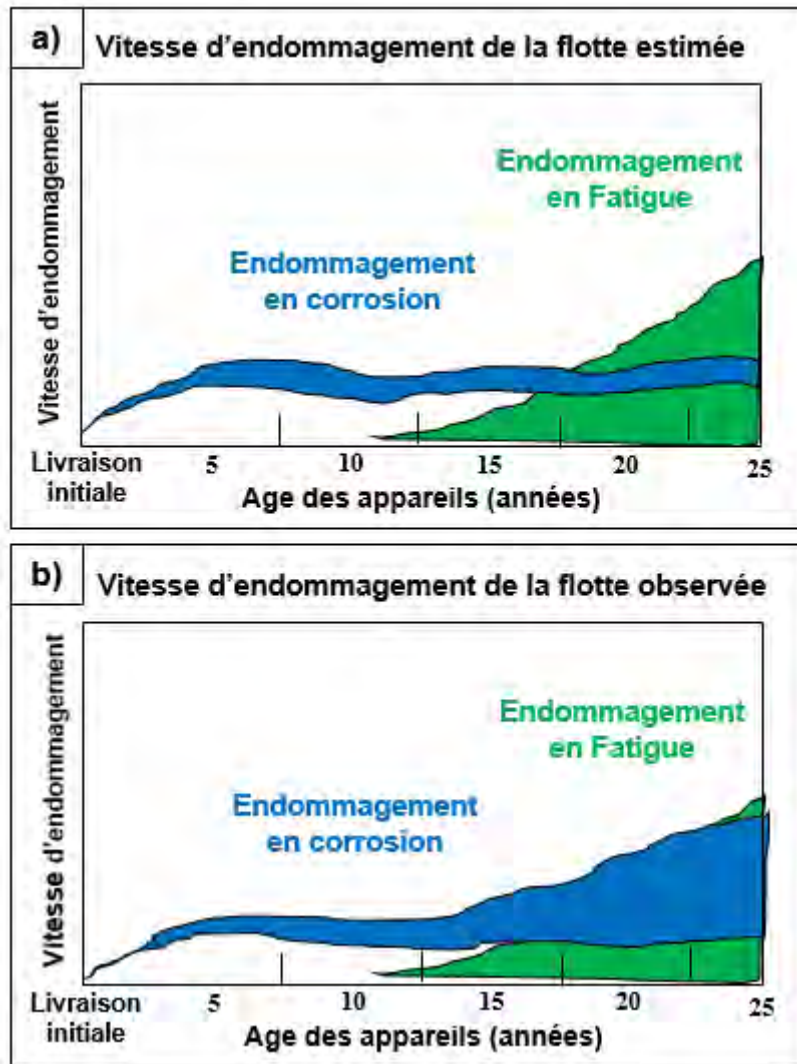


Figure 3 : Comparaison entre l'endommagement en corrosion prédit a) et observé b) sur des avions Américains d'après (Moyson, 1998)

Le but du projet M-SCOT est donc de fournir une approche multi-échelles des phénomènes de corrosion intergranulaire au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351 afin de développer des outils prédictifs des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire. Cela repose sur la maîtrise des mécanismes de corrosion intergranulaire pour cet alliage.

Etude des mécanismes

Les mécanismes de corrosion intergranulaire affectant l'alliage d'aluminium 2024 T3 sont largement décrits dans la littérature (Galvele, et al., 1970). Néanmoins, un certain nombre d'aspects sont encore traités sous forme d'hypothèses dont la validation nécessite d'analyser l'endommagement en corrosion intergranulaire à une échelle très locale, celle du défaut de corrosion lui-même, et qui plus est, sur un alliage industriel si l'on souhaite assurer la représentativité des résultats obtenus. Des travaux ont déjà été conduits en ce sens mais il reste encore beaucoup à faire, ce qui est en particulier lié à la difficulté de préparation des échantillons à cette échelle. Dans le cadre de l'étude présentée dans ce manuscrit, les défauts de corrosion intergranulaire générés au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351 pour différentes conditions d'exposition ont été caractérisés en mettant en œuvre des techniques d'analyse locale, comme la microscopie électronique en transmission. Une approche expérimentale reposant sur la mise en œuvre de la microscopie à force atomique ainsi que de la microscopie électrochimique a également été développée afin d'étudier l'évolution de la chimie et de la réactivité locales au niveau du défaut de corrosion intergranulaire. Par ailleurs, la sensibilité des différentes interfaces (joints de grains et sous-joints de grains) aux processus de corrosion a également été évaluée en couplant des analyses par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) et des observations en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. Les défauts de corrosion étudiés ont été générés aussi bien dans un environnement contrôlé (essais en laboratoire et tests industriels) qu'en environnement naturel.

Détermination des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire

Sur la base de cette analyse approfondie des mécanismes de corrosion intergranulaire, une méthode de détermination des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire a pu être développée. Elle repose sur le protocole préalablement mis en place lors des thèses de C. Augustin (Augustin, 2008) et C. Larignon (Larignon, 2011) et appelé TpC (Traction Pour Corrosion). Ce protocole est basé sur l'évaluation des propriétés mécaniques résiduelles du matériau après exposition au milieu agressif pour différentes durées d'exposition. Les premiers résultats obtenus dans le cadre des deux thèses précédemment citées ont montré que, pour des immersions continues de courte durée, ce protocole permettait de déterminer la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire. En revanche, l'interprétation des résultats était plus complexe pour des conditions d'exposition plus endommageantes. Dans cette étude, en couplant ce test à une analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion ainsi qu'à une analyse des faciès de rupture des éprouvettes pré-corrodées, nous avons pu optimiser ce

protocole. Les résultats obtenus en mettant en œuvre les différentes techniques d'analyse locale citées précédemment ont permis de comprendre comment les résultats de ce protocole devaient être interprétés pour les diverses conditions d'exposition testées.

Structure du manuscrit

Ce manuscrit de thèse est donc articulé de la manière suivante.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été menée sur l'alliage retenu, l'alliage d'aluminium 2024 : microstructure, propriétés mécaniques et mécanismes de corrosion ont été analysés avec une attention particulière portée à la sensibilité à l'hydrogène du matériau.

Dans un deuxième temps, la microscopie optique et la microscopie électronique à transmission ont été mises en œuvre pour caractériser précisément les défauts de corrosion intergranulaire générés pour différentes conditions d'exposition.

Le troisième chapitre est dédié à la détermination des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire via l'optimisation du protocole TpC.

Nous terminons sur un chapitre consacré à l'étude de l'influence de l'hydrogène sur les cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 pour aboutir à une proposition de mécanisme pour ce type de corrosion.

Références

Augustin , C. 2008. Préviation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2008.

Galvele, J.R. et DeMicheli, S.M. 1970. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. *Corosion Science*, 10. 1970, p. 795.

Idrac, J. 2005. Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre. s.l. : *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2005.

Larignon, C. 2011. Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024, *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2011.

Moyson, E. 1998. NATO TCA Cycle Counting Study and its applications, papier présenté au meeting RTO AVT SPecialist sur: " Exploitation of Structural Loads/Health Data for Reduced Life Cycle Costs". *Bruxel : RTO MP-7*, 1998.

web17. <http://aeronautiques2.free.fr/Alliages.php>. [En ligne]

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE 2024 T351.....	17
I.1.	L'aluminium et ses alliages.....	17
I.1.1.	Généralités.....	17
I.1.2.	Traitements thermiques.....	18
I.2.	Les alliages de la série 2XXX	20
I.2.1.	Propriétés générales.....	20
I.2.2.	Spécificités microstructurales	21
I.3.	L'alliage 2024 T351.....	22
I.3.1.	Microstructure.....	23
I.3.2.	Propriétés spécifiques: tenue mécanique	28
II.	CORROSION DE L'ALLIAGE 2024 T351.....	29
II.1.	Comportement en corrosion des alliages d'aluminium	29
II.1.1.	Mécanismes de base	29
II.1.2.	Différentes formes de corrosion.....	31
II.2.	Corrosion intergranulaire.....	34
II.2.1.	Mécanismes.....	34
II.2.2.	Paramètres influençant la corrosion intergranulaire.....	35
II.3.	Corrosion intergranulaire sous-contrainte	38
II.3.1.	Mécanismes.....	39
II.3.2.	Paramètres influençant la corrosion intergranulaire sous-contrainte.....	41
II.4.	Cinétique de propagation des défauts de corrosion	43
II.4.1.	Propagation des défauts de corrosion intergranulaire.....	43
II.4.2.	Propagation des défauts de corrosion intergranulaire sous contrainte	46
II.4.3.	Approche et modélisation des cinétiques de propagation.....	47
III.	SENSIBILITE A LA FRAGILISATION PAR HYDROGENE DE L'ALLIAGE 2024 T351.....	48
III.1.	Fragilisation par l'hydrogène dans les métaux	48
III.1.1.	Origine de l'hydrogène	49
III.1.2.	Mécanismes.....	50
III.2.	L'hydrogène dans les alliages d'aluminium	53
III.2.1.	Mobilité et sites de piégeage.....	53
III.2.2.	Paramètres influençant la FPH.....	56
III.2.3.	Conséquences sur les propriétés mécaniques	57
III.3.	Détection de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium	57
III.3.1.	AFM/KFM.....	57
III.3.2.	Autres méthodes de détections.....	58
IV.	REFERENCES	63

Cette thèse présente une étude des mécanismes d'endommagement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans une optique de prédiction des durées de vie des pièces de structures aéronautiques exposées à des environnements aqueux susceptibles de générer de la corrosion localisée. Afin de répondre à cette problématique, trois grands axes d'étude ont été dégagés : il s'agit également des trois parties qui seront développées dans ce chapitre bibliographique. Tout d'abord, une étude du matériau de base est nécessaire. En effet, une maîtrise et une bonne compréhension de la microstructure ainsi que des propriétés mécaniques de l'alliage sont indispensables pour appréhender les mécanismes de corrosion. Puis, le comportement en corrosion ainsi que les cinétiques de propagation des défauts de corrosion seront étudiés. Finalement, la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 2024 T351 sera analysée. Effectivement, l'hydrogène est un facteur clé, intervenant lors des mécanismes de corrosion et entraînant une perte des propriétés mécaniques des matériaux.

I. Microstructure et propriétés mécaniques de l'alliage 2024 T351

L'aluminium est l'un des métaux les plus utilisés dans le domaine de l'aéronautique. En effet, suivant les éléments auxquels on l'allie, il possède des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion intéressantes. De plus, sa faible masse volumique ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$) en fait un des matériaux incontournables pour la fabrication de pièces de structure.

I.1. L'aluminium et ses alliages

I.1.1. Généralités

La découverte de l'aluminium remonte aux années 1820. En 2012, la production d'aluminium primaire approchait les 40 millions de tonnes au niveau mondial. L'aluminium est le premier métal non ferreux grâce à ses propriétés très particulières telles que sa légèreté, sa bonne conductivité thermique et électrique ainsi que sa facilité de mise en œuvre ou sa résistance à la corrosion.

Néanmoins, malgré ses nombreux atouts, l'aluminium pur possède de faibles propriétés mécaniques ce qui pose le problème de son utilisation dans certains domaines industriels.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques de l'aluminium pur, d'autres métaux peuvent lui être ajoutés ce qui conduit à l'obtention d'alliages. Ces alliages se différencient principalement par leur composition et plus particulièrement par l'élément d'addition principal. L'élément d'addition secondaire ainsi que les impuretés (éléments présents

dans l'alliage de manière involontaire) impactent également les propriétés du matériau et leurs teneurs doivent être contrôlées précisément (Tableau I.1).

Série	Éléments d'alliages principaux	Domaine de composition (%massique)	Phases principales
1XXX	-----	Al > 99%	-
2XXX	Cuivre	2 - 6	Al ₂ Cu ; AlCuMg
3XXX	Manganèse	0,5 - 1,5	Al ₆ Mn
4XXX	Silicium	0,8 - 1,7	-
5XXX	Magnésium	0,5 - 5	Al ₃ Mg ₂
6XXX	Magnésium + Silicium	Mg : 0,2 - 1,5 Si : 0,2 - 1,5	Mg ₂ Si
7XXX	Zinc + Magnésium	Zn : 5 - 7 Mg : 1 - 2	MgZn ₂
8XXX	Silicium + Fer	Si : 0,3 - 1 Fe : 0,6 - 2	-

Tableau I.1 : Principaux éléments d'alliage en fonction de la série et du domaine de composition massique

Les alliages d'aluminium peuvent être classés en deux catégories : les alliages non trempants (séries 1XXX, 3XXX, 5XXX) et les alliages trempants (séries 2XXX, 6XXX, 7XXX). Les alliages non trempants correspondent à des alliages n'ayant pas subi de durcissement structural contrairement aux alliages trempants.

Des éléments tels que le cuivre ou le zinc permettent la formation de précipités intermétalliques conduisant à un durcissement structural et augmentant ainsi considérablement les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, ces éléments d'addition génèrent aussi souvent une diminution de la tenue à la corrosion. En effet, un phénomène de corrosion galvanique est par exemple observé pour les alliages de la série 2XXX. Il est donc primordial de trouver un compromis entre les différentes propriétés recherchées.

1.1.2. Traitements thermiques

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium, de nombreux traitements existent. Les traitements thermomécaniques, entraînant un durcissement structural, sont les principaux traitements mis en œuvre.

Un traitement de durcissement structural peut se diviser en trois grandes étapes :

- La mise en solution : cette étape consiste à porter le matériau à une température suffisamment élevée pour permettre la mise en solution solide complète des constituants solubles. En théorie, on atteint une mise en solution totale du soluté et un état proche de l'équilibre thermodynamique. En pratique, lors de la mise en solution industrielle, le soluté n'est jamais totalement dissout. En effet, on

observera toujours des précipités grossiers qui se sont formés lors de la solidification du matériau.

- La trempe : cette étape consiste à refroidir rapidement le matériau dans le but de conserver « l'équilibre atomique » obtenu lors de la mise en solution. L'objectif est de garder la répartition des atomes de solutés obtenue lors de l'étape précédente. La concentration des solutés en solution solide à l'équilibre à température ambiante étant plus faible, on parle d'état de sursaturation.
- La maturation et/ou le revenu : cette dernière étape consiste à maintenir le matériau (après la trempe) à une température constante, pendant une durée définie. Si la température choisie est la température ambiante, on parle alors de maturation, sinon on va parler de revenu. C'est lors de cette étape que le durcissement structural à proprement parler se produit. En effet, c'est lors de cette évolution spontanée de la solution solide sursaturée que l'on va observer l'apparition de précipités dit durcissants. Un matériau est dit revenu au pic lorsque la durée de maintien en température a permis d'obtenir un durcissement maximal. Pour une durée de maintien inférieure ou supérieure, on parle de matériau respectivement sous-revenu et sur-revenu.

La désignation et la signification des principaux traitements thermomécaniques des alliages d'aluminium sont résumées dans le Tableau I.2. et illustrées sur la Figure I.1.

T3	Mise en solution, trempe, écrouissage, maturation
T4	Mise en solution, trempe, maturation
T6	Mise en solution, trempe, revenu
T7	Mise en solution, trempe, sur-revenu
T8	Mise en solution, trempe, écrouissage, revenu
T9	Mise en solution, trempe, revenu, écrouissage

Tableau I.2 : Désignation et descriptif des principaux traitements thermomécaniques utilisés pour les alliages à durcissement structural

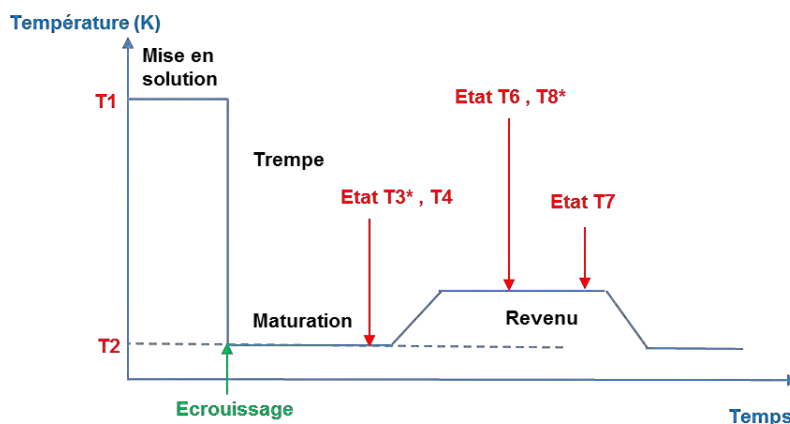


Figure I.1 : Différents traitements thermomécaniques des alliages d'aluminium.

* la maturation ou le revenu sont précédés d'une étape d'écrouissage

Il est à noter que parfois, deux chiffres supplémentaires sont ajoutés dans la désignation du traitement thermique subi par l'alliage. Ces chiffres indiquent une variante de la séquence de base. Par exemple, les traitements de relaxation sont représentés par le chiffre 5. Trois variantes de ces traitements existent, on obtient ainsi les dénominations suivantes :

- TX51 : relaxation par traction,
- TX52 : relaxation par compression,
- TX53 : relaxation par traitement thermique.

I.2. Les alliages de la série 2XXX

Dans les alliages de la série 2XXX, l'élément d'addition majoritaire est le cuivre. Cet ajout de cuivre va permettre la précipitation d'une phase dite durcissante améliorant les propriétés mécaniques générales de l'alliage tout en gardant un matériau relativement léger. Néanmoins, cette évolution de la microstructure et de la composition chimique va générer une baisse de la résistance à la corrosion. En effet, les alliages d'aluminium de la série 2XXX présentent généralement une moins bonne tenue à la corrosion que l'aluminium pur.

1.2.1. Propriétés générales

Les alliages d'aluminium de la série 2XXX à durcissement structural forment une gamme importante d'alliages se caractérisant par :

- Une résistance mécanique moyenne à l'état trempé mûri mais relativement élevée à l'état trempé revenu,
- Une bonne tenue à chaud,
- Une aptitude au soudage généralement mauvaise selon les procédés traditionnels,
- Une résistance à la corrosion relativement faible en atmosphère corrosive.

Ces alliages Aluminium-Cuivre peuvent être classés en quatre grandes familles selon leur utilisation industrielle :

- Les alliages pour structure à résistance mécanique élevée : il s'agit d'alliages dont la teneur en cuivre est de l'ordre de 4% et qui sont caractérisés par des propriétés mécaniques relativement élevées, une bonne tenue à chaud mais une soudabilité et une tenue à la corrosion faibles. On les retrouve dans des applications telles que l'armement (chars, missiles, obus) avec l'alliage 2014 par exemple, les transports (particulièrement aéronautique) avec les alliages 2024 et 2124, ou encore la construction mécanique (fabrication de poutrelles).

- Les alliages pour résistance à chaud : il s'agit d'alliages tels que l'alliage 2618 mis au point à l'origine par Rolls-Royce pour les pièces matricées de réacteurs (disques et aubes de compresseur). Il a majoritairement été utilisé dans l'avion commercial supersonique Concorde dans lequel il représentait 75% de la masse de la structure.
- Les alliages pour décolletage : ces alliages ont la particularité de donner des copeaux courts et cassants à l'usinage permettant ainsi le décolletage à grande vitesse sur tours automatiques. Ceci est dû à la présence d'éléments tels que le plomb ou le bismuth.
- Les alliages pour déformation plastique : il s'agit des alliages possédant une bonne résistance à la corrosion ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme par emboutissage et au soudage. Ces alliages tels que l'alliage 2117 (2,2-3% massique Cu et 0,2-0,5% massique Mg) sont utilisés dans des domaines tels que l'industrie automobile (carrosserie).

1.2.2. Spécificités microstructurales

Les alliages de la série 2XXX font partie des alliages dits à durcissement structural. En effet, ceux-ci vont subir un traitement thermomécanique tel que décrit précédemment dans le paragraphe I.1.1 permettant ainsi d'augmenter leurs propriétés mécaniques.

L'amélioration de ces propriétés est due à une évolution de la microstructure qui se produit lors de ce traitement de durcissement structural. Ce traitement est décomposé en trois étapes : la mise en solution, la trempe et le maintien à température contrôlée (maturation et / ou revenu).

Lors de la mise en solution, l'alliage est porté à une température supérieure à la température de solvus pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique : on a donc une mise en solution totale des atomes de soluté (cuivre).

Par la suite, la trempe va empêcher la décomposition de la solution solide. On obtient alors une solution solide sursaturée en solutés où les atomes de soluté sont placés de manière aléatoire au niveau des nœuds du réseau à faces cubiques centrées de l'aluminium. On parle alors de solution solide de substitution.

Pour finir, lors de l'étape de maturation et/ou revenu (maintien en température contrôlée), on va remarquer un durcissement important de l'alliage. En effet, c'est lors de cette étape que l'on va observer un phénomène de précipitation fine résultant de la décomposition de la solution solide sursaturée au cours du maintien isotherme. Le durcissement obtenu va dépendre de la durée et de la température de maintien.

En plus de ces précipités durcissants, d'autres classes de particules intermétalliques peuvent être observées. Celles-ci vont être distinguées par leur mode de formation. En effet, les alliages contiennent un grand nombre d'éléments d'alliages ainsi que des impuretés qui peuvent entraîner la formation de deux types de particules :

- Les dispersoïdes : ces particules se forment par précipitation à l'état solide. Une fois formées, elles ne peuvent plus être complètement dissoutes. Cependant, leur fraction volumique, leur taille ou encore leur distribution peuvent être modifiées par des traitements thermomécaniques.
- Les particules intermétalliques grossières : ces particules se forment lors de la solidification. En effet, les impuretés (telles que le fer ou le silicium) sont initialement présentes en solution liquide, et ceci dans tous les alliages commerciaux, et vont se recombinaison avec d'autres éléments pour ensuite se séparer lors de la solidification et former des particules intermétalliques grossières. Tout comme les dispersoïdes, ces particules peuvent être cassées lors des traitements thermomécaniques mais ne peuvent pas être remises en solution.

I.3. L'alliage 2024 T351

L'alliage d'aluminium 2024 T351 est un alliage dont les principaux éléments d'alliage sont le Cuivre et le Magnésium (Tableau I.3.).

	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti
% massique	base	4,46	1,44	0,60	0,13	0,06	0,03

Tableau I.3 : Composition chimique (% massique) de l'alliage 2024 étudié.

Le traitement thermique effectué dit T351 comprend trois étapes comme vu dans le paragraphe précédent (mise en solution, trempe, maturation). Celui-ci correspond à une mise en solution à 495 °C (+/- 5°C), suivie d'une trempe à l'eau, d'une déformation plastique (allongement par traction d'environ 1-2 %) et enfin d'un traitement de revenu à 25°C (maturation) de quatre jours (Figure I.2)

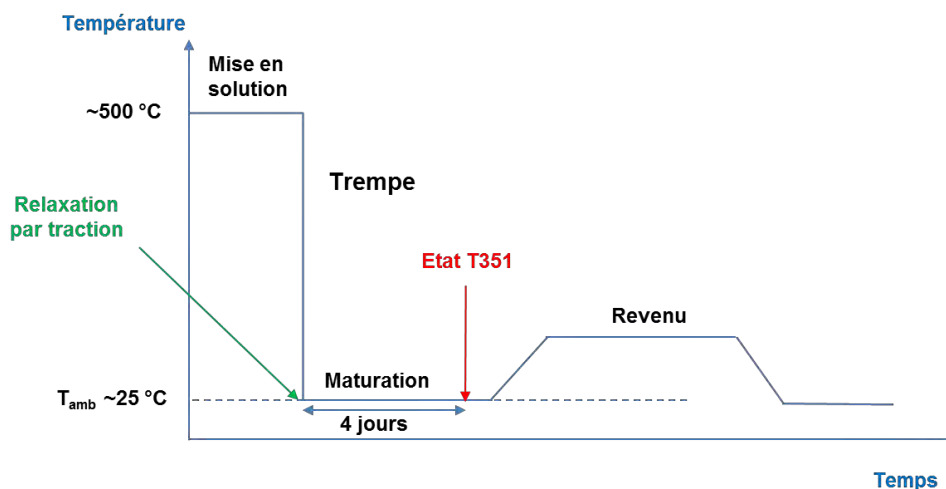


Figure I.2 : Traitement thermique T351.

La déformation plastique a pour but d'augmenter le nombre de germes de précipités durcissants et d'entraîner une relaxation des contraintes. Le traitement de maturation quant à lui sert à augmenter le durcissement de l'alliage en favorisant la décomposition de la solution solide sursaturée (Figure I.3).

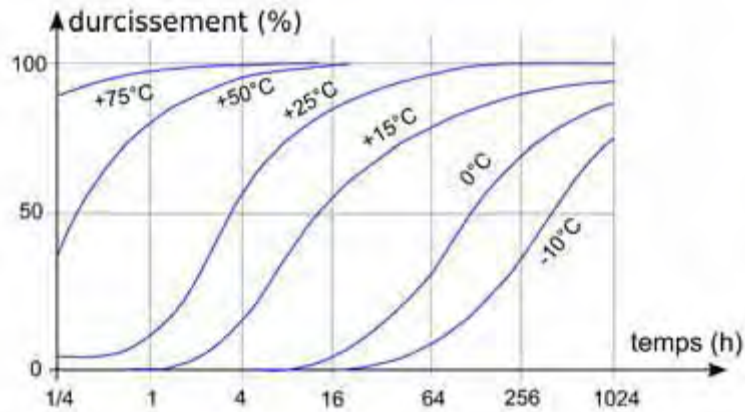
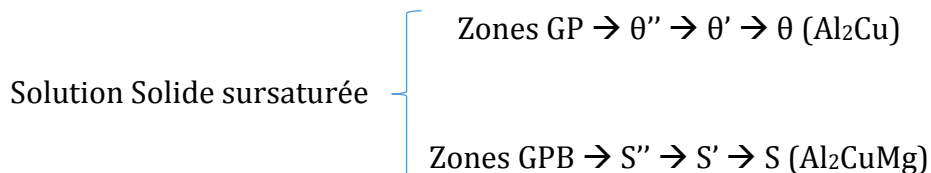


Figure I.3 : Durcissement de l'alliage Al-Cu-Mg (4% Cu) pour des températures proches de l'ambiante (maturation) (Barralis, et al., 1997).

1.3.1. Microstructure

Comme cela a déjà été expliqué précédemment, l'ajout de cuivre à l'aluminium va permettre la formation de précipités durcissants améliorant ainsi les propriétés mécaniques de ce métal. Le magnésium va également entraîner une augmentation significative des propriétés de l'alliage Al-Cu. Les éléments tels que le Silicium ou le Manganèse vont quant à eux favoriser la formation de composés quaternaires qui, par dispersion, vont améliorer les propriétés de la matrice.

Le rapport Cu/Mg présent dans l'alliage 2024 est de l'ordre de 3, ce qui est supérieur à celui correspondant à la coupe quasi-binaire Al-Al₂CuMg (Cu/Mg = 2,2). Cet excès de cuivre est à l'origine d'un phénomène de précipitation mixte (Dubost, et al., 1991) (Idrac, 2005).



La première ligne résume la séquence de précipitation de la phase θ. A partir de la solution solide sursaturée initiale (SS), des zones de Guinier-Preston (GP) vont germer sous la forme de disques plans parallèles à la matrice (plan (100) de la matrice). Leurs faces sont cohérentes avec la matrice et leur diamètre est proche de 10 nm. Ces disques ont une

épaisseur de l'ordre du nanomètre et leurs côtés sont aussi cohérents avec la matrice. Cependant, ces disques induisent une forte déformation du réseau adjacent (Figure I.4.b).

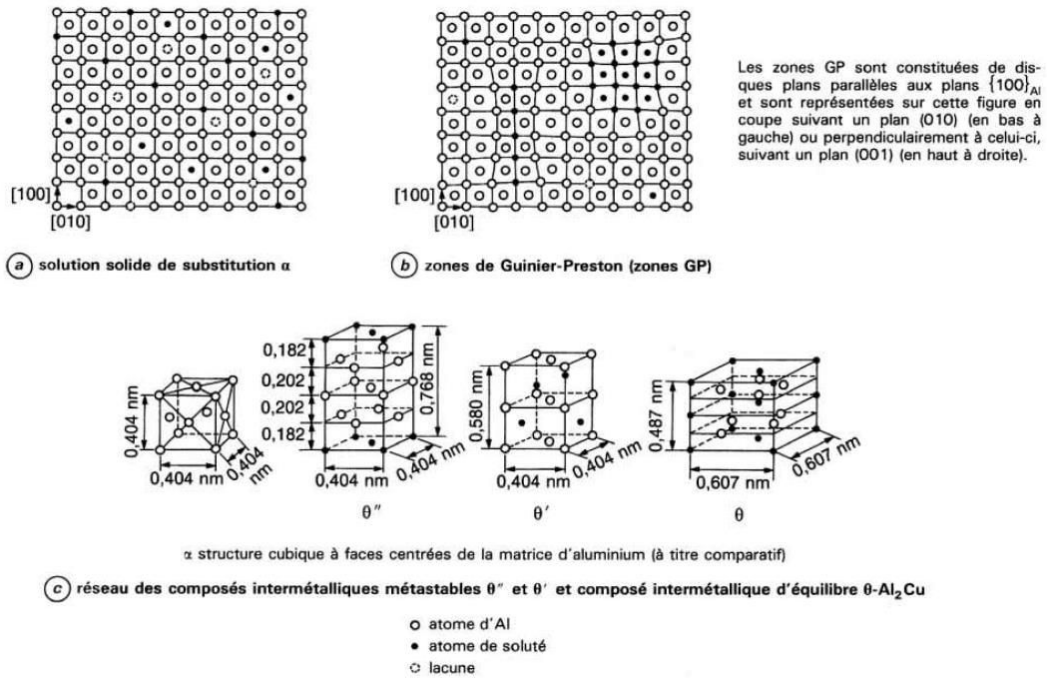


Figure I.4 : Schéma des différentes étapes de la séquence de précipitation du système Al-Cu (Dubost, et al., 1991).

La croissance de certaines zones GP va mener à la précipitation de la phase θ'' . D'autres zones GP vont se dissoudre, libérant ainsi du cuivre qui va s'incorporer par diffusion dans les précipités θ'' . Tout comme les zones GP, la phase θ'' est cohérente avec la matrice. Elle précipite également sous la forme de disques (diamètre de 100 nm et épaisseur de 10 nm) parallèles aux plans (100) de la matrice. Les faces ainsi que les côtés de ces disques sont également cohérents avec la matrice. Néanmoins, du fait d'un écart paramétrique avec la matrice plus important que pour les zones GP, les précipités θ'' sont à l'origine de contraintes élastiques de cohérence. Ensuite, la phase θ' se forme. Elle précipite également sous la forme de disques dont le diamètre est de l'ordre du micron. Elle est préférentiellement issue d'une germination hétérogène et croît sur les dislocations au détriment de la phase θ'' . Contrairement aux phases précédentes, celle-ci est semi-cohérente (Figure I.5). En effet, les faces du disque sont toujours cohérentes avec la matrice mais ses cotés ne le sont plus.

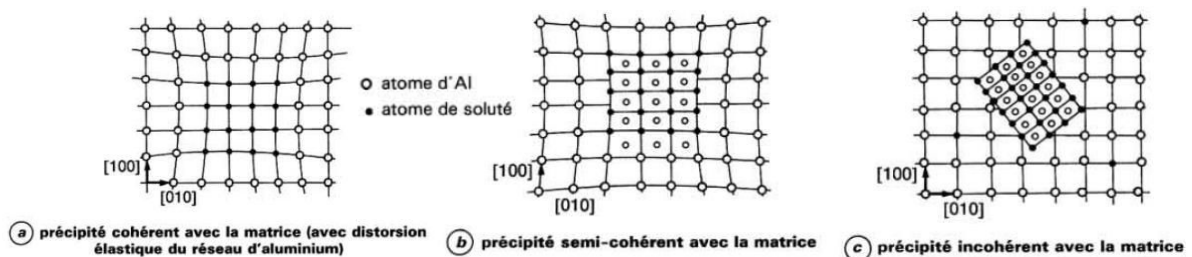


Figure I.5 : Schémas de cohérence entre précipités et matrice (Dubost, et al., 1991)

Le composé d'équilibre thermodynamique θ (Al_2Cu) est ensuite obtenu. Les précipités θ germent aux joints de grains et aux interfaces θ' – matrice par dissolution de la phase θ' . Cette phase apparaît sous forme de globules et est totalement incohérente avec la matrice. Elle précipite dans un réseau quadratique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 0,607 \text{ nm}$ et $c = 0,487 \text{ nm}$ (Dubost, et al., 1991).

L'alliage va donc tendre naturellement vers cet état d'équilibre. Néanmoins, suivant le traitement thermique appliqué, la décomposition de la solution solide obtenue est plus ou moins complexe. En effet, pour une température de revenu inférieure à 200°C , la séquence de précipitation s'arrêtera aux composés θ'' ou θ' . Pour une température plus élevée, on peut obtenir directement θ . En revanche, à température ambiante, la décomposition de la solution solide sursaturée s'arrête aux zones GP.

La deuxième séquence de précipitation observée au sein de cet alliage est due à la présence non négligeable de magnésium. Celui-ci va induire tout d'abord la formation de zones GPB (Guinier-Preston-Bagaryatsky) dénommées ainsi afin de ne pas les confondre avec les zones GP présentes spécifiquement dans les alliages Al-Cu. Ces zones correspondent à un arrangement à courte distance des atomes de cuivre et de magnésium.

La phase de transition apparaissant ensuite serait la phase S'' . Il s'agirait d'une phase cohérente avec la matrice qui apparaîtrait sous forme d'aiguilles. Cependant, l'existence de cette phase est soumise à controverse et remise en question dans plusieurs articles (Idrac, 2005) (Kovarik, et al., 2008). La phase de transition S' quant à elle précipite par germination homogène sous forme d'aiguilles parallèles aux directions $[100]$ de la matrice ou par germination hétérogène sur les dislocations. Il s'agit donc d'une phase semi-cohérente avec la matrice.

On obtient à la fin de la séquence de précipitation le composé d'équilibre S (Al_2CuMg). Cette phase est incohérente avec la matrice et précipite sous forme d'aiguilles. Néanmoins, le passage de la phase S' à la phase S est assez difficile à repérer de par la grande similarité entre les structures cristallographiques de ces deux phases (Tableau I.4).

Al-Cu	Zones GP planaires $\theta''\text{-Al}_2\text{Cu}$	$a = 0,405 \text{ nm}$; $c = 0,763 \text{ nm}$	Zones $\parallel (100)_{\text{Al}}$ Plaquettes : $(001)_{\theta''} \parallel (001)_{\text{Al}}$; $[100]_{\theta''} \parallel [100]_{\text{Al}}$	quadratique
	$\theta'\text{-Al}_2\text{Cu}$	$a = 0,572 \text{ nm}$; $c = 0,581 \text{ nm}$	Plaquettes : $(001)_{\theta'} \parallel (001)_{\text{Al}}$; $[100]_{\theta'} \parallel [110]_{\text{Al}}$	quadratique
	$\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$	$a = 0,607 \text{ nm}$; $c = 0,487 \text{ nm}$		quadratique
Al-Cu-Mg (Cu/Mg \approx 2,2)	Zones GP ou GPB $S'\text{-Al}_2\text{CuMg}$	$a = 0,404 \text{ nm}$; $b = 0,924 \text{ nm}$ $c = 0,720 \text{ nm}$	Aiguilles parallèles à $[001]_{\text{Al}}$: $[100]_{S'} \parallel [100]_{\text{Al}}$; $[010]_{S'} \parallel [012]_{\text{Al}}$ $[001]_{S'} \parallel [021]_{\text{Al}}$	orthorhombique
	$S\text{-Al}_2\text{CuMg}$	$a = 0,400 \text{ nm}$; $b = 0,923 \text{ nm}$ $c = 0,714 \text{ nm}$	Aiguilles parallèles à $[001]_{\text{Al}}$: $[100]_S \parallel [100]_{\text{Al}}$; $[010]_S \parallel [012]_{\text{Al}}$ $[001]_S \parallel [021]_{\text{Al}}$	orthorhombique

Tableau I.4 : Caractéristiques morphologiques, cristallographiques et structurales de la précipitation dans les alliages d'aluminium Al-Cu et Al-Cu-Mg (Dubost, et al., 1991) .

Il est important de garder à l'esprit que tous ces processus de précipitation ne sont que théoriques et ne s'appliquent, en toute rigueur, qu'aux alliages binaires ou ternaires. Dans le cadre de l'alliage industriel étudié ici, des éléments sont ajoutés entraînant ainsi la formation d'autres particules. De plus, la présence d'impuretés va également entraîner la précipitation d'intermétalliques. On peut en distinguer deux grandes catégories déjà citées précédemment :

- Les dispersoïdes : il s'agit de particules de 0,02 à 0,05 μm de longueur se formant à l'état solide et constituées en général d'éléments ajoutés tels que le chrome ou le manganèse. Les dispersoïdes ont pour fonction d'éviter une recristallisation des produits travaillés à chaud. Une fois formés, on ne peut plus les dissoudre complètement. Néanmoins, on peut toujours modifier leur fraction volumique, leur taille ou encore leur répartition au sein du matériau par le biais de traitements thermomécaniques.
- Les particules intermétalliques grossières : il s'agit de précipités qui se forment lors de l'étape de solidification du matériau et résultent de la combinaison entre différentes impuretés et l'aluminium tels que $(\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe})$ ou encore $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}_6$. Comme les dispersoïdes, on ne peut pas les dissoudre intégralement. Leur taille peut atteindre jusqu'à 30 μm et leur effet est néfaste en particulier pour la ténacité et la résistance à la corrosion du matériau. En effet, se brisant plus facilement lors de traitements mécaniques, ces particules offrent ainsi des chemins privilégiés de propagation de fissures dans le matériau. De plus, elles sont souvent à l'origine de phénomènes de corrosion localisée.

Ainsi, il est important de souligner que, de par la présence de ces nombreux composés intermétalliques, la microstructure de l'alliage 2024 est extrêmement complexe. La bibliographie est riche à ce sujet mais, selon les études, la nature, la forme et la composition de ces intermétalliques vont varier de manière considérable (Buchheit, et al., 1997) (Starke, Jr, et al., 1996).

Parmi ces études, on peut souligner celle de Buchheit et ses collaborateurs, pour lesquels aucune phase θ n'est observée dans l'alliage 2024 à l'état T3. Toutefois, ces auteurs mentionnent que la phase θ peut se former pendant la solidification ou pendant les traitements thermiques pour des alliages dont la composition est similaire à celle de l'alliage 2024. Néanmoins, le rapport (en terme de proportions) entre les phases θ et S dans les alliages Al-Cu-Mg serait lié au rapport de concentration Cu:Mg ; ce rapport serait très faible lorsque le ratio Cu:Mg est entre 4:1 et 1,5:1. Or, comme l'alliage 2024 possède un ratio entre 4:1 et 2:1, ceci justifierait l'absence de particules θ (Buchheit, et al., 1997). Des études plus anciennes tendent à valider ces observations en allant même jusqu'à ne pas mentionner de séquence de précipitation mixte mais seulement celle menant à la formation de particules Al_2CuMg (Gao, et al., 2007) (Wang, et al., 2007). D'autres études plus récentes ont permis, notamment par l'utilisation de nouvelles techniques plus performantes, de caractériser de manière plus exhaustive la microstructure de cet alliage à l'état T3 (Boag, et al., 2011)(Boag, et al., 2009) (Hugues, et al., 2010) (Hugues, et al.,

2010). Par exemple, une analyse de composition effectuée sur plus de 18 000 particules a révélé l'existence de près de 82 000 domaines de composition. Sept types de précipités ont été identifiés: $Al_{20}(Cu,Mn,Fe)_5Si:Al_8Fe_2Si$, $Al_{10}(Cu,Mg)$, $(Al,Cu)_{93}(Mn,Fe)_5(Si,Mg)_2$, $Al_2CuMg-(S)$, $Al_2Cu (\theta)$, Al_7Cu_2Fe , $Al_3(Cu,Fe,Mn)$. Autour de ces précipités, la matrice présente généralement un appauvrissement relatif en éléments solutés. Il a également été observé que les variations les plus significatives en terme de microstructure concernent les particules contenant du cuivre et du magnésium pour lesquelles des teneurs très variables en Cu et Mg peuvent être mesurées d'une particule à l'autre ainsi que d'un alliage à l'autre. Ces différences pourraient être dues à des durées de traitement d'homogénéisation différentes (Hugues, et al., 2010). D'autres hétérogénéités de composition peuvent aussi exister au sein même d'une même particule (Campestrini, et al., 2000).

Du point de vue de la corrosion, les particules intermétalliques peuvent être classées en deux groupes :

- Al-Cu-Mg : ces particules vont jouer le rôle de sites anodiques (Figure I.6) dans la première étape des mécanismes de corrosion,
- Al-Cu-Mn-Fe : ces particules peuvent être assimilées à des sites cathodiques (Idrac, 2005).

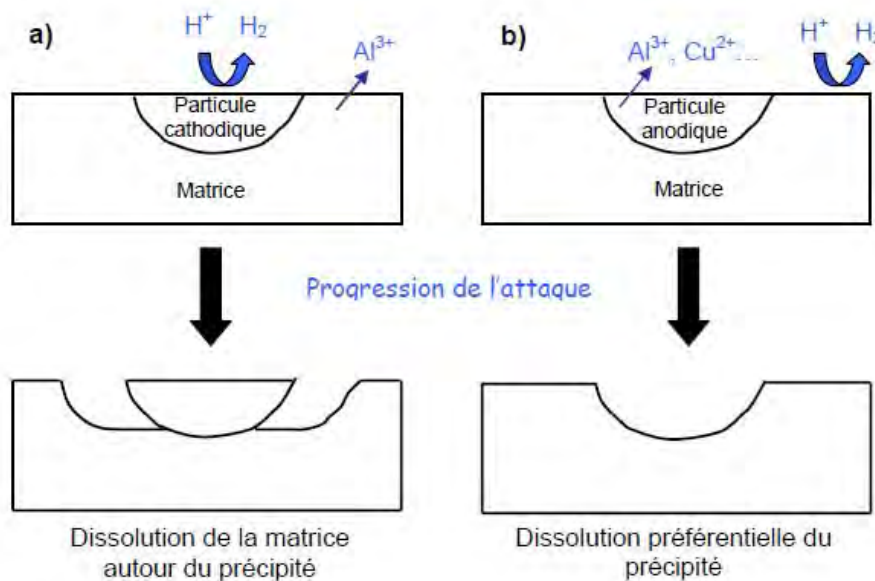


Figure I.6 : Interaction particule/matrice pour une particule a) cathodique et b) anodique (Pernot-Gehin, 2007)

Ces différentes particules sont observées à la fois à l'intérieur des grains (précipitation intragranulaire) et aux joints de grains (précipitation intergranulaire). La formation des précipités basée sur des processus de diffusion, s'accompagne d'un appauvrissement en cuivre de la matrice adjacente. La formation d'une bande de part et d'autre des joints de

grains dépourvue de précipités durcissants et appelée PFZ (Precipitate Free Zone) est alors observée lors d'évolutions microstructurales ultérieures.

Cette PFZ peut aussi présenter un comportement électrochimique particulier. Cet aspect sera abordé ultérieurement dans la partie corrosion (III) de cette étude.

1.3.2. Propriétés spécifiques : tenue mécanique

L'alliage d'aluminium 2024 T351 est particulièrement connu pour ses propriétés mécaniques. En effet, outre sa « légèreté » caractéristique des alliages d'aluminium, l'alliage 2024 est utilisé dans le domaine aéronautique pour sa bonne ténacité et ses propriétés mécaniques comparables à celles des aciers standards. Tout ceci est dû à l'addition des atomes de cuivre en solution avec la formation des précipités durcissants qui freinent le déplacement des dislocations au sein du matériau lors d'un chargement mécanique.

Les principales propriétés mécaniques de l'alliage 2024 T351 sont résumées dans le Tableau I.5 :

Alliage	Rm (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	A (%)	Dureté (HV30)
2024 T351	470	325	20	140

Tableau I.5 : Propriétés mécaniques de l'alliage 2024 à l'état T351

De par la présence de nombreux intermétalliques au sein de cet alliage, celui-ci possède un mode de rupture de type ductile. En effet, la présence de ces précipités va conduire à la formation de cavités et à la présence de cupules typiques d'une rupture de type ductile (Kobayashi, 2000).

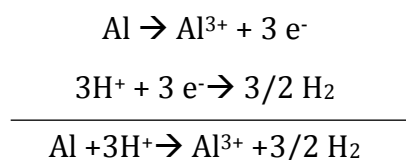
II. Corrosion de l'alliage 2024 T351

L'ajout de cuivre dans l'alliage 2024 T351 va augmenter les propriétés mécaniques de celui-ci comme nous l'avons vu précédemment. Néanmoins, cet ajout va également entraîner une diminution de la résistance à la corrosion de l'alliage et être à l'origine des mécanismes de corrosion propres à ce matériau (corrosion intergranulaire) par rapport à l'aluminium pur.

II.1. Comportement en corrosion des alliages d'aluminium

II.1.1. Mécanismes de base

Dans la nature, l'aluminium se trouve majoritairement sous la forme d'oxyde (bauxite) d'où l'on extrait l'aluminium sous forme de métal par une électrolyse ignée (sels fondus) : $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$. La production d'aluminium à partir de bauxite par une électrolyse ignée nécessite beaucoup d'énergie (~13000 kWh/t). Ceci s'explique par la grande stabilité de l'oxyde ou la grande oxydabilité de l'aluminium. Comme la tendance naturelle du métal est de retourner à son état stable d'oxyde, on observe un phénomène de corrosion. Cette réaction de corrosion de l'aluminium peut s'écrire comme la somme d'une demi-réaction électrochimique d'oxydation et d'une demi-réaction électrochimique de réduction :



Ou bien



L'aluminium possède un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'il peut être corrodé à la fois en milieu acide et en milieu basique comme le montre le diagramme de Pourbaix (Figure II.1).

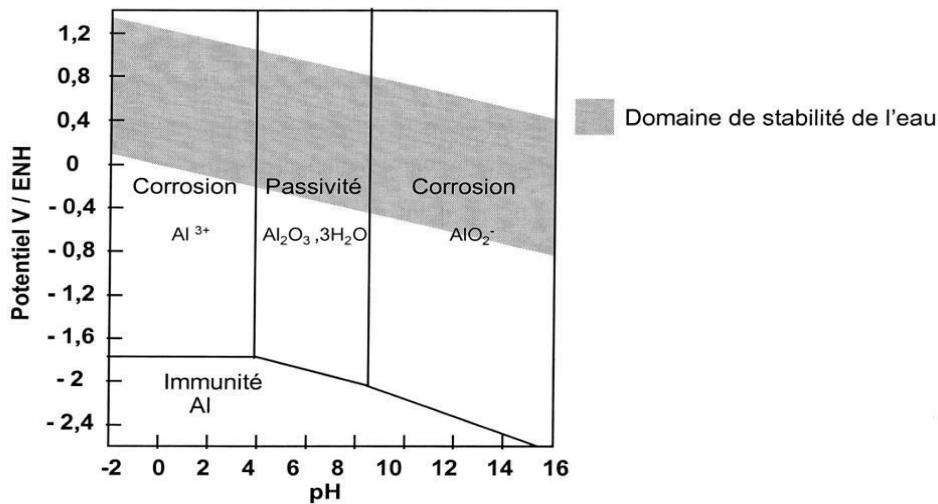


Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'aluminium dans l'eau à 25°C (Pourbaix, 1963)

Ce diagramme présente les domaines de stabilité de l'aluminium et de l'eau. Ceux-ci étant disjoints et très éloignés, on peut en conclure que l'aluminium est un métal très peu noble. De plus, ce diagramme indique que l'aluminium présente un domaine de passivité le préservant de la corrosion entre pH 4 et 9.

En effet, pour des pH < 4, l'aluminium s'oxyde pour former l'ion Al^{3+} . Dans le cas des pH alcalins (pH > 9), l'aluminium s'oxyde au contact de l'eau pour former l'ion aluminat $Al(OH)_4^-$ ou AlO_2^- et de l'hydrogène. Ces deux domaines sont des domaines de corrosion de l'aluminium. Cependant, pour un domaine de pH compris entre 4 et 9, l'aluminium en milieu aqueux se recouvre d'un film d'oxyde. Dans le cas d'une exposition à l'air libre, l'aluminium pur va se recouvrir d'un film passif d'alumine Al_2O_3 amorphe d'une épaisseur d'environ 10 nm. La formation d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ sera plutôt observée dans un milieu aqueux (Figure II.2).

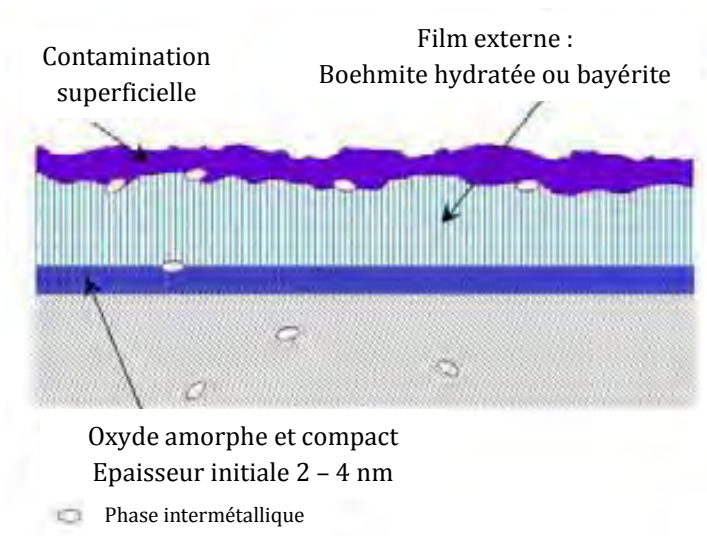


Figure II.2 : Couches et phénomènes d'adsorption du film d'oxyde (Vargel, 2004)

Ce film est très peu stable et ne confère à l'aluminium qu'une faible protection vis-à-vis de la corrosion. Cependant, ce composé peut être transformé par vieillissement. En effet, celui-ci peut se transformer en boehmite $AlOOH, xH_2O$, puis en bayérite $Al(OH)_3$ (ou noté $Al_2O_3,3H_2O$) et enfin en hydrargilite également trihydratée (structure monoclinique) (Pernot-Gehin, 2007). Ainsi, grâce à ce phénomène de vieillissement, les films de passivité développés sont de plus en plus stables et de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques. Des propriétés intéressantes contre la corrosion sont ainsi obtenues.

Dans le cas d'alliages d'aluminium, la présence d'impuretés comme d'éléments d'addition en solution solide et sous la forme d'intermétalliques va modifier la nature de ce film d'oxyde. En effet, les éléments les plus nobles comme le cuivre vont s'accumuler à l'interface métal / oxyde au cours de l'oxydation et ne passeront dans l'oxyde qu'à partir d'un certain seuil, variable selon l'élément considéré (Reboul, et al., 2005)(Paez, et al., 1996).

La présence de ces impuretés, ou de ces intermétalliques, va également générer des hétérogénéités de surface qui vont permettre l'adsorption localisée des ions Cl^- à la surface du film (Szlarska-Smialowska, 1999). La présence de ces particules à la surface du matériau peut également conduire à la formation de défauts (dus à la différence de ductilité entre la matrice et les particules) dans le film passif lors des étapes de mise en forme pouvant ainsi faciliter la rupture de ce dernier (Vargel, 2004).

II.1.2. Différentes formes de corrosion

Il est possible de distinguer deux grands types de corrosion :

- La corrosion généralisée : il s'agit de la forme la plus classique de corrosion mais pas nécessairement de la forme la plus importante d'un point de vue de la sécurité des biens et des personnes ou sur le plan économique. Elle est définie par l'occurrence, de manière simultanée et uniformément répartie sur toute la surface du matériau, des réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. Elle se caractérise par une perte de matière dans le cas de produits de corrosion solubles ou un dépôt uniforme à la surface du matériau dans le cas contraire.
- La corrosion localisée : Elle est définie comme un phénomène altérant des sites localisés d'un métal exposé à un environnement agressif. Il existe différentes formes de corrosion localisée. Celles-ci sont dues à une ou plusieurs hétérogénéités du milieu, du matériau, de l'interface milieu/matériau voire de l'état de contrainte. Dans tous les cas, la corrosion localisée découlera toujours d'un couplage galvanique entre des zones présentant des comportements électrochimiques différents du fait justement de ces hétérogénéités. Ce couplage entraînera une propagation de la corrosion d'autant plus rapide que la zone cathodique est large et la zone anodique restreinte.

Les processus de corrosion généralisée ne seront pas abordés dans ce rapport. En effet, les revêtements des structures des avions permettent d'éviter ce type de corrosion. De plus, l'alliage 2024, de par la présence de phases de compositions chimiques différentes (intermétalliques, impuretés) va surtout être sensible à différentes formes de corrosion localisée.

Les diverses formes de corrosion localisée existantes sont les suivantes :

- La corrosion galvanique : ce phénomène se produit lorsque deux métaux de potentiels électrochimiques différents sont en contact à la fois électrique (courant électrique) et électrolytique (courant ionique). Cette corrosion provoque la dissolution du métal le moins noble des deux par polarisation anodique de celui-ci. Cette forme de corrosion concerne de nombreux alliages contenant des phases intermétalliques dont le potentiel chimique est différent de celui de la matrice. On considère alors ce phénomène comme un micro-couplage galvanique.
- La corrosion filiforme : ce phénomène s'initie au niveau des défauts d'un revêtement (peinture par exemple) puis se propage à l'interface métal/revêtement en formant de fins filaments.
- La corrosion cavernueuse : cette forme de corrosion se développe dans des interstices, des zones ou des recoins où le matériau se retrouve en contact localement avec un milieu corrosif confiné. Des piles à aération différentielle vont alors se former entre le milieu confiné et le milieu extérieur (intérieur et extérieur de la caverne). Les alliages d'aluminium sans cuivre y sont généralement peu sensibles.
- La corrosion intergranulaire : cette forme de corrosion se propage dans le métal en consommant les joints de grains ou les zones associées (proches) des joints de grains. Elle peut être due soit à la structure atomique et à la composition chimique du joint de grains en l'absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation), soit à la présence aux joints de grains de précipités (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase). Les alliages de la série 2XXX sont plus particulièrement sensibles à ce type de corrosion qui sera détaillée dans le paragraphe III.2.
- La corrosion exfoliante ou feuilletante : il s'agit d'une forme de corrosion intergranulaire qui ne se propage que suivant les plans parallèles à la direction longue des grains (plans parallèles à la direction de sollicitations mécaniques lors d'un traitement thermomécanique). Entre ces plans, de très fins feuillet de métal subsistant vont être repoussés par le gonflement des produits de corrosion et vont ainsi s'écarter de la surface du métal comme les feuilles d'un livre.
- La corrosion sous-contrainte : ce phénomène résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif, sachant que ces deux facteurs pris séparément n'auraient pas été susceptibles d'endommager la structure du matériau. La corrosion intergranulaire sous - contrainte sera vue plus en détail dans le paragraphe III.3.

- La corrosion par piqûres : pour des milieux naturels, tels que l'eau de mer, dont le pH est proche de la neutralité, l'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres (Figure II.3). Cette corrosion commence par une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl^- sont adsorbés dans le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. Une fois le film d'oxyde rompu, une oxydation rapide de l'aluminium a lieu. Les piqûres initiées peuvent se propager par une succession de réactions d'oxydation et de réduction. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique attirant les ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Ces ions vont conduire à la formation de chlorures d'aluminium AlCl_4^- . L'hydrolyse de ces ions provoquera une acidification en fond de piqûre jusqu'à des valeurs de pH inférieures à 3 causant ainsi l'auto-propagation de la piqûre. De plus, en diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions Al^{3+} vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin, du fait de la réduction de l'oxygène en surface, et vont précipiter sous forme d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cet hydroxyde est poussé vers l'ouverture de la piqûre par les microbulles d'hydrogène produites lors de la réaction de réduction des ions H^+ en fonde de piqûres. L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres sont les trois paramètres principaux caractérisant la corrosion par piqûres.

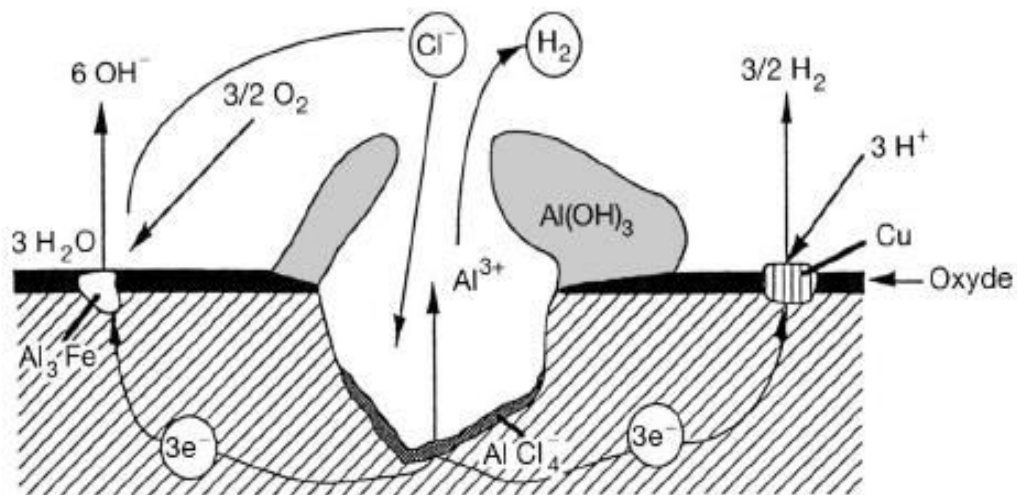


Figure II.3 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium (Vargel , 2004).

Cette forme de corrosion est extrêmement localisée mais peut progresser très rapidement en profondeur. C'est notamment pour cette raison que ce mode de corrosion est l'un des plus critiques car l'endommagement perçu à la surface n'est pas représentatif de l'endommagement réel. Dans l'alliage 2024, la corrosion par piqûres est étroitement liée

à la présence de particules intermétalliques grossières (Blanc, et al., 1998) (Szlarska-Smialowska, 1999) (Hugues, et al., 2010).

II.2. Corrosion intergranulaire

L'alliage d'aluminium 2024 T351, de par sa microstructure en lien avec les traitements thermomécaniques subis, va être sensible à la corrosion localisée, plus précisément à la corrosion par piqûres (mécanisme détaillé ci-dessus), à la corrosion intergranulaire ainsi qu'à la corrosion intergranulaire sous contrainte. Ces deux dernières formes de corrosion vont être décrites de manière plus approfondie dans les deux paragraphes suivants.

II.2.1. Mécanismes

La corrosion intergranulaire ou CI est une corrosion « sévère » entraînant la décohésion locale du matériau. Celle-ci consiste en une attaque sélective des joints de grains. Bien que l'on puisse observer ce phénomène en l'absence de précipitation intergranulaire, la présence d'une seconde phase aux joints de grains reste un facteur fragilisant, facilitant ce type d'endommagement. L'attaque préférentielle des joints de grains est liée à l'existence d'un couplage galvanique entre ces derniers, la zone adjacente (PFZ) et l'intérieur du grain.

Dans la littérature, de nombreux ouvrages expliquent les mécanismes de corrosion et plus particulièrement celui de corrosion intergranulaire sur l'alliage d'aluminium 2024. De manière générale, il est admis que, pour cet alliage, les phénomènes de corrosion intergranulaire sont dus à la présence de précipités intergranulaires riches en cuivre ainsi que d'une zone appauvrie en cet élément (PFZ) (cf. paragraphe I).

Comme nous l'avons vu précédemment, ces précipités peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur comportement électrochimique : les précipités de type cathodique (Al_2Cu) et ceux dont le comportement est de type anodique (Al-Cu-Mg). Ces derniers vont dans un premier temps jouer un rôle anodique vis-à-vis de la matrice. Ceci va entraîner une dissolution préférentielle des éléments Al et Mg contenus dans ces précipités aboutissant à un enrichissement en Cu relatif de ceux-ci. Ces précipités vont alors changer de comportement et jouer un rôle cathodique vis-à-vis de de la PFZ (Figure II.4).

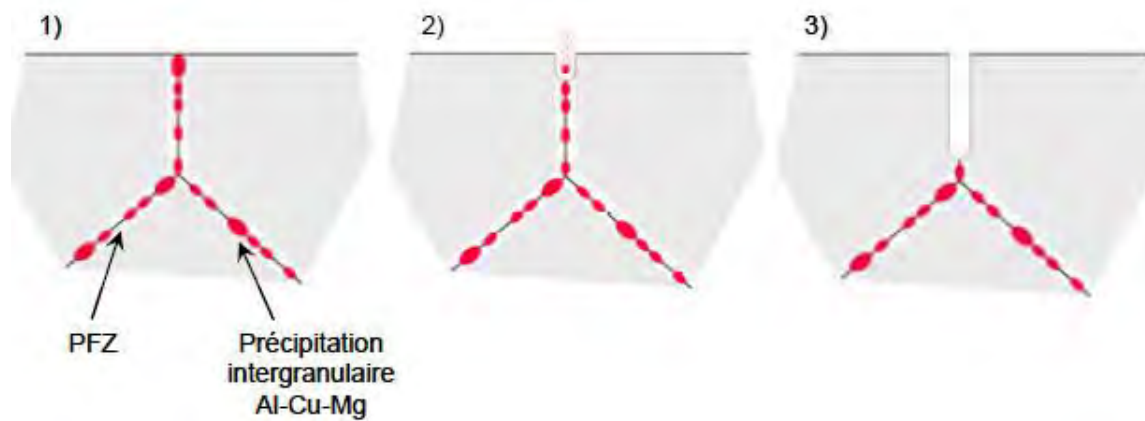


Figure II.4 : Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 (Augustin , 2008)

La PFZ va ensuite se dissoudre du fait du double couplage galvanique : PFZ/précipités et PFZ/matrice. La corrosion va ainsi se propager en suivant un chemin préférentiel le long des joints de grains (Guillaumin, et al., 1998) (Galvele, et al., 1970) (Zhang, et al., 2002).

D'après la littérature (Guillaumin, et al., 1998)(Zhang, et al., 2003), il semblerait que, dans le cas de l'alliage d'aluminium 2024 T351, les phénomènes de corrosion par piqûres et de corrosion intergranulaire soient indépendants. En effet, la corrosion intergranulaire ne s'initierait pas à partir d'une piqûre. Néanmoins, comme la corrosion par piqûres s'initie généralement pour des potentiels plus faibles que la corrosion intergranulaire, on trouvera des piqûres lorsque l'on observera de la corrosion intergranulaire.

II.2.2. Paramètres influençant la corrosion intergranulaire

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme paramètres du premier ordre influençant la morphologie, l'amorçage ou la propagation de la corrosion intergranulaire. Parmi ces paramètres, on retrouve l'environnement extérieur (composition chimique et nature du milieu, humidité, température, pH, etc.) ainsi que les propriétés intrinsèques du matériau telles que sa macrostructure, microstructure, précipitation aux joints de grains, etc. L'environnement extérieur c'est-à-dire la nature des différentes espèces chimiques présentes dans le milieu fera l'objet d'une première discussion. Nous parlerons ensuite de l'état métallurgique du matériau.

La corrosion intergranulaire est influencée par la composition de la solution agressive dans laquelle le matériau est immergé. Il a été admis depuis de nombreuses années que les anions les plus agressifs étaient les ions chlorures. En effet, de par leur petite taille ainsi que leur grande mobilité, les ions chlorures sont les ions ayant le plus grand pouvoir de pénétration du film d'oxyde naturel formé sur l'aluminium (Vargel, 1999).

Dans la littérature, les études réalisées ont montré que l'augmentation de la teneur en ions chlorures du milieu d'étude induit une augmentation de la densité de piqûres ainsi qu'une diminution du potentiel de corrosion du matériau (Galvele, et al., 1970). Ces résultats traduisent bien une augmentation de l'agressivité du milieu avec une l'augmentation de la teneur en ions chlorures.

Comme les ions sulfates sont extrêmement répandus dans les milieux industriels et marins, leur influence sur les mécanismes de corrosion intergranulaire a également été étudiée (de la Fuente, et al., 2007).

A l'opposé des ions chlorures, les ions sulfates sont plus volumineux et moins mobiles. Ils pénétreront donc moins facilement dans le film d'oxyde. Seuls, ils sont considérés comme des inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium pur mais, en présence d'ions chlorures, ils vont certes entraver l'amorçage de piqûres et retarder l'incorporation des ions Cl⁻ mais également accélérer la dissolution du métal frais en formant des tunnels en fond de piqûres déjà existantes (Lee, et al., 2000) (Kolics, et al., 1998). Pour la corrosion intergranulaire, l'addition d'ions sulfates au milieu chloruré entraînerait une diminution de la densité de défauts de corrosion (Zhang, et al., 2002).

Une étude spécifiquement basée sur l'influence de la concentration en ions chlorures et sulfates sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 T351 a été réalisée par Augustin (Augustin, 2008). Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés ainsi.

Pour une durée d'immersion fixée, une augmentation de la concentration en ions chlorures va entraîner un affinement, un allongement et une diminution de la densité des défauts de corrosion intergranulaire. A contrario, à concentration en ions chlorures fixée, une augmentation de la durée d'immersion conduit à une augmentation de la densité et de la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire pour des temps d'immersion inférieurs à 1000h. Au-delà de 1000h d'exposition, l'endommagement et la morphologie des défauts sont radicalement modifiés. On observe de grosses cavités dont la forme, la taille ainsi que la répartition sont aléatoires.

Dans sa thèse, Augustin a également observé que l'ajout d'ions sulfates n'a pas d'influence significative sur la corrosion intergranulaire lorsque ces ions sont présents en faible concentration. En revanche, à partir d'une concentration critique, les ions sulfates vont induire une localisation de l'attaque. Seuls certains sites restreints vont être attaqués entraînant donc une augmentation significative de la profondeur des défauts. Ceci peut s'expliquer par le caractère protecteur des ions sulfates vis-à-vis de la matrice. En effet, une forte concentration en ions sulfates se traduit par un film passif plus résistant et donc un nombre de sites corrodés réduit.

L'effet de l'ajout d'ions nitrates a également été étudié par d'autres auteurs. En effet, l'addition de ces ions sous potentiel imposé diminue la cinétique de propagation des défauts de corrosion (Zhang, et al., 2002). Les ions dichromates (Na₂Cr₂O₇), même à faible concentration, sont également des inhibiteurs de corrosion. Les ions persulfates ou

peroxydes vont, quant à eux, augmenter la vitesse de propagation de la corrosion intergranulaire.

Outre la composition chimique du milieu agressif, les propriétés intrinsèques du matériau vont également impacter les phénomènes de corrosion intergranulaire. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la corrosion intergranulaire dans l'alliage 2024 est fortement liée à la microstructure particulière de cet alliage : joints de grains décorés de précipités et bordés de zones plus ou moins enrichies en cuivre (PFZ). Cet effet de la microstructure peut être modifié lors du vieillissement du matériau ou en changeant certains paramètres du traitement thermomécanique imposé à l'alliage. En effet, une vitesse de trempe élevée ferait chuter le nombre de précipités et tendrait donc à diminuer la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage. A contrario, une augmentation du temps d'attente entre la mise en solution et la trempe faciliterait la précipitation intergranulaire.

Dans la littérature, une diminution de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 est observée suivant le traitement thermique appliqué. Effectivement, le revenu T6, en favorisant la précipitation du cuivre dans les grains, va permettre l'appauvrissement en cuivre de la solution solide et le grossissement des précipités intra et intergranulaires. Ceci va entraîner une diminution du potentiel de corrosion du matériau (Guillaumin, et al., 1998) (Zhang, et al., 2002). Ainsi, cette précipitation du cuivre à l'intérieur des grains va permettre de diminuer la différence de potentiel électrochimique entre le grain et le joint de grains (PFZ) comme le montre la Figure II.5.

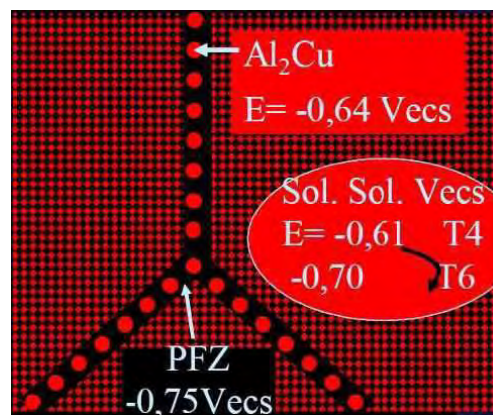


Figure II.5 : Schéma d'un joint de grains et évolution des potentiels de corrosion des différentes zones en fonction du traitement thermique (Reboul, 2008)

Les différences de potentiel étant plus limitées, la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage est diminuée (Reboul, 2008). Dans le cas de vieillissements plus longs, la diffusion des atomes de cuivre au sein des précipités est encore plus avancée. Les grains ainsi que les joints de grains deviennent des zones plus réactives, entraînant ainsi la dégradation de ces deux régions. Néanmoins, cette corrosion étant plus généralisée, de par l'augmentation du nombre de précipités, elle est moins importante. Ainsi, un

vieillessement ou un traitement de sur-revenu peut diminuer la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 (Zhang, et al., 2002) (Menan, et al., 2009).

La morphologie des grains est également un paramètre important pour les phénomènes de corrosion intergranulaire. En effet, il a été observé que plus le rapport longueur / largeur des grains est élevé et plus la corrosion pénètre profondément dans le matériau (Robertson, 1999) (Zhang, et al., 2003). A contrario, pour une microstructure composée de petits grains équiaxes, la cinétique de propagation des défauts de corrosion intergranulaire est ralentie. Le taux de laminage influence donc la corrosion intergranulaire. De même, la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'une tôle laminée dépend de la direction considérée. En effet, Zhang et Frankel ont montré que la propagation est plus rapide dans la direction de laminage (L) (Figure II.6).

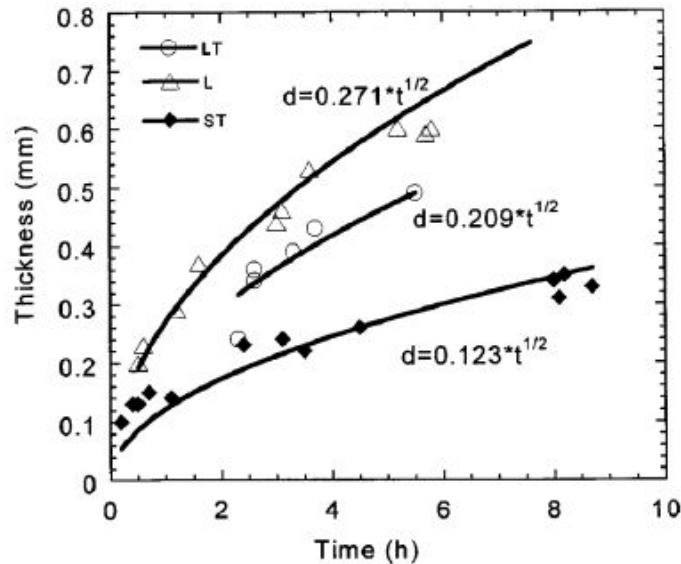


Figure II.6 : Profondeur de pénétration de la corrosion pour différentes orientations d'une plaque de 2024-T3 selon les trois directions principales. Milieu NaCl 1M, échantillons polarisés à -580 mV/ ECS (Zhang, et al., 2002)

En revanche, bien que la morphologie des grains influence les cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire, celle-ci n'influencerait pas le potentiel de corrosion (Zhang, et al., 2000) (Zhang, et al., 2002).

II.3. Corrosion intergranulaire sous-contrainte

L'étude en service des pièces en alliage d'aluminium (7079 T6, 7075 T6 et 2024 T3) a révélé que plus de 90 % des cas de rupture en service étaient dus à un phénomène de corrosion sous contrainte. En effet, l'introduction d'une sollicitation mécanique va conduire à un nouveau processus de corrosion : la corrosion sous contrainte (CSC).

II.3.1. Mécanismes

La corrosion sous contrainte est le résultat d'une synergie entre un milieu agressif et une sollicitation mécanique (contraintes de tension, internes ou appliquées). La description de cette sollicitation mécanique est primordiale et repose sur de nombreux paramètres tels que :

- La nature de la contrainte : monotone, cyclique, sa direction, effort ou déplacement constant,
- La valeur de cette contrainte : valeur moyenne, extrema (si variation de la contrainte),
- La direction par rapport à l'orientation de la microstructure
- L'origine : interne, externe, due aux produits de corrosion ou à un cyclage thermique.

L'étape d'amorçage de la CSC correspond au développement de microfissures. Dans le cas des alliages d'aluminium de la série 2XXX, la présence de précipités intermétalliques intergranulaires va offrir des chemins de propagation privilégiés pour une fissure et ainsi faciliter une rupture intergranulaire. On parle en général de corrosion intergranulaire sous contrainte (CISC). A l'heure actuelle, deux grandes théories coexistent pour expliquer les phénomènes de propagation de la corrosion intergranulaire sous contrainte :

- propagation électrochimique,
- fragilisation par hydrogène.

Le premier cas consiste en un processus électrochimique incluant la rupture du film d'oxyde ou le passage de la corrosion par piqûres à la corrosion sous contrainte via le développement de produits de corrosion. Il existe deux modèles : celui de Ford et celui de Dix. Ces deux modèles sont basés sur la dissolution anodique et la contrainte appliquée ne joue qu'un rôle de catalyseur de l'endommagement observé.

Le modèle de Ford ou « slip dissolution model » se base sur l'action combinée de la dissolution et de la plasticité. La localisation de la déformation plastique va entraîner une rupture du film passif en fond de fissure par l'émergence de bandes de glissement. La surface du métal ainsi mise à nu va soit se dissoudre soit se repassiver.

Le modèle de Dix quant à lui suppose la présence de chemins anodiques préférentiels. La contrainte ne ferait qu'exacerber la dissolution électrochimique le long de chemins préférentiels favorisant ainsi la propagation de la fissure.

Dans tous les cas, le phénomène électrochimique est le facteur principal expliquant la propagation de la corrosion, la contrainte ne faisant que favoriser et catalyser la propagation de l'endommagement.

Ces deux modèles sont soutenus par de nombreux résultats expérimentaux. Parmi ceux-ci, on retiendra tout particulièrement l'étude consacrée aux mécanismes de rupture en

corrosion sous contrainte des alliages d'aluminium de Bayoumi (Bayoumi, 1996). En effet, dans cette étude, l'auteur propose un mécanisme de CSC basé sur le modèle de Dix pour l'alliage 2024 (Figure II.7).

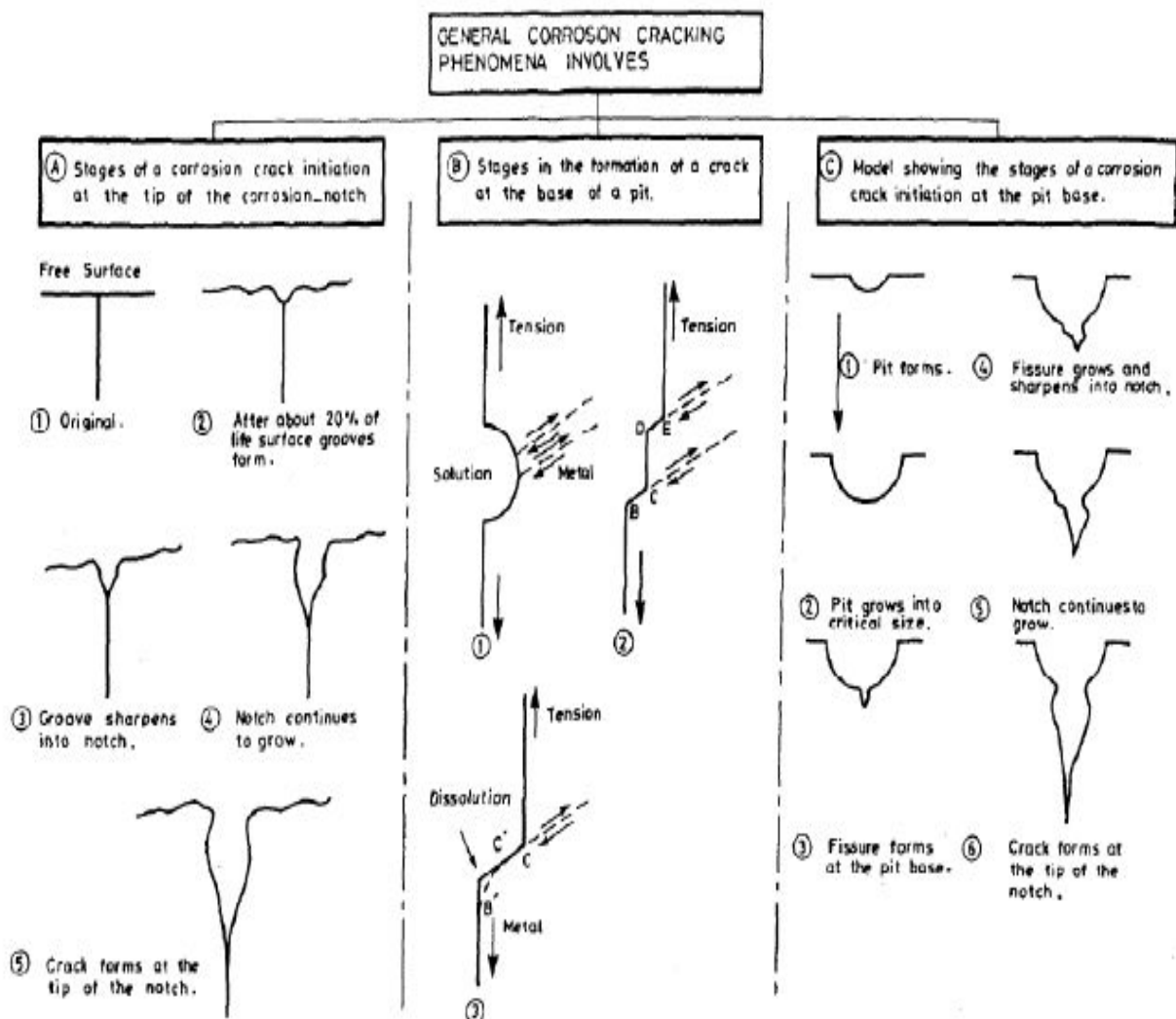


Figure II.7 : Mécanisme de corrosion sous contrainte (Bayoumi, 1996)

Le film passif va tout d'abord se rompre du fait d'une hétérogénéité du matériau : joint de grains, particules de seconde phase, etc.... La matrice adjacente à cette hétérogénéité va avoir un comportement anodique par rapport au reste de la surface. La corrosion peut alors s'initier et entraîner la formation de microfissures. La présence d'une contrainte mécanique va empêcher la reformation du film passif en fond de fissure où la concentration de contrainte est la plus forte. Néanmoins, le film va se reformer sur les parois du défaut où les contraintes sont moins fortes. De par cette différence de passivation (les parois des fissures passivées vont avoir un comportement cathodique), la corrosion se propage en pointe de fissure (zone anodique).

Dans une autre étude concernant le modèle de « rupture du film passif », FRM, (autre nom du « slip dissolution model »), Gutmann souligne le manque de prise en compte du facteur

« mécanique » dans ce modèle (Gutmann, 2007). En effet, ces modèles basés sur la réaction électrochimique réduisent le rôle des processus de plasticité à l'émergence de bandes de glissement occasionnant la rupture du film passif. La voie consistant à considérer tous les processus élémentaires intervenant lors d'un endommagement en CSC et à étudier chacun d'eux individuellement semblerait selon l'auteur le meilleur moyen de comprendre et de lutter contre cette forme de corrosion.

La deuxième grande théorie visant à expliquer la propagation de la CSC est celle liée à la fragilisation par hydrogène. Comme une partie de ce rapport bibliographique est consacrée à l'influence de l'hydrogène dans l'alliage 2024, cette théorie sera expliquée de manière plus concise.

Cette théorie est basée sur un mécanisme impliquant, au niveau des joints de grains, des conditions spécifiques d'énergie de surface ou l'affaiblissement des liaisons atomiques par adsorption des composés de l'environnement comme l'hydrogène. Un modèle très souvent cité est le modèle de Lynch. Celui-ci est basé sur l'effet de l'adsorption de l'hydrogène conduisant à un glissement très localisé en pointe de fissure. L'hydrogène adsorbé va affaiblir les liaisons atomiques et ainsi favoriser le cisaillement local. De nouvelles dislocations vont être générées en pointe de défaut. La fissure va alors avancer du fait de la génération de dislocations en fond de fissure sur deux plans de glissement ainsi que par la coalescence avec les cavités présentes en pointe de fissure. Ces cavités sont dues à l'activité de glissement intense nécessaire afin d'accommoder la plasticité.

Quoiqu'il en soit, aucun de ces modèles ne peut prétendre à expliquer tous les cas de corrosion sous contrainte mais chacun tente de répondre au mieux à certaines problématiques en s'appuyant sur des observations expérimentales.

II.3.2. Paramètres influençant la corrosion intergranulaire sous-contrainte

La corrosion intergranulaire (CI) possédant de nombreux points communs avec la corrosion intergranulaire sous contrainte, tous les facteurs et points abordés précédemment pour la corrosion intergranulaire sont aussi considérés pour la CISC. La contrainte mécanique va être quant à elle un facteur déterminant concernant la CISC.

En effet, dans plusieurs travaux (Liu, et al., 2004) (Liu, et al., 2006), Liu et Frankel ont étudié le passage de la CI à la CISC favorisé par la présence d'une contrainte dans la direction transverse à celle de la propagation du défaut.

Selon eux, la direction de la contrainte appliquée est un paramètre primordial surtout dans le cas d'un matériau texturé. (Liu, et al., 2004). Suite à ces études, les auteurs ont proposé un mécanisme en trois étapes expliquant la transition entre CI et CISC (Figure II.8).

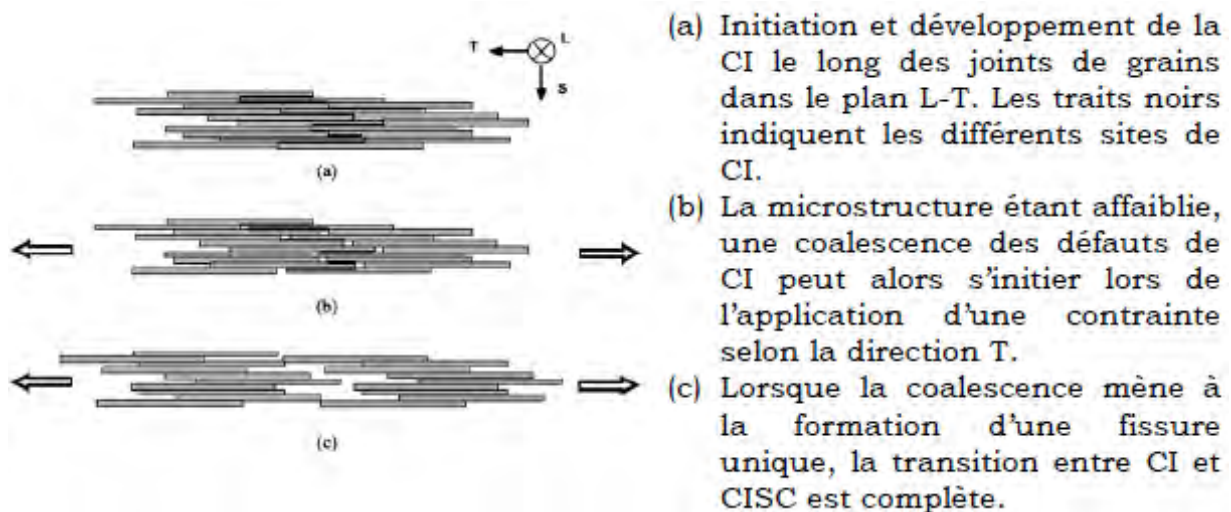


Figure II.8 : Schéma représentant la transition entre corrosion intergranulaire et corrosion intergranulaire sous contrainte (Liu, et al., 2006)

Par ailleurs, la littérature montre que l'application d'une contrainte de traction est un facteur du premier ordre pour ce qui concerne les cinétiques d'amorçage et de propagation de la corrosion intergranulaire sous contrainte (Liu , et al., 2004) (Guillaumin, et al., 1998) (Liu , et al., 2004) (Augustin , 2008). Augustin et al mentionnent une augmentation du nombre de défauts de corrosion intergranulaire dans le cas d'échantillons soumis à des contraintes de traction. Ceci traduit une augmentation de la sensibilité à la CISC lors de la présence de contraintes de traction. A contrario, lors de l'application d'une contrainte de compression, la CISC semble ralentie avec une augmentation des potentiels de rupture sur les courbes de polarisation potentiocinétique par rapport à des matériaux non contraints. De la même façon, des études menées par Liu et Frankel montrent que la présence d'une contrainte de compression tend à diminuer les cinétiques de propagation des défauts de CISC (Liu, et al., 2006). Bien qu'Augustin soit d'accord avec cet effet bénéfique de la compression sur les cinétiques de propagation des défauts de CISC, celle-ci a montré que la compression favorise légèrement l'étape d'amorçage des défauts par rapport à un matériau non contraint, contrairement à Liu et Frankel (Augustin , 2008) (Liu, et al., 2006).

D'autres études réalisées sur d'autres matériaux, tels que les aciers, ont également montré le rôle de la contrainte sur la propagation des fissures ainsi que sur l'amorçage de celles-ci (Kamaya, et al., 2007).

Le paramètre « contrainte » est donc un facteur primordial lors des mécanismes de corrosion intergranulaire sous contrainte. Le chargement mécanique doit donc être parfaitement contrôlé lors de l'étude de ces phénomènes.

Comme nous l'avons dit précédemment, les processus de CI et de CISC étant proches, l'étude de l'influence de la nature du milieu agressif sur les cinétiques de corrosion déjà

présentée dans le paragraphe consacré à la CI ne sera pas répétée. Néanmoins, certains éléments complémentaires peuvent être ajoutés.

Ainsi, il est intéressant de noter que, dans sa thèse portant sur le comportement en corrosion sous contrainte des alliages Al-Li, Marsac a montré que l'addition d'ions sulfates à un milieu contenant des ions chlorures entraînait une augmentation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte significative pour de faibles concentrations. Cette augmentation de la sensibilité à la CISC tend à diminuer lorsque la concentration en ions sulfates augmente même si la tenue en CSC du matériau reste inférieure à celle observée sans ions sulfates. Pour une faible concentration en ions sulfates la CI, ainsi que la corrosion par piqûres, sont partiellement inhibées entraînant ainsi une localisation accrue de l'endommagement du matériau. Ceci entraîne une augmentation de la sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte. Lors d'essais avec des concentrations en ions sulfates plus importantes, l'inhibition se ferait également sur les cinétiques de propagation des défauts de CI entraînant ainsi une amélioration de la résistance du matériau à la corrosion sous contrainte (Marsac, 1991).

L'environnement ainsi que les contraintes appliquées sont donc les deux paramètres clés pour essayer de comprendre les mécanismes de corrosion intergranulaire sous contrainte.

II.4. Cinétique de propagation des défauts de corrosion

Comme nous venons de le voir, les phénomènes de corrosion intergranulaire et de corrosion intergranulaire sous contrainte dépendent de plusieurs facteurs influençant à la fois l'amorçage ou la propagation du défaut. Dans ce document, nous nous attacherons particulièrement aux cinétiques de propagation des défauts de corrosion.

II.4.1. Propagation des défauts de corrosion intergranulaire

Nous avons déjà vu précédemment que Zhang et Frankel (Zhang, et al., 2000) (Zhang, et al., 2002) ont montré l'influence de l'orientation des grains sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire. En effet, comme nous l'avons vu sur la Figure II.6, la vitesse de propagation du défaut de corrosion intergranulaire va dépendre de la direction considérée surtout si le matériau est laminé. Ainsi, dans le cas de l'alliage 2024, les cinétiques de propagation sont plus rapides dans les directions de laminage et travers-long que dans la direction travers-court. Dans tous les cas, les auteurs proposent des lois de propagation de la forme $d = a \times t^{1/2}$ avec d la profondeur du défaut le plus rapide et a une constante qui dépend de la direction de propagation de la corrosion intergranulaire (Figure II.6). La méthode utilisée pour obtenir ces lois est la méthode du « foil

penetration », l'inconvénient de cette technique étant qu'elle ne donne que la vitesse de propagation du défaut le plus rapide.

D'autres auteurs ont complété ces résultats en utilisant la technique de la radiographie X in-situ (Zhao, et al., 2003). Cette technique permet d'obtenir une gamme plus large de cinétiques de croissance des défauts de corrosion, y compris celle du défaut le plus lent (Figure II.9).

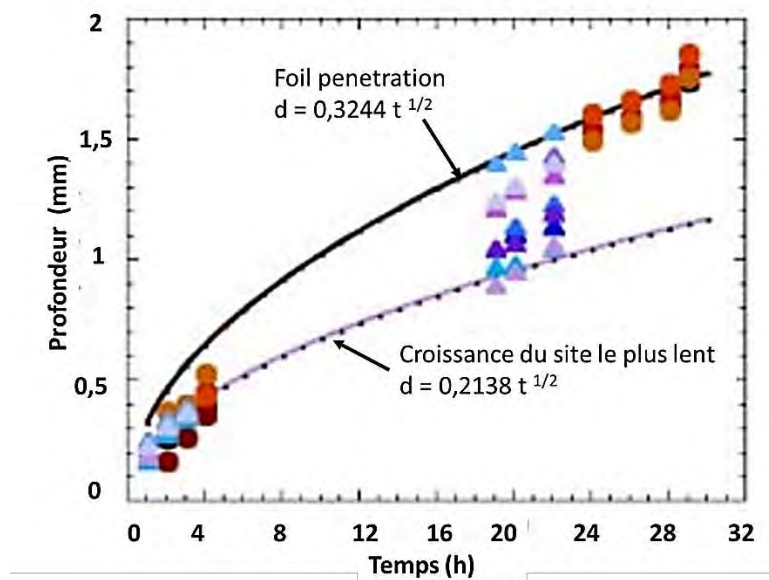


Figure II.9 : Profondeurs déterminées par radiographie X des défauts de corrosion intergranulaire se propageant suivant la direction L en fonction du temps pour des échantillons en alliage 2024 T3 immergés en milieu NaCl 1M à -725 mV/ECS. Les différents symboles correspondent à différents défauts de corrosion intergranulaire. La courbe noire présente les résultats obtenus par la technique de « foil penetration » dans les mêmes conditions (Zhao, et al., 2003)

Les résultats obtenus mettent toujours en évidence une loi de la forme $d = a \times t^{1/2}$, a étant un paramètre qui varie suivant la direction de propagation des défauts.

Dans le cadre de sa thèse, Augustin a quant à elle développé une approche basée sur l'évolution des propriétés mécaniques du matériau en fonction de la durée d'exposition à un milieu agressif.

En effet, par la mise en place du protocole TpC « Traction pour Corrosion », Augustin et ses collaborateurs ont relié la propagation des défauts de corrosion à la diminution des propriétés mécaniques du matériau. Ce protocole est basé sur l'assimilation de la zone corrodée à une zone morte (non portante) mécaniquement comme illustré sur la Figure II.10.

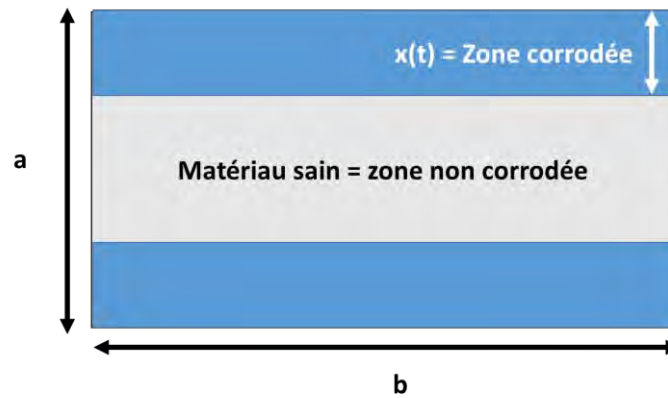


Figure II.10 : Section d'une éprouvette de traction corrodée. La zone bleue correspond à la zone corrodée considérée comme « non portante » mécaniquement

Ce protocole repose sur l'hypothèse d'un phénomène de corrosion se développant de manière uniforme et homogène sur le matériau. La propagation des défauts de corrosion étant dépendante de la durée d'exposition au milieu agressif, l'épaisseur de la zone « non portante » est elle aussi dépendante du temps. De plus, en faisant l'hypothèse suivant laquelle la résistance à rupture du matériau est une constante de ce matériau pour un état métallurgique donné, on peut extraire l'équation suivante :

$$x(t) = \frac{(1 - F_{COR})}{F_{NC}} \times \frac{a}{2}$$

avec F_{COR} la force à rupture d'une éprouvette corrodée pendant une durée t et F_{NC} la force à rupture mesurée pour le matériau non corrodé (matériau sain).

Ainsi, lors d'un essai de traction, la force à rupture du matériau corrodé permet d'évaluer l'épaisseur de la zone non portante mécaniquement c'est-à-dire la zone corrodée (Augustin, et al., 2007). Cette méthode présente de bons résultats pour des milieux NaCl dont la concentration varie entre 0,5M et 3M et pour des périodes d'immersion allant jusqu'à 1200h. Dans le cas d'immersion plus longue, on observe la formation de larges cavités et la modification de la morphologie de la corrosion quelle que soit la concentration en ions chlorures. L'hypothèse de base (endommagement uniforme et homogène) n'est alors plus valable et le protocole n'est plus applicable.

Les cinétiques de propagation des défauts de corrosion sont donc difficiles à déterminer de manière générale.

II.4.2. Propagation des défauts de corrosion intergranulaire sous contrainte

Des études menées par Liu et ses collaborateurs ont montré l'influence de l'application d'une contrainte mécanique lors des phénomènes de propagation des défauts de corrosion (Liu, et al., 2004) (Liu, et al., 2006) (Liu, et al., 2006). En effet, à l'aide des différentes méthodes de suivi citées précédemment (« foil penetration », radiographie X), ces auteurs se sont intéressés à l'influence de l'application de contraintes de traction ou de compression sur les cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire (Figure II.11).

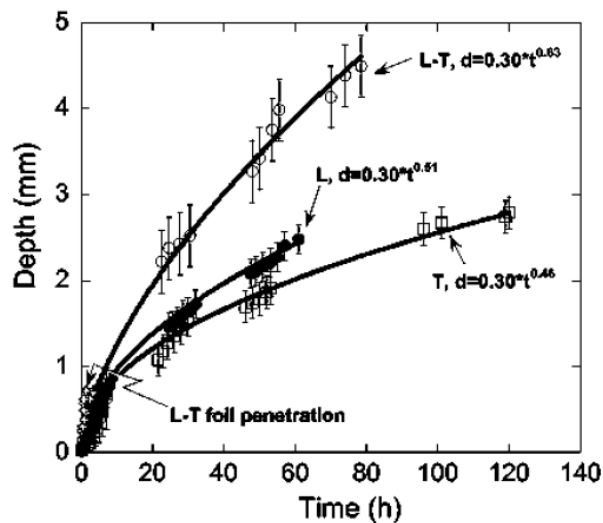


Figure II.11 : Cinétiques déterminées par radiographie X des défauts de corrosion intergranulaire (essai à déplacement constant) les plus rapides pour une contrainte de traction appliquée initiale de 180 MPa suivant la direction TL (cercles ouverts) ou sans sollicitation mécanique suivant les directions L (Cercles pleins) et TL (carrés ouverts). Les échantillons ont été immergés en milieu NaCl 1M à un potentiel de -580 mV/ECS. Pour comparaison les essais de « foil penetration » ont été reportés (symboles +) (Liu, et al., 2006)

La Figure II.11 présente l'ensemble des résultats obtenus pour des essais de corrosion sous contrainte avec une contrainte de traction ainsi que ceux obtenus pour des échantillons non sollicités mécaniquement. Il en ressort que l'application d'une contrainte de traction augmente significativement les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire.

Ces mêmes auteurs se sont également intéressés à l'effet de l'application d'une contrainte de compression (Liu, et al., 2006). Les résultats obtenus ont été comparés en utilisant la méthode d'observation des coupes transverses ainsi que celle de la variation de l'allongement, consistant à mesurer la variation de l'allongement de l'échantillon au cours de l'essai (« strain change »). A chargement constant, une augmentation de l'allongement va traduire une augmentation de la contrainte et donc une diminution de la section portante de l'éprouvette. La diminution de la section portante va alors être reliée à la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire sous contrainte (Figure II.12).

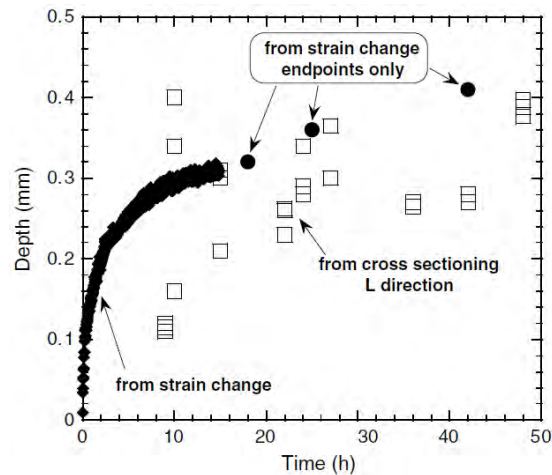


Figure II.12 : Profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire se propageant suivant la direction L pour des échantillons d'alliage 2024 T3 immergés dans NaCl 1M à -580 mV/ECS. Les losanges sont calculés à partir des changements d'allongement sur des échantillons mis en compression suivant la direction TC et les cercles sont des points obtenus en fin d'essai sur des expériences distinctes (contrainte initiale de 200 MPa). Les carrés ouverts correspondent à des observations sur des coupes transverses d'échantillons mis en compression suivant la direction TC (Liu, et al., 2006)

On remarque que les résultats obtenus par les deux méthodes (« strain change », observations en coupe) sont relativement proches. Néanmoins, la méthode des coupes transverses donne des résultats plus dispersés et ne permet pas d'accéder au défaut le plus long.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus lors de l'application d'une contrainte de traction (Figure II.11), on constate que l'application d'une contrainte de compression diminue les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire.

II.4.3. Approche et modélisation des cinétiques de propagation

Concernant la modélisation des phénomènes de corrosion intergranulaire, très peu de travaux portent sur les alliages d'aluminium, la majorité des articles traitant majoritairement des aciers. Les rares travaux abordant la modélisation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion au sein des alliages d'aluminium traitent de la corrosion par piqûres.

Toutefois, on peut quand même citer les travaux de Zhang et de ses collaborateurs qui ont établi un modèle statistique dans le but de prévoir les cinétiques de croissance de la corrosion intergranulaire (Zhang, et al., 2003). Ce modèle 2D montre, que pour un alliage d'aluminium, un échantillon possédant une structure constituée de grains allongés présente une vitesse de propagation des défauts de CI plus faible dans la direction travers-court comparativement à un échantillon à grains équiaxes. Ce modèle permet donc de fournir une approche prédictive et quantitative de la durée de vie de pièces en considérant l'anisotropie de la microstructure.

III. Sensibilité à la fragilisation par hydrogène de l'alliage 2024 T351

Comme évoqué précédemment, la présence d'hydrogène va jouer un rôle sur les phénomènes de corrosion intergranulaire, notamment lors de la propagation de cette forme de corrosion. En effet, l'hydrogène produit lors des réactions de corrosion va pénétrer dans le matériau plus ou moins profondément et engendrer des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Ces phénomènes sont notamment à l'origine d'une théorie de propagation de la CISC comme énoncé précédemment. Afin de bien comprendre le rôle de l'hydrogène, nous allons dans un premier temps aborder la question de la fragilisation par hydrogène dans les métaux. Nous nous intéresserons par la suite à ce phénomène au sein des alliages d'aluminium. Pour finir, nous décrirons les différents moyens techniques mis en œuvre à l'heure actuelle afin de détecter l'hydrogène dans les alliages d'aluminium.

III.1. Fragilisation par l'hydrogène dans les métaux

Les propriétés mécaniques d'un matériau métallique peuvent être considérablement altérées, tant d'un point de vue des contraintes que le matériau peut supporter, que sur le plan de la ductilité du matériau, par la présence d'atomes d'hydrogène. En effet, il est généralement admis que l'hydrogène est, dans un premier temps, adsorbé à la surface du matériau avant de pénétrer dans le réseau cristallin puis de diffuser sous forme atomique entraînant ainsi une fragilisation du matériau. Une fois dans le réseau cristallin, les atomes d'hydrogène peuvent induire trois types de dégradation :

- Une précipitation sous forme d'hydrures,
- Une recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire. En effet, des défauts macro ou microscopiques peuvent être des sites de piègeages et/ou de recombinaison au sein du matériau. Ces recombinaisons vont conduire à la formation de cloques, de boursouffures locales, etc.
- Une fragilisation due à l'interaction avec les dislocations du réseau. Ces interactions vont réduire la capacité du matériau à se déformer plastiquement.

Les études concernant l'impact de l'hydrogène sur les alliages d'aluminium portent principalement sur les alliages à durcissement structural des séries 6XXX (Al-Mg-Si) et 7XXX (Al-Zn-Mg) pour lesquels les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène sont reconnus. Pour les alliages de la série 2XXX, ces phénomènes le sont un peu moins. D'autres études portent également sur les alliages à durcissement par écrouissage de la série 5XXX (Al-Mg).

III.1.1. Origine de l'hydrogène

L'origine de la présence des atomes d'hydrogène dans les métaux peut être diverse. En effet, ces atomes peuvent provenir :

- des composés hydrogénés présents dans l'environnement,
- des processus de corrosion au cours desquels de l'hydrogène peut être généré lors de la réaction cathodique.

Comme dit précédemment, la fragilisation par hydrogène est l'un des mécanismes expliquant la corrosion sous contrainte de certains métaux, notamment des alliages d'aluminium de la série 7XXX.

Dans la littérature, pendant le processus de corrosion, la réaction cathodique de réduction des protons en hydrogène gazeux est considérée comme la source de l'hydrogène atomique qui, lorsqu'il diffuse dans le matériau avant sa recombinaison en H₂, va le fragiliser. En effet, lors d'une étude menée par Kim et ses collaborateurs, ceux-ci ont montré que la propagation de la corrosion sous contrainte est plus rapide lors de l'ajout d'un poison de recombinaison de l'hydrogène au milieu (Kim, et al., 1988). La recombinaison de l'hydrogène en H₂ est également gouvernée par le pH local. Effectivement, plus le pH est faible et moins l'hydrogène a tendance à se recombinaison. Or, les zones où le pH est le plus acide correspondent au fond de défauts. L'hydrogène pénétrerait ainsi préférentiellement en amont du défaut. Comme le montre la Figure III.1, en fond de fissure, le milieu va se désaérer ; ainsi la réaction de réduction des protons suivie par l'adsorption de l'hydrogène en surface va devenir la principale réaction qui va contrebalancer la réaction de dissolution.

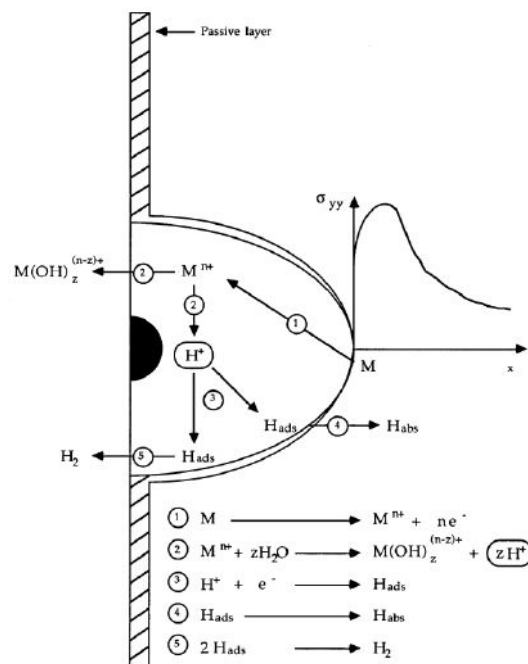


Figure III.1 : Représentation schématique du mécanisme de fragilisation par l'hydrogène (Najjar, et al., 1997)

Dans cette étude réalisée sur une tôle en alliage d'aluminium 7050, Najjar et ses collaborateurs, montrent ainsi que le principal rôle de la dissolution anodique lors de la CSC est de produire des défauts critiques localisant la plasticité et permettant la production puis la pénétration de l'hydrogène au sein du matériau.

III.1.2. Mécanismes

De nombreuses études traitent des mécanismes d'endommagement par l'hydrogène. A part la formation d'hydrures, il existe trois principaux mécanismes de fragilisation par hydrogène :

- HEDE : Hydrogen Enhanced Decohesion (basé sur la décohésion du matériau)
- HELP : Hydrogen Enhanced Localized plasticity (basé sur l'interaction hydrogène - déformation plastique)
- AIDE : Adsorption Induced Dislocation Emission (basé sur l'émission de dislocations)

Le premier modèle, le modèle HEDE est basé sur les travaux de Troiano réédités en 2016 (Troiano, 2016), puis a été développé par Oriano et Josephic (Oriano, et al., 1972). Ce mécanisme repose sur le fait que l'hydrogène cathodique introduit en fond de fissure lors des processus de corrosion va s'accumuler et ainsi réduire les forces de cohésion interatomique. Il s'agit d'un modèle de décohésion (Figure III.2).

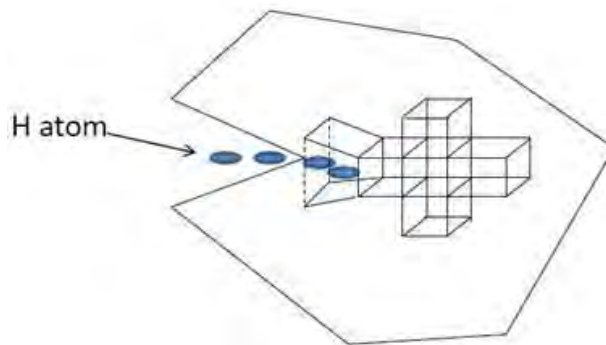


Figure III.2: Schéma du mécanisme HEDE (Hydrogen-Enhanced Decohesion) (web14)

Les modèles de décohésion reposent sur la rupture fragile qui intervient lorsque les contraintes locales dépassent les forces de liaison interatomique. Or, ici, ces forces sont réduites par la présence de l'hydrogène atomique au sein du réseau cristallin. En effet, les travaux de Pressouyre et de ses collaborateurs (Pressouyre, 1980) ont permis de mettre en évidence, en plus des sites d'insertion de l'hydrogène dans le réseau cristallin, l'existence de sites de piégeage de l'hydrogène au sein des microstructures tels que les joints de grains ou les interfaces matrice-précipités. Ces pièges extrêmement attractifs

pour l'hydrogène vont permettre la diffusion de celui-ci dans le matériau. Ils peuvent ainsi entraîner localement, une forte augmentation de la concentration en hydrogène dissout. Les zones de triaxialité de contraintes en tension, zones présentes en amont de la pointe de fissure, sont également reconnues comme étant l'un des principaux facteurs d'un enrichissement local en hydrogène.

L'une des objections majeures à cette théorie est qu'aucune expérimentation n'a encore pu réussir à prouver de façon directe que l'hydrogène dissout dans le matériau diminue les forces d'interaction atomique ou altère les propriétés élastiques du matériau. En effet, la quantité d'hydrogène pouvant être introduite dans le matériau pour mettre en évidence un possible endommagement volumique est beaucoup plus faible (de plusieurs ordres de grandeur) que celle supposée dans les zones de concentrations de contraintes.

Les deux autres modèles existant correspondent à des mécanismes axés sur l'influence de l'hydrogène sur la plasticité locale. Ces deux théories sont issues des travaux de Beachem sur les aciers (Beachem, 1972). En effet, cet auteur a été le premier à émettre l'hypothèse que l'hydrogène favorise la mobilité et/ou la génération de dislocations. La déformation est donc localisée suffisamment en amont du fond de fissure et les dislocations se propagent plus facilement qu'en l'absence d'hydrogène. La rupture observée suite à cet « enrichissement » en hydrogène présente des caractéristiques macroscopiques fragiles. A un niveau local, cette rupture peut être de trois types :

- Une rupture intergranulaire
- Une rupture par clivage
- Une rupture par coalescence de microcupules

A partir de ces travaux, deux modèles ont été développés : AIDE et HELP.

Le modèle AIDE (Adsorption Induced Dislocation Emission) est basé sur les travaux de Lynch (Lynch, 1997) effectués sur différents types d'alliages. Ces travaux suggèrent que l'adsorption en surface de l'hydrogène va entraîner une diminution des contraintes nécessaires à la création de dislocations et ainsi entraîner une localisation de la déformation plastique en fond de fissure.

Dans les alliages d'aluminium, Lynch et ses collaborateurs ont montré qu'en présence d'hydrogène, les caractéristiques de la rupture sont identiques à forte et faible vitesse de déformation. Ceci suggère un mécanisme basé sur l'adsorption de l'hydrogène en tête de défaut.

Cette théorie présente l'avantage de prendre en compte à la fois les effets de l'endommagement (fissures) et ceux de la déformation plastique. Le principe est que l'absorption en pointe de fissure d'espèces nocives telles que l'hydrogène va diminuer la cohésion interatomique. Ceci va faciliter l'émission de dislocations et favoriser la coalescence de microcavités entre la zone en amont de la fissure et la fissure elle-même selon le mécanisme de glissement alterné (Figure III.3).

- (1) Les dislocations injectées à partir du fond de la fissure sur les plans de glissement engendrent l'avancée Δa et l'ouverture de la fissure (b)
- (2) La formation de lacunes induite par l'activation des sources de dislocations situées en avant de la fissure, accompagne le processus de glissement pour accommoder la plasticité en fond de fissure.
- (3) La coalescence des lacunes en tête de fissure fait avancer cette fissure. La fissure se produit donc à l'échelle macroscopique (c).

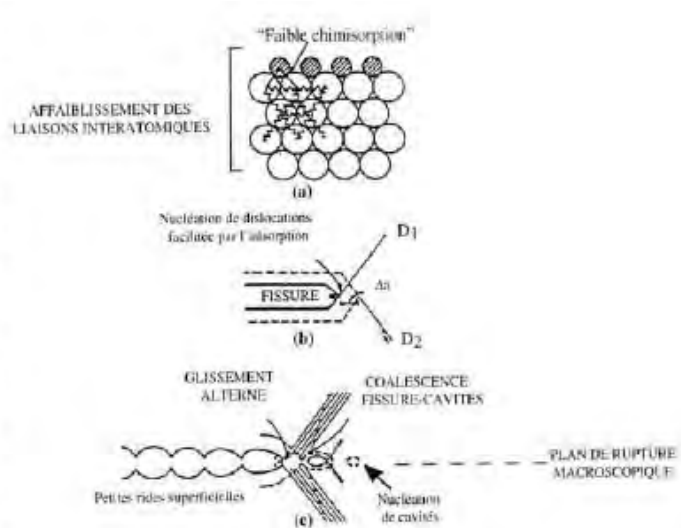


Figure III.3 : Effets de l'absorption de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité et de rupture dans le modèle de Lynch (Lynch, 1997)

Les travaux de Robertson (Robertson , 1999) (Robertson, 2001) tendent à confirmer ce mécanisme en observant l'effet de l'hydrogène sur la dynamique des dislocations au sein d'un acier. En effet, l'auteur met en avant que l'hydrogène peut augmenter la mobilité des dislocations et diminuer l'énergie de faute d'empilement ce qui est en adéquation avec une augmentation locale de la plasticité. Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse de fractographies de matériaux chargés en hydrogène où l'on observe une rupture en facettes selon le plan bissecteur des plans de glissement D1 et D2 comme illustré sur la Figure III.3. De nombreuses microcavités ont également été observées. Celles-ci ont une taille bien plus faible que celles pouvant être développées à cause de la précipitation présente. Néanmoins, ce point est controversé, compte tenu de la difficulté d'observer des cupules d'une taille de l'ordre de grandeur de $0,03 \mu\text{m}$.

Le second modèle développé à la suite des travaux de Beachem (Beachem, 1972) est le modèle HELP : Adsorption Induced Dislocation Emission.

Pour ce modèle et spécifiquement pour les alliages d'aluminium, Bond et ses collaborateurs (Bond, et al., 1987) (Bond, et al., 1988) proposent que l'hydrogène dissous améliore la mobilité des dislocations ce qui se traduit par une extrême localisation de la déformation plastique. Cela va suffire pour entraîner une rupture précoce dont l'aspect observé macroscopiquement est de nature fragile. En effet, les études réalisées en microscopie électronique en transmission environnementale sur les alliages 7075 et 7050 ainsi que sur de l'aluminium haute pureté ont montré que l'hydrogène va augmenter fortement la mobilité des dislocations et ainsi diminuer la contrainte d'écoulement du matériau (Figure III.4). Les surfaces de ruptures observées sur les aluminiums de haute pureté présentent alors une ductilité très localisée résultant de la concentration en hydrogène dans le champ de contrainte en fond de fissure.

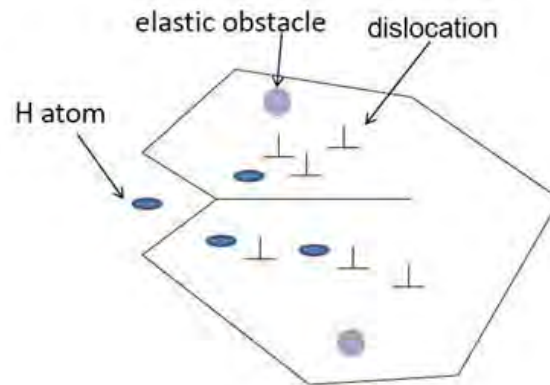


Figure III.4 : Schéma du mécanisme HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) (web15)

Ce modèle va se différencier du modèle AIDE car la mobilité des dislocations est accentuée par l'accumulation d'hydrogène au niveau du cœur des dislocations. De cette accumulation vont résulter des énergies d'interaction plus faible entre les dislocations mobiles et les obstacles à leurs mouvements (Robertson, 2001).

Toutefois, cet effet fragilisant de l'hydrogène sur les matériaux est à nuancer. En effet, les résultats présentés dans la littérature ne permettent pas de montrer clairement un effet adoucissant ou durcissant de l'hydrogène au sein des matériaux massifs. En effet, dans des études de Birnbaum ainsi que de Robertson sur les aciers inoxydables, les résultats obtenus sont totalement opposés (Robertson, 2001).

III.2. L'hydrogène dans les alliages d'aluminium

Tout comme les autres métaux, les alliages d'aluminium sont sensibles à la présence d'hydrogène. Bien que la majorité des études ait été réalisée sur des alliages des séries 5XXX et 7XXX ou sur des aluminiums de haute pureté, celles-ci ont permis d'identifier les différents sites de piégeage ainsi que des lois de diffusion de l'hydrogène au sein des alliages d'aluminium.

III.2.1. Mobilité et sites de piégeage

La mobilité de l'hydrogène au sein de l'aluminium ainsi que sa localisation dans le métal sont encore peu connues. Néanmoins des études réalisées sur des échantillons d'aluminium de haute pureté ont permis de déterminer les valeurs de coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein de ce matériau (valeurs comprises entre $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante), ainsi que celles de l'enthalpie de diffusion (variant de 36,6 à 139,5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

D'autres études réalisées par Young et Scully (Young, et al., 1998) ont permis d'établir que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium polycristallin de haute pureté va suivre la loi d'Arrhenius suivante entre 30°C et 600°C :

$$D=1,75\pm 0,15.10^8 \exp(-16,2\pm 1,5 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}/RT)$$

Les auteurs ont également identifié trois sites de piégeage possibles de l'hydrogène au sein du matériau, les énergies de liaison correspondantes étant reportées dans le Tableau III.1.

Site de piégeage	Energie de désorption (kJ/mol)	Energie de liaison du site avec l'hydrogène (kJ/mol)
Site interstitiel du réseau	15,3 ± 4,8	-
Dislocation	48,5 ± 17,5	27,3
Lacune	84,8 ± 32,2	68,6

Tableau III.1 : Sites de piégeage de l'hydrogène et énergies relatives de ces sites dans de l'aluminium polycristallin haute pureté (Young, et al., 1998)

Une étude de Smith et Scully menée sur un alliage Al-Li-Cu-Zr confirme ces résultats (Smith, et al., 2000).

Ces résultats tendent à mettre en évidence le fait que les dislocations n'influencent que peu la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau de par la faible valeur de l'énergie de liaison dislocation / hydrogène. Ceci n'est pas vrai si le matériau est très riche en dislocations de par son histoire thermomécanique.

D'autres études expliquent qu'au contraire, une forte liaison existe entre le cœur des dislocations mobiles et l'atome d'hydrogène. Ces mêmes études montrent une augmentation de la mobilité des dislocations en présence d'hydrogène. Lorsque le matériau va se déformer, les atomes d'hydrogène sont alors transportés par les dislocations, vont se concentrer en pointe de fissure et vont ainsi générer de la fragilisation locale (Itoh, et al., 1996).

Le deuxième site de piégeage identifié par Smith et Scully, les lacunes, serait quant à lui plus favorable à la diffusion de l'hydrogène. En effet, Birnbaum a montré la relation entre adsorption et diffusion de l'hydrogène dans le métal ainsi que la création de lacunes. Les lacunes possédant une énergie de liaison avec l'hydrogène plus importante vont fortement influencer la diffusion de l'hydrogène. Ce rôle des lacunes peut expliquer la variation des valeurs de coefficient de diffusion de l'hydrogène que l'on peut trouver dans la littérature, celles-ci étant affectées par la densité de lacunes (Young, et al., 1998). Par exemple, dans leurs travaux, Lu et Kaxiras (Lu, et al., 2005) montrent qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être piégés au sein d'une même lacune (Figure III.5).

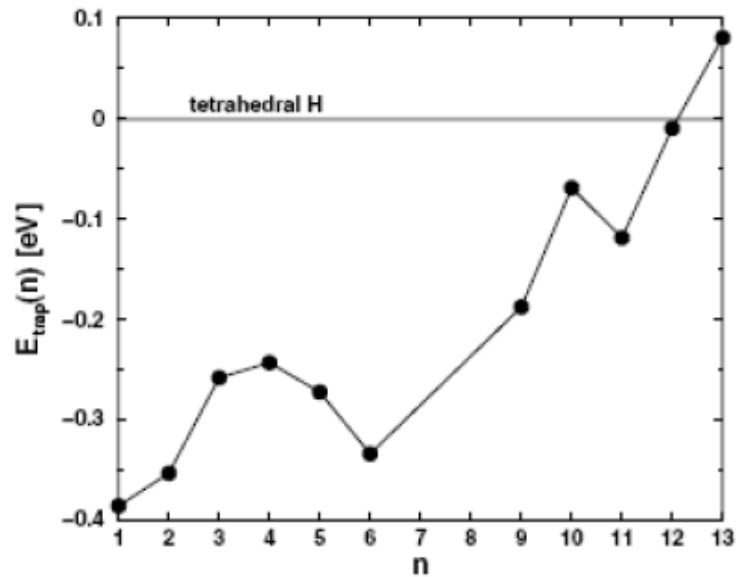


Figure III.5 : Energie de piégeage (en eV) par atome d'hydrogène en fonction du nombre d'atome total piégé dans une lacune. Le niveau zéro d'énergie correspond à l'énergie d'un atome de H dans un site interstitiel (Lu, et al., 2005)

Les auteurs vont même plus loin et affirment que, lors du piégeage de l'hydrogène au sein d'une lacune, les trois lacunes les plus proches vont s'agréger pour former une lacune triple dans le plan de glissement du réseau cristallin au lieu de se repousser. La lacune triple peut alors jouer le rôle d'amorce pour des micro-cupules ainsi que des fissures. Ceci va conférer localement un caractère ductile à la rupture du matériau comme proposé dans le modèle HELP (Lu, et al., 2005).

Le dernier type de site de piégeages identifié par Young et Scully correspond aux sites interstitiels du réseau cristallin. Comme l'aluminium cristallise selon un réseau cubique à faces centrées, deux types de sites interstitiels existent (Figure III.6) : les sites octaédriques et les sites tétraédriques.



Figure III.6 : Sites interstitiels dans un réseau cubique à faces centrées : site octaédrique (rose) et site tétraédrique (bleu).

Kamousti et ses collaborateurs ont quant à eux permis d'identifier quatre principaux types de pièges au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351 (Tableau III.2).(Charitidou, et al., 1999)(Kamoutsi, et al., 2006).

Dénomination du piège	Site de piégeage	Nature du site	Température d'activation (°C)
T1	Site interstitiel	Réversible	-
T2	Interfaces semi-cohérentes entre Mg ₂ Si/Matrice et incohérentes entre Dispersoïdes/Matrice	Irréversible	200
T3	Formation d'hydruure de Mg	Irréversible	410
T4	Interface Al ₂ Cu/matrice et AlCuMg/Matrice	Irréversible	495

Tableau III.2 : Récapitulatifs des types de pièges à hydrogène identifiés dans l'alliage 2024-T351 et de leurs caractéristiques (Charitidou, et al., 1999)(Kamoutsi, et al., 2006)

III.2.2. Paramètres influençant la FPH

Des études sur la fragilisation par l'hydrogène sur les alliages d'aluminium (7xxx ou 5xxx) ont permis de mettre en évidence plusieurs paramètres influençant la fragilisation par l'hydrogène. Les trois majoritaires sont la vitesse de sollicitation, la température et la microstructure du matériau considéré.

En effet, lors de ces études sur les alliages d'aluminium Al-Zn-Mg (avec un faible contenu en cuivre), Ben Ali et ses collaborateurs ont montré que les propriétés mécaniques de l'alliage varient en fonction de sa microstructure (Ben Ali, et al., 2011) après chargement en hydrogène (Figure III-7).

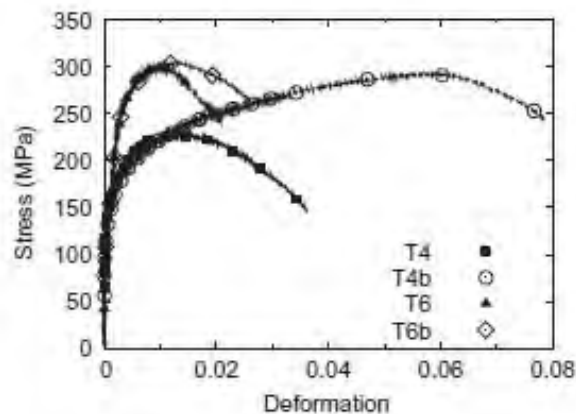


Figure III-7 : Courbes de traction à $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ d'échantillons chargés en hydrogène avec différentes microstructures (Ben Ali, et al., 2011)

III.2.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Hardwick et al. ont réalisé des études sur l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des alliages de la série 2XXX (Hardwick, et al., 1982). Les essais ont été menés sur un alliage comparable à l'alliage 2024, le 2124. Des essais de chargement cathodique (10 h à -1500 mV/ECS dans une solution de HCl à pH =1) sans contrainte ont d'abord été réalisés. Puis des essais de traction ont été menés à 10^{-2} s^{-1} . Aucune perte de ductilité n'ayant été relevée, des essais complémentaires ont été réalisés en faisant subir au matériau simultanément un chargement en hydrogène pendant 2 à 3 h et une déformation très lente (10^{-6} s^{-1}) (Tableau III.3). Ces résultats montrent la sensibilité de l'alliage 2124, et par conséquent très certainement celle de l'alliage 2024, à la fragilisation par l'hydrogène.

Néanmoins, pour mettre en évidence ce phénomène, des conditions de chargement plus sévères que celles mises en place pour des alliages de la série 7xxx sont nécessaires (Hardwick, et al., 1982). L'analyse des faciès de rupture des éprouvettes ainsi rompues met en évidence les mêmes mécanismes de fragilisation que ceux évoqués précédemment.

Dénomination	Traitement thermique	Limite d'élasticité (MPa)	Pourcentage de réduction d'aire
T4	50 h / T =25°C	269	24
T3	Déformation 2% + 50h / T=25°C	324	23
T6	9h / T=190°C	352	0
T8	Déformation 2 % + 9h/ T=190°C	448	17

Tableau III.3: Résultats d'essais de traction (10^{-6} s^{-1}) sur des éprouvettes en AA 2124 chargées en hydrogène en fonction de leur traitement thermique (Hardwick, et al., 1982).

III.3. Détection de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium

Afin d'aider à la compréhension des mécanismes de fragilisation par hydrogène au sein des alliages d'aluminium, des techniques de détection de l'hydrogène ont été développées.

III.3.1. AFM/KFM

Dans certaines études, la microscopie à force atomique (AFM) associée au mode Kelvin (KFM) a été utilisée afin de détecter l'hydrogène dans des métaux ou des alliages à une échelle locale (Senoz, et al., 2011)(Evers, et al., 2013) (Koyama, et al., 2015).

Tout particulièrement, les travaux de Larignon et al. ont montré que l'hydrogène peut être détecté aux joints et sous joints de grains dans un alliage d'aluminium 2024 après chargement cathodique (Larignon, et al., 2013) (Larignon, et al., 2013). Dans ces travaux, le chargement par hydrogène s'effectuait en bain de sels fondus à 150°C et un gradient de potentiel mesuré par SPKFM fut relié à la présence d'hydrogène.

Une évolution du potentiel de surface mesurée par SPKFM a également été observée lors de l'étude d'un défaut de corrosion permettant ainsi de mettre en évidence la présence d'hydrogène dans le défaut de corrosion et sa diffusion au sein du matériau (Figure III.8).

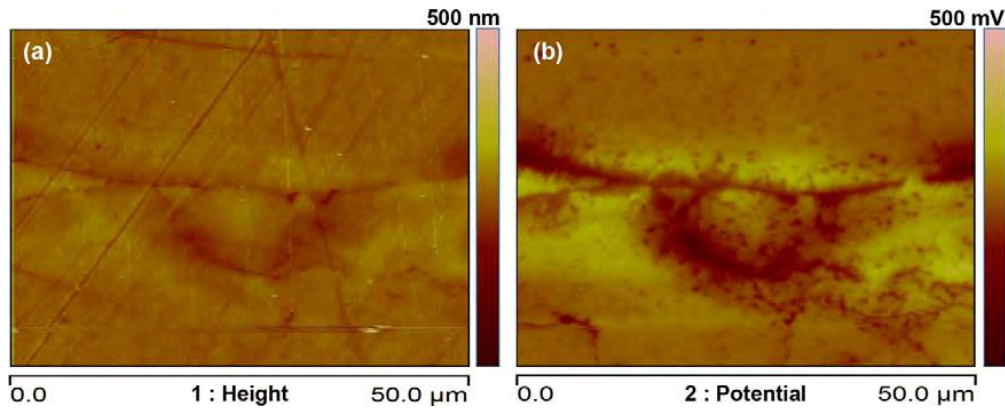


Figure III.8 : Cartographie en mode topographie (a) et en potentiel KFM (b) autour d'un défaut de corrosion obtenu sur un alliage d'aluminium 2024 T351 après exposition dans une solution de NaCl 1M

III.3.2. Autres méthodes de détection

D'autres techniques plus conventionnelles existent afin de détecter l'hydrogène au sein des alliages d'aluminium. Ainsi, dans leurs travaux, Bhuiyan et ses collaborateurs ont couplé des techniques de désorption thermique, de microtomographie et de diffraction des rayons X afin d'identifier les sites de piégeages de l'hydrogène (Bhuiyan, et al., 2016).

La technique la plus répandue pour la détection de l'hydrogène reste cependant la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Néanmoins, dans le cas d'une étude portant sur la corrosion, cette méthode ne permet pas de distinguer l'hydrogène présent au sein des produits de corrosion de celui inséré dans le matériau.

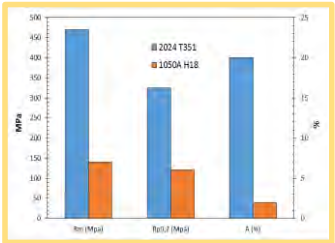
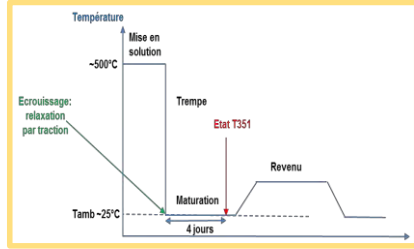
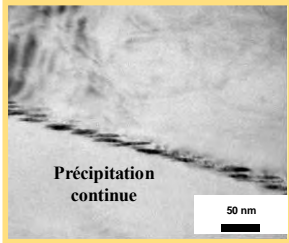
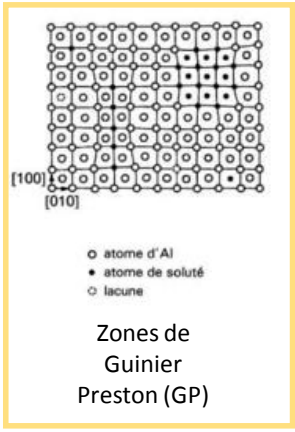
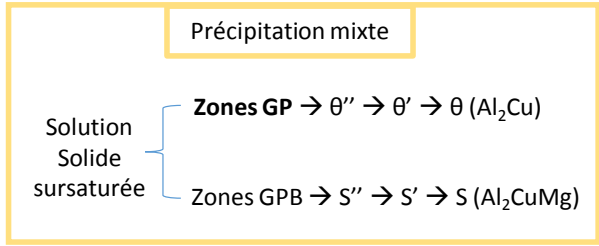
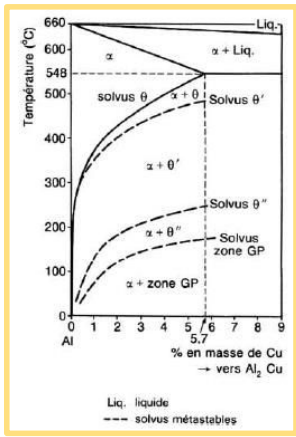
Conclusions

Les mécanismes de corrosion et corrosion sous contrainte affectant les alliages d'aluminium de la série 2XXX sont largement étudiés dans la littérature. Néanmoins, des inconnues persistent comme l'influence de l'hydrogène, produit lors des réactions de corrosion, sur les alliages d'aluminium de la série 2XXX et plus particulièrement l'alliage 2024.

De plus, les modèles et tests permettant d'établir des cinétiques de propagation de défauts de corrosion intergranulaire pour ces alliages restent rares et l'on ne maîtrise pas encore très bien ces cinétiques.

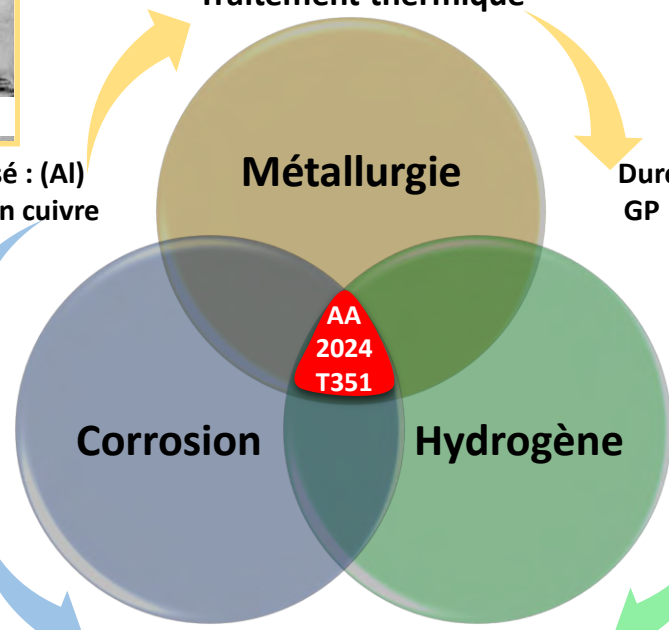
Cette thèse s'inscrit donc dans une optique de compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire, notamment par une analyse fine de la microstructure en pointe de défaut de corrosion, et avec une attention particulière portée à l'influence de l'hydrogène sur ces mécanismes. L'objectif à terme est d'optimiser et de développer des outils prédictifs des durées de vie des pièces de structures.

Les points importants de ce chapitre sont résumés sur le graphical abstract de la page suivante.



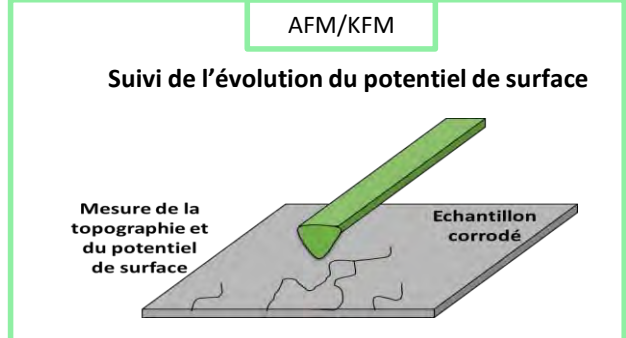
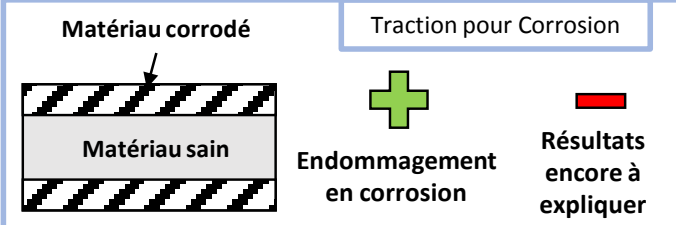
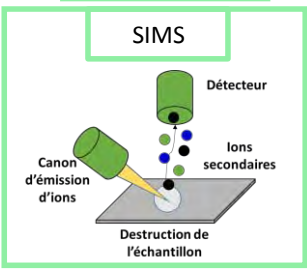
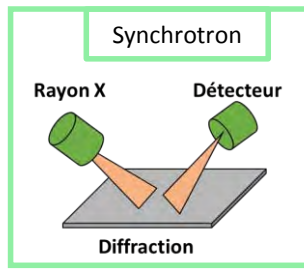
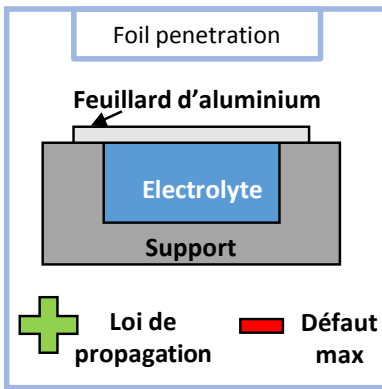
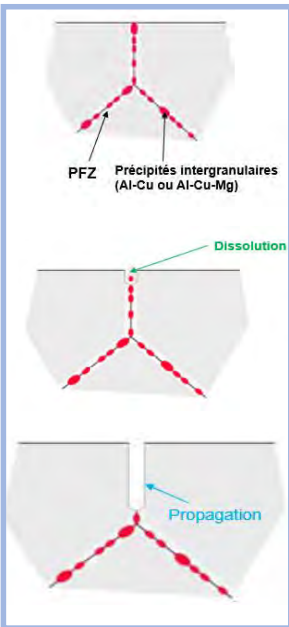
Matériau polyphasé : (Al) + précipités riches en cuivre

Durcissement structural (zones GP \uparrow propriétés mécaniques)



Sensibilité à la corrosion \rightarrow piqure \rightarrow intergranulaire

\rightarrow Mécanismes de corrosion \rightarrow Baisse des propriétés mécaniques



IV. Références

- Augustin , C. 2008.** Prédiction des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2008.
- Augustin, C., Andrieu, E., Blanc, C., Mankowski, G. et Delfosse J. 2007.** Intergranular Corrosion of 2024 Alloy in Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154. 2007, pp. 637-644.
- Barralis, J. et Maeder, G. 1997.** Métallurgie Elaboration , Structures-Propriétés, Normalisation. s.l. : *Nathan*, 1997.
- Bayoumi, M.R. 1996.** The mechanics and mechanisms of fracture in stress corrosion cracking of aluminium alloys. *Engineering Fracture Mechanics*, 54. 1996, pp. 879-889.
- Beachem, C.D. 1972.** A new model for Hydrogen-assisted cracking (Hydrogen "embrittlement"). *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1972, Vol. 3, pp. 441-455.
- Ben Ali, N., Tanguy, D. et Estevez, R. 2011.** Effects of microstructure on hydrogen-induced cracking in aluminum alloys. *Scripta Materialia*. 2011, Vol. 65, pp. 210-213.
- Bhuiyan, Md. S., Toda, H., Peng, Z., Hang, S., Horikawa, K., Uesugi, K., Yakeuchi, A., Sakaguchi, N. et Watanabe, Y.. 2016.** Combined microtomography, thermal desorption spectroscopy, X-ray diffraction study of hydrogen trapping behavior in 7XXX aluminum alloys. *Materials Science and Engineering*. 2016, Vol. 668, pp. 271-272.
- Blanc, C. et Mankowski, G. 1998.** Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys. *Corrosion Science*, 40. 1998, pp. 411-429.
- Boag, A., Glenn, A., Muster, T. H. et McCulloch, D. 2011.** Corrosion of AA2024-T3 Part I to III. *Corrosion science*. 2011, Vol. 53, pp. 17-40.
- Boag, A., Hugues, A. E., Wilson, N. C., Torpy, A., Macrae, C. M., Glenn, A.M. et Muster, T. H.. 2009.** How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corrosion science*. 2009, Vol. 51, 8, pp. 1565-1568.
- Bond, G.M. , Robertson, I.M. et Birnbaum, H.K. 1987.** The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys. *Acta Metallurgica*. 1987, Vol. 35, 9, pp. 2289-2296.
- Bond, G.M., Robertson, I.M. et Birnbaum, H.K. 1988.** Effects of hydrogen on deformation and fracture processes in high-purity aluminum. *Acta Metallurgica*. 1988, Vol. 36, 8, pp. 2193-2197.

- Buchheit, R., Grant, R., Hlava, P., Mckenzie, B. et Zender, G. 1997.** Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloys 2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997, Vol. 144, pp. 2624-2627.
- Campestrini, P., van Westing, E. P. M., van Rooijen, H. W. et de Wit, J. H. W. 2000.** Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique. *Corrosion Science*. 2000, Vol. 42, pp. 1853-1861.
- Charitidou, E., Papapolymerou, G., Haidemenopoulos, G. N., Hasiotis, N. et Bontozoglou V. 1999.** Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminium alloy 2024. *Scripta Materialia*. 1999, Vol. 41(12), pp. 1327-1332.
- de la Fuente, D., Otero-Huerta, E. et Morcillo, M. 2007.** Study of a long-term weathering of aluminium in the atmosphere. *Corrosion science*. 2007, Vol. 49(7), pp. 3134-3148.
- Dubost, B. et Sainfort, P. 1991.** Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium. *Les techniques de l'ingénieur*. 1991, M240.
- Evers, S., Senoz, C. et Rohwerder, M. 2013.** Hydrogen detection in metals: a review and introduction of a kelvin probe approach. *Science and technology of advanced materials*. 2013, Vol. 14, p. 014201.
- Galvele, J.R. et DeMicheli, S.M. 1970.** Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, 10. 1970, p. 795.
- Gao, Y., Hou, X., Mo, Q., Wei, C. et Quin, X. 2007.** Atomic bonding of precipitate and phase transformation of Al-Cu-Mg alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2007, Vol. 441(1-2), pp. 245-245.
- Guillaumin, V. et Mankowski, G. 1998.** Localised corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media. *Corrosion Science*, 41. 1998, pp. 421-438.
- Gutmann, E.M. 2007.** An inconsistency in "film rupture model" of stress corrosion cracking. *Corrosion Science*. 2007, Vol. 49, pp. 2289-2302.
- Hardwick, D.A., Taheri, M., Thompson, A. W. et Bernstein, I. M. 1982.** Hydrogen Embrittlement in a 2000-Series Aluminum Alloy. *Mattallurgical Transactions A*. 1982, Vol. 13A, pp. 235-239.
- Hugues, A., Muster, T. H., Boag, A., Glenn, A. M., Luo, C., Zhou, X., Thompson, G. E. et McCulloch, D. 2010.** Co-operative corrosion phenomena. *Corrosion science*. 2010, Vol. 52, pp. 665-668.
- Hugues, A.E., MacRae, C., Wilson, N., Torpy, A., Muster, T. H. et Glenn, A. M. 2010.** Sheet AA2024-T3: a new investigation. *Surface and Interface Analysis*. 2010, Vol. 42, pp. 334-338.

- Idrac, J. 2005.** Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre. s.l. : *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2005.
- Itoh, G., Koyama, K. et Kanno, M. 1996.** Evidence for the transport of impurity hydrogen with gliding dislocations in aluminum. *Scripta materialia*. 1996, Vol. 35, 6, pp. 695-698.
- Kamaya, M. et Haruna, T. 2007.** Influence of local stress on initiation behavior of stress corrosion cracking for sensitized 304 stainless steel. *Corrosion science*. 2007, Vol. 49(8), pp. 3303-3324.
- Kamoutsi, H., Haidemenopoulos, G., Bontozoglou, V. et Pantelakis, S. 2006.** Corrosion induced hydrogen embrittlement in aluminium alloy 2024. *Corrosion science*. 2006, Vol. 48(5), pp. 1209-1224.
- Kim, H.P., Song, R.H. et Pyun, S.I. 1988.** Effects of hydrogen recombination poisons on stress corrosion cracks initiation and propagation in Al-Zn-Mg alloys. *British Corrosion Journal*. 1988, Vol. 23, pp. 254-258.
- Kobayashi, T. 2000.** Strength and fracture of aluminum alloys. *Materials science and engineering A*. 2000, Vol. 286(2), pp. 333-341.
- Kolics, A., Polkinghorne, J.C. et Wieckowski, A. 1998.** Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum. *Electrochimica Acta*. 1998, Vol. 43(18), pp. 2605-2618.
- Kovarik, L., Court, S. A., Fraser, H. L. et Mills, M. J. 2008.** GPB zones and composite GPB/GPBII zones in Al-Cu-Mg alloys. *Acta Materialia*. 2008, Vol. 56, pp. 4804-4815.
- Koyama, M., Bashir, A., Rohwerder, M., Merzlikin, S. V., Akiyama, E., Tzuzaki, K. et Raabe, D. 2015.** Spatially and Kinetically Resolved Mapping of Hydrogen in a Twinning-Induced Plasticity Steel by Use of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015, Vol. 162 (12), pp. C638-C647.
- Larignon, C., Alexis, J., Andrieu, E., Lacroix, L., Odemer, G. et Blanc, C. 2013.** Combined Kelvin probe force microscopy and secondary ion mass spectrometry for hydrogen detection in corroded 2024 aluminium alloy. *Electrochimica acta*. 2013, Vol. 110, 484-490.
- Larignon, C., Alexis, J., Andrieu, E., Lacroix, L., Odemer, G. et Blanc, C. 2013.** Investigation of Kelvin probe force microscopy efficiency for the detection of hydrogen ingress by cathodic charging in an aluminium alloy. *Scripta Materialia*. 2013, Vol. 68, pp. 479-482.
- Lee, W.-J. et Pyun, S.-I. 2000.** Effect of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in .01 m NaCl solution. *Electrochimica acta*. 2000, Vol. 45(12), 1901-1910.
- Liu, X., Frankel, G. S., Zoofan, B. et Rokhlin, S. I. 2004.** Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3. *Corrosion science*. 2004, Vol. 46, pp. 405-425.
- Liu, X. et Frankel, G.S. 2006.** Effects of compressive stress on localized corrosion in AA2024-T3. *Corrosion science*. 2006, Vol. 48, pp. 3309-3329.

- Liu, X., Frankel, G. S., Zoofan, B. et Rokhlin, S. I. 2006.** Transition from Intergranular Corrosion to Intergranular. *Journal of The Electrochemical Society*, 153. 2006, pp. 42-51.
- Lu, G. et Kaxiras, E. 2005.** Hydrogen Embrittlement of Aluminum: The Crucial Role of Vacancies. *Physical review letters*. 2005, Vol. 94, p. 155501.
- Lynch, S. P.** International congress of fracture 4. Waterloo, Canada : s.n. **1997.** p. 859.
- Marsac, S. 1991.** Corrosion sous contrainte des alliages aluminium-lithium 2091 et 8090 en milieu neutres chlorés : influence de l'addition de sulfate et de nitrate. Thèse de doctorat, Institut National polytechnique de Toulouse, 1991.
- Menan, F. et Henaff, G. 2009.** Influence of frequency and exposure to a saline solution on the corrosion fatigue crack growth behavior of the aluminum alloy 2024. *International Journal of fatigue*. 2009, Vol. 31, pp. 1684-1695.
- Najjar, D., Magnin, T. et Warner, T.J. 1997.** Influence of critical surface defects and localized competition between anodic dissolution and hydrogen effects during stress corrosion cracking of a 7050 aluminium alloy. *Materials Science and Engineering*. 1997, Vol. A238, pp. 293-302.
- Oriano, R.A. et Josephic, P.H. 1972.** Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation. *Scripta Metallurgica*. 1972, Vol. 6, pp. 681-688.
- Paez, M.A., et al. 1996.** Barrier-Type Anodic Film Formation on an Al-3,5 wt% Cu Alloy. *Corrosion Science*. 1996, Vol. 38, 1, pp. 59-72.
- Pernot-Gehin, A. 2007.** *Etude des procédés de colmatage d'alliage d'aluminium anodisés*. s.l. : Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2007.
- Pourbaix, M. 1963.** *Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C*. Paris : Gauthier-Villars, 1963.
- Pressouyre, G.M. 1980.** Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. *Acta Metallurgica*. 1980, Vol. 28, 895-911.
- Reboul, M. 2008.** *Document de cours ENSEEG*. 2008.
- Reboul, M. et Develay, R. 2005.** Corrosion des alliages d'aluminium . *Techniques de l'ingénieur*. T.I., 2005, Vol. Cor325.
- Robertson , I.M. 1999.** The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engineering Fracture Mechanics*. 1999, Vol. 64, pp. 649-673.
- Robertson, I.M. 2001.** The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engineering fracture mechanics*. 2001, Vol. 68, pp. 671-692.
- Senoz, C., Evers, S., Stratmann, M. et Rohwerder, M. 2011.** Scanning Kelvin Probe as a highly sensitive tool for detecting hydrogen permeation with high local resolution. *Electrochemistry Communications*. 2011, Vol. 13, pp. 1542-1545.

- Smith, S. W. et Scully, J. R. 2000.** The Identification of Hydrogen Trapping States in an Al-Li-Cu-Zr Alloy Using Thermal Desorption Spectroscopy. *Metallurgical and materials transactions A*. 2000, Vol. 31A, pp. 179-193.
- Starke, Jr, E. A. et Staley, J. T. 1996.** Application of modern aluminium alloys to aircraft. *Progress in aerospace science*. 1996, Vol. 32, pp. 131-172.
- Szlarska-Smialowska, Z. 1999.** Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion science*. 1999, Vol. 41(9), pp. 1743-1767.
- Troiano, A.R. 2016.** The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016, Vol. 5, 6, pp. 557-569.
- Vargel, C. 2004.** *Corrosion of aluminium*. s.l. : Elsevier Science, 2004.
- Vargel, C. 1999.** *Corrosion de l'aluminium*. 1999.
- Wang, S.C. et Starink, M.J. 2007.** Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys. *Acta materialia*. 2007, Vol. 55, pp. 933-941.
- web14.** www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf. [En ligne]
- web15.** www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf. [En ligne]
- Young, G.A. et Scully, J.R. 1998.** The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum. *Acta materialia*. 1998, Vol. 46, pp. 6337-6349.
- Zhang, W et Frankel, G.S. 2003.** Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. *Electrochimica Acta*, 48. 2003, pp. 1193-1210.
- Zhang, W. et Frankel, G.S. 2000.** Anisotropy of localized corrosion in AA2024-T3. *Electrochemical and Solid State letters*, 3. 2000, p. 268.
- Zhang, W. et Frenkel, G.S. 2002.** Localized Corrosion Growth Kinetics in AA2024 Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 149. 2002, p. B510.
- Zhang, W., Ruan, S., Wolfe, D. A. et Frankel, G. S. 2003.** Statistical model for intergranular corrosion growth kinetics. *Corrosion Science*. 2003, Vol. 45, 2, pp. 353-370.
- Zhao, X., Frankel, G., Zoofan, B. et Rokhlin, S. 2003.** In situ X-ray radiographic study of intergranular corrosion in aluminium alloys. *Corrosion science*. 2003, Vol. 59, pp. 1010-1018.

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I.	COMPORTEMENT GENERAL : MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES DU MATERIAU D'ETUDE.....	74
I.1.	Caractérisation de l'état métallurgique du matériau d'étude.....	74
I.1.1.	Taille de grains	74
I.1.2.	Nature - densité des intermétalliques grossiers	76
I.1.3.	Caractérisation de la précipitation aux joints de grains.....	78
I.2.	Propriétés mécaniques	80
I.2.1.	Macroductilité	81
I.2.2.	Comportement en traction uniaxiale.....	81
I.3.	Comportement en corrosion	82
I.3.1.	Etude électrochimique.....	83
I.3.2.	Mécanismes.....	84
II.	METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	86
II.1.	Génération des défauts de corrosion	86
II.1.1.	Conditions d'exposition	86
II.1.1.1.	Essais en laboratoire.....	86
II.1.1.2.	Essais industriels.....	87
II.1.1.3.	Essais en environnement naturel.....	87
II.2.	Préparation des échantillons.....	88
III.	CARACTERISATION LOCALE DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE.....	89
III.1.	Analyse des défauts de corrosion générés en immersion continue	89
III.1.1.	Morphologie des défauts de corrosion	89
III.1.2.	Analyse statistique des paramètres caractéristiques des défauts de corrosion	90
III.2.	Influence des conditions d'exposition sur la morphologie des défauts de corrosion	96
III.2.1.	Morphologie des défauts de corrosion	97
III.2.2.	Analyse statistique des paramètres morphologiques caractéristiques des défauts de corrosion	98
III.3.	Caractérisation des défauts de corrosion par Microscopie Electronique à Transmission	101
III.3.1.	Défaut de corrosion généré par immersion continue	103
III.3.2.	Pointe de défaut.....	109
III.3.3.	Modification des conditions d'exposition	110
IV.	DISCUSSION.....	116
V.	REFERENCES.....	123

La détermination des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire nécessite une compréhension des mécanismes mis en jeu. Ceux-ci sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres tels que la température, le milieu ou la durée d'exposition. Dans ce travail, plusieurs conditions d'exposition ont été testées afin d'étudier leur influence sur les mécanismes et les cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire. Dans un premier temps, des essais d'immersion continue ont été réalisés pour différentes durées d'exposition. Dans un second temps, les résultats obtenus dans ce premier cas ont été comparés à ceux obtenus pour des essais réalisés en laboratoire, en industrie et dans des conditions d'exposition réelles.

Une fois les défauts de corrosion générés, une étude statistique a été réalisée afin d'analyser au mieux l'endommagement généré pour chaque condition d'exposition. Puis, une étude locale des défauts de corrosion a été effectuée à l'aide d'observations au MET afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion intergranulaire et le rôle des précipités riches en cuivre présents aux joints de grains. Bien entendu, avant de générer ces défauts de corrosion modèles, de les quantifier et de les analyser, une étude du matériau a été réalisée.

Ce chapitre débutera donc par l'étude de la microstructure, des propriétés mécaniques et du comportement en corrosion de l'alliage d'étude 2024 T351 en milieu NaCl 1M. La démarche expérimentale choisie pour générer des défauts de corrosion modèles suivant les différents types d'exposition retenus sera ensuite explicitée. Les différentes méthodes d'analyse statistique mises en œuvre sur la base d'observations au microscope optique afin de caractériser au mieux l'endommagement en corrosion seront ensuite présentées. Enfin, une caractérisation locale des défauts de corrosion intergranulaire générés suivant les différents types d'exposition sera menée afin d'étudier l'influence des conditions d'exposition sur les mécanismes de corrosion et sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire. En effet, des études ont montré que la nature des oxydes formés à l'intérieur du défaut de corrosion influence la cinétique de propagation de ces défauts. Ainsi, lors de leurs études basées sur l'influence de l'orientation des grains sur les mécanismes de corrosion intergranulaire, Luo, Zhou et Hashimoto ont souligné la présence d'une couche enrichie en cuivre qui protégerait l'intérieur du grain en favorisant ainsi une propagation de la corrosion le long des joints de grains (Luo, et al., 2012) (Zhou, et al., 2013) (Hashimoto et al., 2016) (Thompson, et al., 1999) (Pires, et al., 2000).

I. Comportement général : microstructure et propriétés du matériau d'étude

Le matériau de l'étude est un alliage d'aluminium de la série 2XXX, un alliage 2024 (AA 2024) à l'état T351 dont la composition est explicitée dans le Tableau I.1. Il se présente sous la forme d'une tôle épaisse (épaisseur 5 cm) fournie par Airbus Group Innovations, issue de la coulée 4-04-1103. Cet alliage a été le matériau d'étude des thèses de Christel Augustin et Céline Larignon (Augustin, 2008) (Larignon, 2011).

	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti
% massique	Base	4,464	1,436	0,602	0,129	0,057	0,030

Tableau I.1 : Composition du matériau d'étude, alliage 2024 T351

Compte tenu du lien étroit qu'il existe entre les phénomènes de corrosion et l'état microstructural du matériau, il convient avant toute étude de corrosion de déterminer l'état microstructural du matériau.

I.1. Caractérisation de l'état métallurgique du matériau d'étude

Lors de son élaboration, l'alliage 2024 T351 étudié a subi des traitements de mise en forme thermomécanique et notamment un laminage à chaud impactant sa microstructure. En effet, cette étape de laminage va entraîner une anisotropie, tant au niveau de la taille que de la forme des grains pouvant influencer les comportements mécanique et électrochimique du matériau.

Une étude de la taille de grains selon les différents plans ainsi qu'à travers l'épaisseur de la tôle a été réalisée afin, dans un premier temps, de connaître le matériau d'étude et surtout, afin de définir une zone de prélèvement des éprouvettes au sein desquelles seront générés les défauts de corrosion modèles.

I.1.1. Taille de grains

L'analyse de la taille de grains a été effectuée sur un échantillon parallélépipédique dont les dimensions et les différents plans étudiés sont indiqués sur la Figure I.1 a. La méthode des intercepts linéaires a été utilisée pour déterminer la taille des grains dans les différents plans. Celle-ci consiste à comptabiliser le nombre de grains interceptant un segment de longueur connue (Figure I.1 b) ; cette analyse a été réalisée grâce au logiciel d'analyse d'image « Image J » après étude par microscopie optique (MO) de l'échantillon.

Pour l'étude au MO en lumière polarisée, l'échantillon a préalablement été poli au papier SiC (grade 1200, 2400, 4000) puis à la pâte diamantée (3 μm et 1 μm) avant de subir une attaque électrolytique en milieu HBF_4 permettant de révéler la microstructure de l'échantillon. Les observations au MO ont été effectuées sur un microscope optique Olympus PGM. Les images ont été prises à deux profondeurs différentes (en peau (bande verte) et à cœur (bande bleue)) dans le plan TC - TL selon la direction TC, comme illustré sur la Figure I.1.

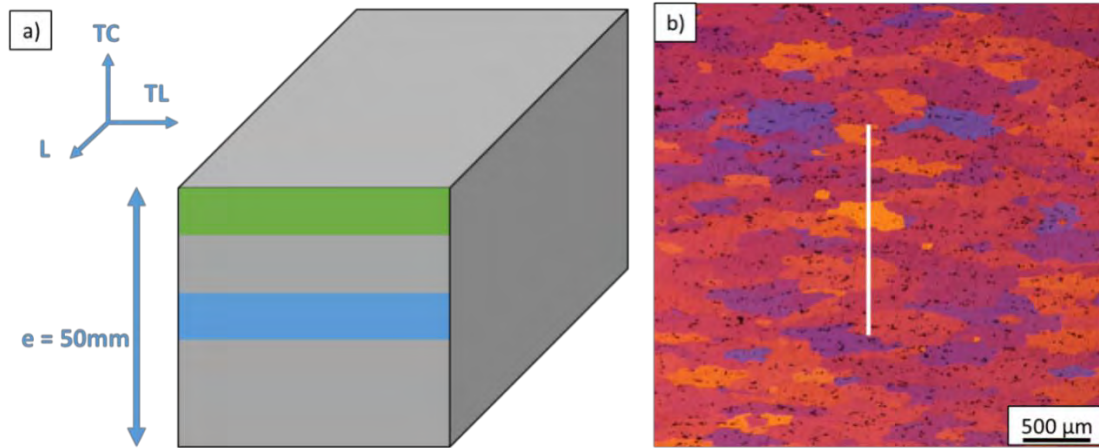


Figure I.1 : a) schéma de l'échantillon utilisé pour l'étude de la taille de grains (étude du cœur (bande bleue) et de la peau (bande verte)) par b) la méthode des intercepts linéaires.

Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure I.2 et comparés aux valeurs obtenues lors de la thèse de C. Larignon.

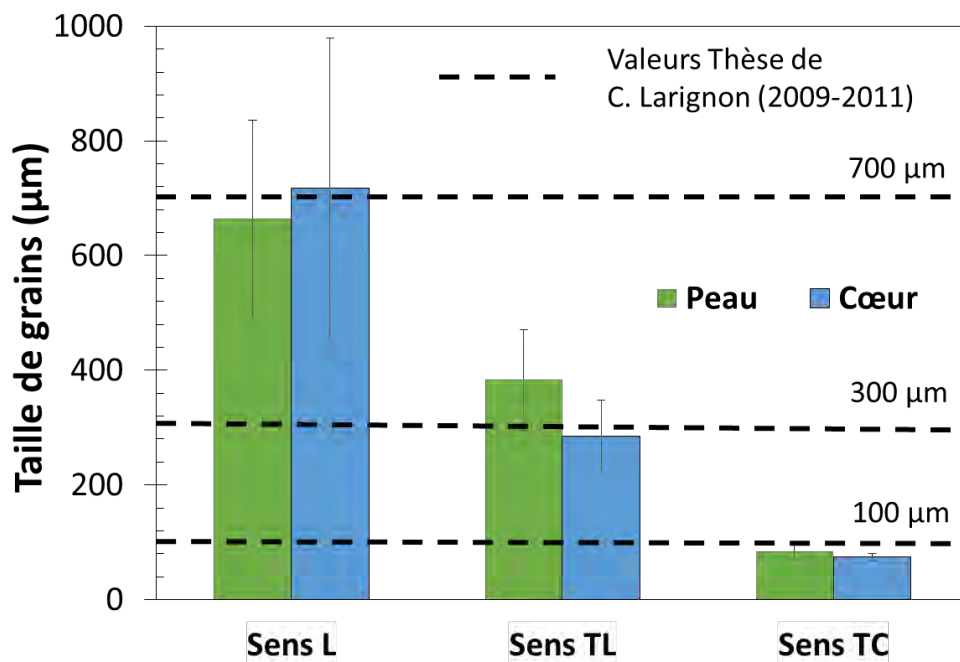


Figure I.2 : Analyse de la taille de grains de l'alliage d'étude 2024 T351

Ces résultats montrent une forte anisotropie au niveau de la taille des grains avec un « allongement » significatif des grains suivant la direction de laminage L. Il apparaît aussi une faible hétérogénéité de taille de grains entre la peau et le cœur de la tôle. Lors d'une étude préalable réalisée sur la même coulée (Pauze, 2008), il avait été mesuré un gradient de taille de grains dans l'épaisseur (direction TC) de la tôle. Néanmoins, seule l'extrême peau de la tôle (4mm) était affectée.

Outre la taille des grains, la nature et la densité des différents précipités présents au sein d'un alliage sont des facteurs cruciaux vis-à-vis du comportement mécanique et électrochimique de celui-ci.

1.1.2. Nature - densité des intermétalliques grossiers

La nature, la taille et la composition chimique des intermétalliques présents au sein du AA 2024 sont diverses ; elles ont été présentées dans le chapitre 1. L'étude se focalisera ici sur les particules intermétalliques grossières car ce sont des sites d'amorçage préférentiels de la corrosion.

Pour chaque plan caractéristique de la tôle, le nombre de particules intermétalliques grossières dont la surface est supérieure à $1\mu\text{m}^2$ a été quantifié par analyse d'images grâce au logiciel image J. Les observations ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour l'étude de la taille de grains. Dans chaque plan, une quarantaine de micrographies (images) ont été prises. Il apparaît que la fraction surfacique de particules se stabilise pour une vingtaine d'images analysées (Figure I.3). Ainsi, une étude basée sur l'analyse de 25 images est suffisante pour décrire la microstructure du matériau étudié pour ce qui concerne la fraction surfacique de particules intermétalliques grossières.

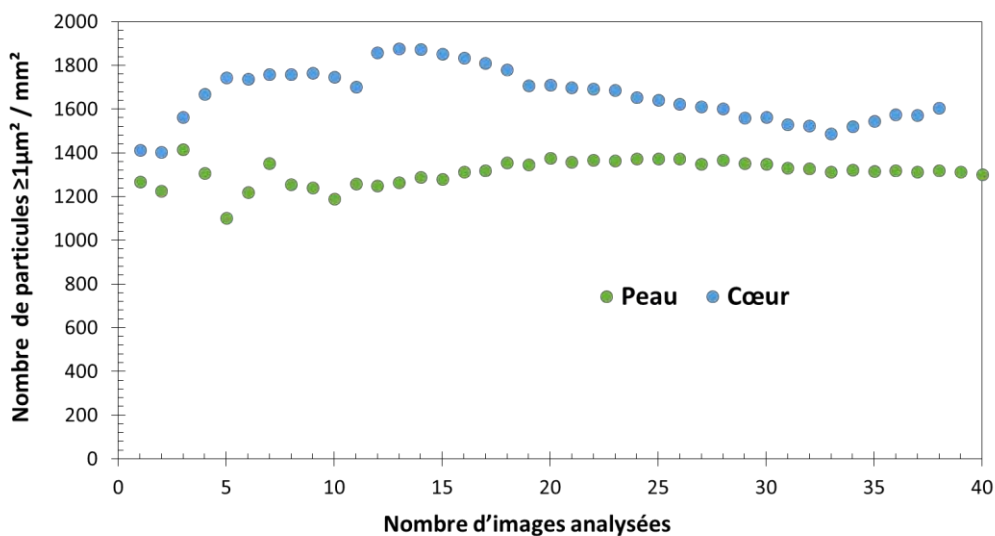


Figure I.3 : Fraction surfacique des particules intermétalliques grossières de surface supérieure à $1\mu\text{m}^2$ pour la face L-TL en fonction du nombre d'images traitées

Les résultats obtenus selon chaque plan, en peau et à cœur, sont résumés sur la Figure I.4.

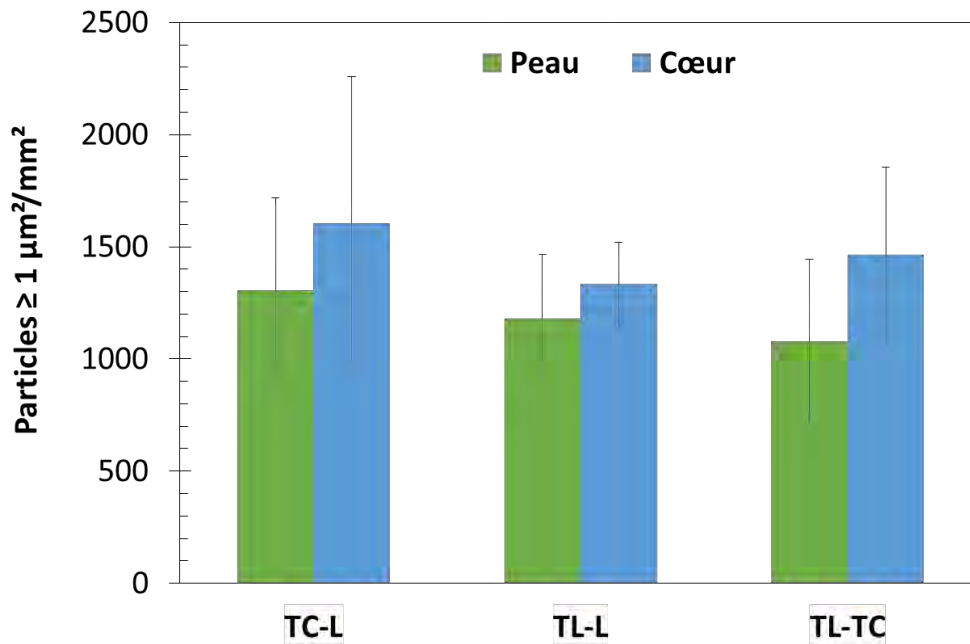


Figure I.4 : Densité surfacique de particules intermétalliques grossières de surface supérieure à $1 \mu\text{m}^2$ suivant les différents plans de la tôle.

Les résultats montrent que la densité surfacique d'intermétalliques grossiers est en moyenne plus importante au cœur de la tôle qu'en peau malgré une dispersion non négligeable des valeurs représentées par les barres d'erreurs. Dans cette étude, nous allons nous intéresser aux cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire. Il est donc nécessaire de se mettre dans les conditions les plus favorables à la propagation de la corrosion, donc les plus défavorables pour ce qui concerne l'intégrité des structures. En effet, les mécanismes d'amorçage des défauts de corrosion ne doivent pas être limitants et doivent au contraire être favorisés. Les intermétalliques grossiers étant connus pour être des sites d'amorçage préférentiels de la corrosion, tous les échantillons seront prélevés au cœur de la tôle où la densité surfacique d'intermétalliques est la plus élevée. Pour des raisons similaires, la face exposée au milieu agressif sera la face TL-TC afin de faciliter la propagation de la corrosion intergranulaire suivant la direction L (direction de propagation préférentielle de la corrosion (Zhang, et al., 2002)).

Pour la compréhension des phénomènes de corrosion, outre la densité de particules intermétalliques grossières, il est également important de prendre en compte la nature chimique de celles-ci. En effet, lors des phénomènes de corrosion localisée, ces particules peuvent jouer un rôle de cathode ou bien d'anode suivant leur composition chimique. Des pointés d'analyse effectués en EDX ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage - LEO435VP équipé d'un détecteur EDS PGT Imix (Ge) - afin d'identifier la nature des éléments chimiques présents dans les intermétalliques grossiers (Figure I.5).

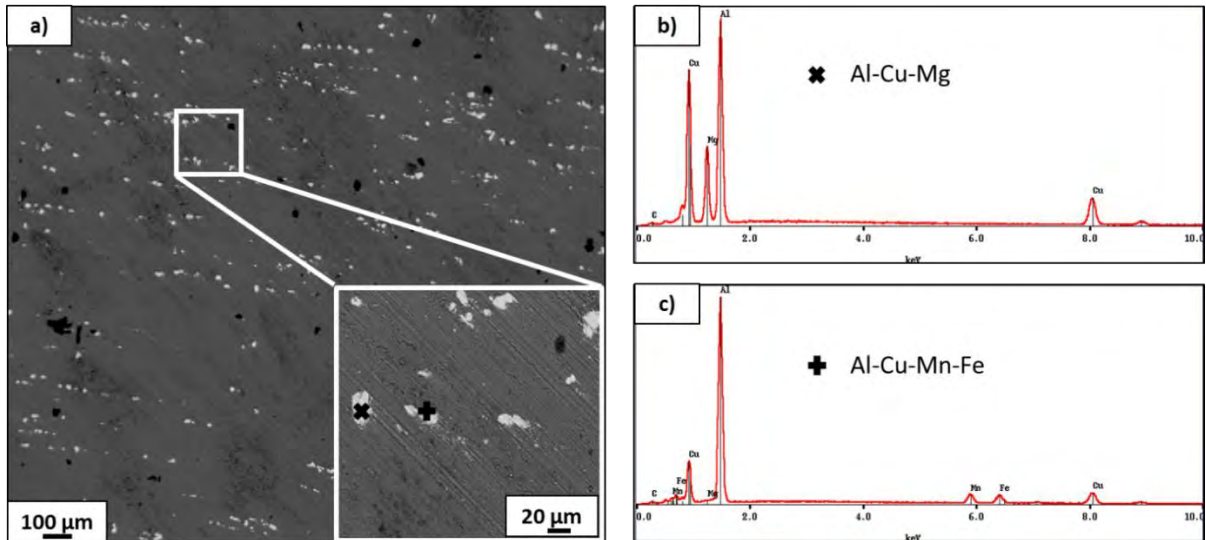


Figure 1.5 : a) Image en mode électrons rétrodiffusés de l'alliage d'aluminium 2024 T351. Les carrés blancs indiquent les zones au niveau desquelles les pointés EDX ont été réalisés pour donner les spectres présentés en b) et c).

Les analyses réalisées permettent de retrouver des résultats bien connus dans la littérature, à savoir la présence de deux types de particules intermétalliques grossières. En effet, bien qu'il soit connu que l'alliage d'aluminium 2024 peut présenter un grand nombre d'intermétalliques (Boag, et al., 2009), ceux-ci peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur composition : Al-Cu-Mg (Figure 1.5 b) et Al-Cu-Mn-Fe (Figure 1.5 c). La première famille joue un rôle d'anode vis-à-vis de la matrice et la seconde un rôle de cathode.

Ces intermétalliques grossiers seraient une des causes majeures de l'amorçage de la corrosion intergranulaire. Ils participeraient également à la propagation des défauts de corrosion intergranulaire même si un rôle essentiel est attribué aux précipités présents aux joints de grains qui constituent des chemins de propagation préférentiels pour la corrosion intergranulaire (Zhang, et al., 2003)(Guillaumin, et al., 1998) (Galvele, et al., 1970) (Wloka, et al., 2008).

1.1.3. Caractérisation de la précipitation aux joints de grains

La précipitation au niveau des joints de grains a été caractérisée à l'aide d'observations au Microscope Electronique à Transmission JEOL 2100F équipé d'un détecteur EDS Bruker. Ces observations ont été effectuées avec l'aide de Mme Marie-Christine Lafont.

La Figure 1.6 montre une image en champ clair d'un grain en axe de zone [011] au niveau duquel des dispersoïdes et d'autres précipités intermétalliques tels que ceux de type Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mn-Fe et Al-Cu-Mn ont été caractérisés.

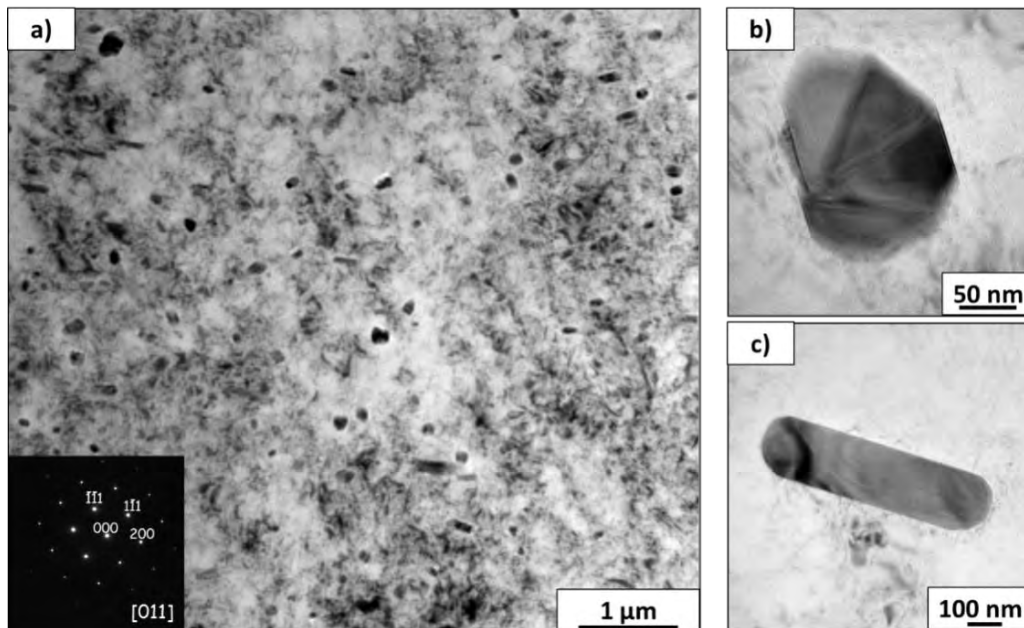


Figure I.6 : a) Image en champ clair d'un grain d'AA 2024 orienté en axe de zone [011] et de précipités intragranulaires de type Al-Cu-Mg ; Al-Cu-Mn-Fe ; Al-Cu-Mn b) et c) précipités Al-Cu-Mn

Des précipités de différentes formes ont été observés à l'intérieur des grains (Figure I.6 b)) et c)). Leurs tailles varient de l'ordre de la dizaine de microns à la centaine de nanomètres. De plus, des précipités ont aussi été observés au niveau des joints de grains comme illustré sur la Figure I.7.

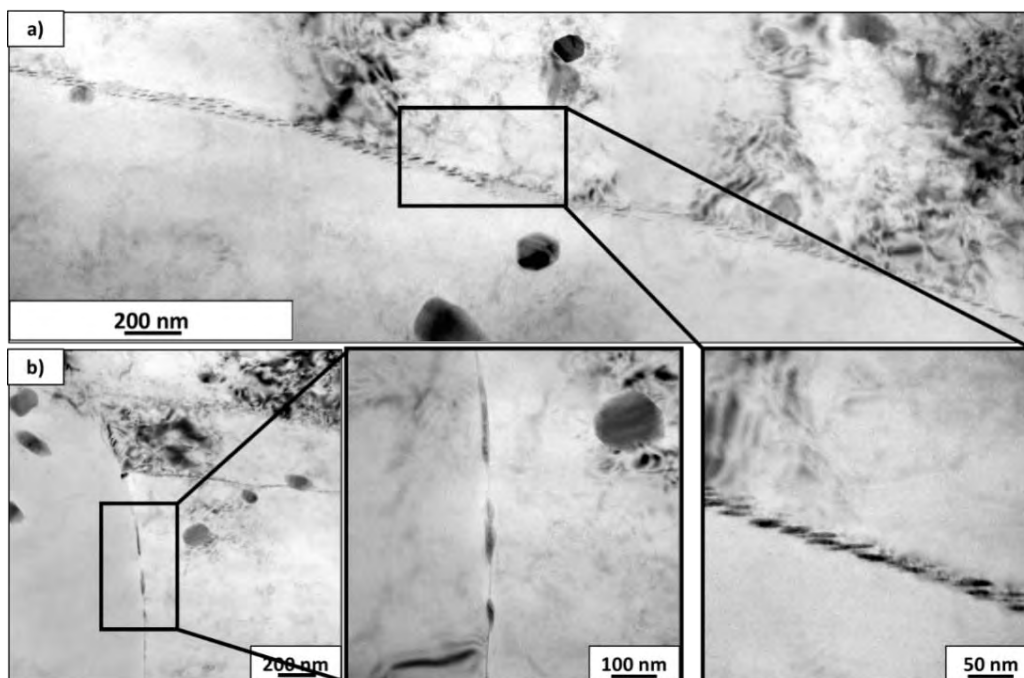


Figure I.7 : Image en champ clair de la précipitation continue aux joints de grains de l'alliage d'aluminium 2024 T351 étudié.

Plusieurs joints de grains ont été étudiés (Figure I.7 a et b) et des pointés d'analyse EDS ont été réalisés afin de caractériser la nature des différents précipités intergranulaires présents.

Trois « familles » de précipités intergranulaires ont ainsi pu être identifiées :

- Al_2CuMg (avec variation de la composition en Al et Cu par rapport à la matrice (Figure I.7 a) ou avec un fort pourcentage en Mg (Figure I.7 b).
- Al-Cu-Mn
- Al-Cu-Mn-Mg

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la présence d'une précipitation continue pour tous les joints de grains observés ; seule la nature des précipités différait d'un joint de grains à l'autre.

Ainsi, cette étude réalisée à différentes échelles d'observation de la microstructure du matériau a permis de mettre en évidence les points suivants :

- La taille des grains est différente selon les différentes directions de la tôle.
- La distribution surfacique des intermétalliques grossiers varie dans l'épaisseur de la tôle (direction TC).
- Une précipitation continue est observée aux joints de grains.

Ces observations, en accord avec la littérature, nous ont amenées à réaliser le prélèvement des échantillons au cœur de la tôle afin, dans un premier temps, de s'affranchir du gradient de propriétés cœur-peau, et surtout pour avoir une densité d'intermétalliques grossiers plus importante (synonyme d'un nombre de sites d'amorçage de la corrosion plus important).

De plus, le matériau présentant des grains allongés dans la direction de laminage L, la face exposée au milieu agressif sera la face TL-TC afin d'étudier la propagation de la corrosion intergranulaire dans la direction L qui est la plus favorable à la croissance des défauts de corrosion intergranulaire.

I.2. Propriétés mécaniques

La microstructure du matériau impacte également ses propriétés mécaniques. Certaines propriétés mécaniques du matériau seront étudiées dans ce travail, en particulier le comportement en traction uniaxiale, sur lequel s'appuie le protocole TpC, qui sera analysé en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

1.2.1. Macroducté

Afin de caractériser la dureté du matériau étudié, des essais de macroducté ont été réalisés. Les échantillons ont été au préalable polis mécaniquement au papier SiC de grade 1200. Une charge de 20 kg a été appliquée sur la face TL-TC à l'aide d'un macroduromètre possédant un indent Vickers. Une dureté moyenne de l'ordre de 144 HV a été mesurée.

1.2.2. Comportement en traction uniaxiale

Avant d'utiliser le protocole TpC, qui est basé sur l'évolution des propriétés mécaniques en traction uniaxiale du matériau après exposition en milieu corrosif et afin de déterminer les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire, il est nécessaire de caractériser les propriétés mécaniques du matériau « sain » avant exposition au milieu agressif.

Des essais de traction (une dizaine) ont été réalisés sur des éprouvettes dont la géométrie est représentée sur la Figure I.8. Il s'agit de la même géométrie que celle des éprouvettes qui seront exposées par la suite en milieu corrosif. Ces éprouvettes ont été polies mécaniquement à l'aide de papier SiC (grade 1200, 2400, 4000).

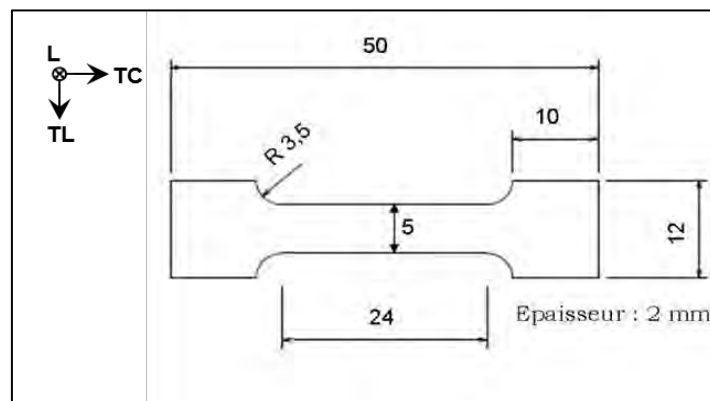


Figure I.8 : Dimensions des éprouvettes de traction utilisées

Les essais de traction ont été effectués sur une machine MTS à froid à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} selon la direction TC. Les courbes de traction obtenues sont représentées sur la Figure I.9 et les propriétés mécaniques sont récapitulées dans le Tableau I.2.

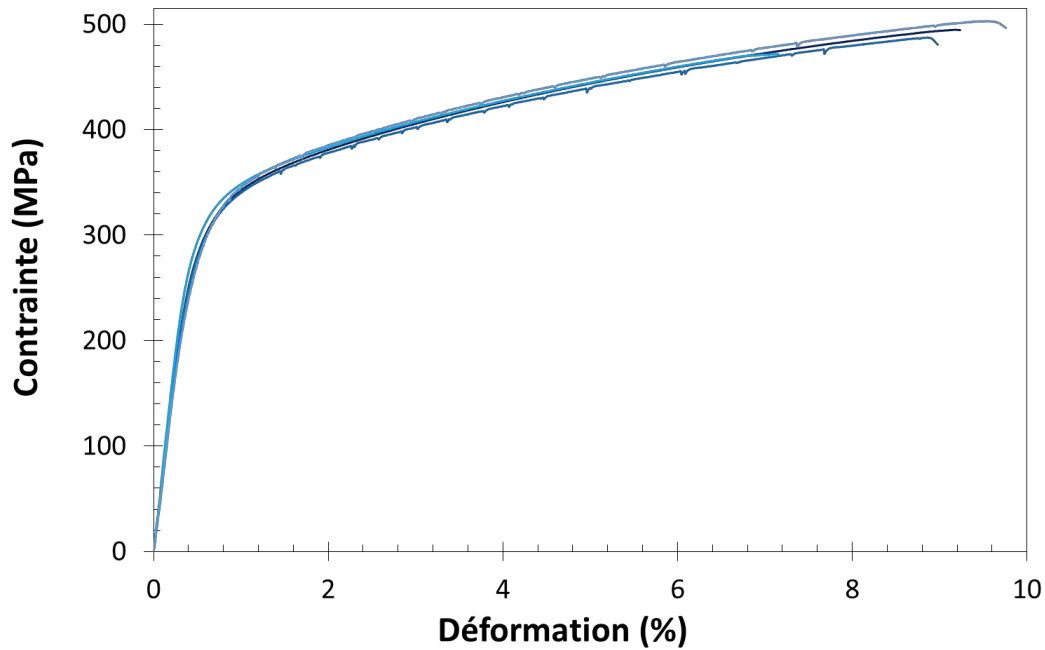


Figure I.9 : Essais de traction à 10^{-3} s^{-1} selon la direction TC sur un matériau sain

Propriétés mécaniques	Ar (%)	Module d'élasticité (GPa)	Rp _{0,2%} (MPa)	Rm (Mpa)
	8,1 ± 1	70 ± 0,4	313 ± 4	489 ± 13

Table I.2 : Propriétés mécaniques du matériau d'étude sain

Les essais de traction réalisés sur les éprouvettes (exemptes de corrosion) sont répétables. Aucun phénomène de striction n'est observable sur les courbes de traction, ce qui est vérifié sur les éprouvettes après la rupture. Les caractéristiques mécaniques déterminées sont tout à fait conformes à ce qui est attendu, par comparaison avec la littérature ou les différentes spécifications disponibles pour l'alliage 2024 T351.

I.3. Comportement en corrosion

Avant de générer des défauts de corrosion dits « modèles » et d'étudier leurs cinétiques de propagation, il est nécessaire de réaliser une étude préliminaire sur le comportement en corrosion du matériau.

1.3.1. Etude électrochimique

Le milieu d'étude choisi pour les tests en laboratoire est un milieu contenant des ions chlorures. En effet, ces derniers sont parmi les ions les plus agressifs d'un point de vue de la tenue à la corrosion. La concentration choisie est 1M car il s'agit de la concentration la plus fréquemment utilisée dans la littérature.

Un montage à trois électrodes a été utilisé avec une électrode de référence au calomel saturée en KCl, une contre-électrode de platine et l'électrode de travail. Les électrodes de travail ont été réalisées à partir d'un cube de 1 cm de côté prélevé au cœur de la tôle de l'alliage AA 2024 et enrobé à froid dans une résine, le contact électrique étant fait à l'aide d'un fil de cuivre (Figure I.10)

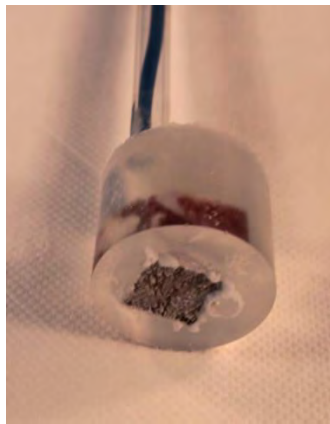


Figure I.10 : Electrode de travail en alliage d'aluminium 2024 T351 après exposition au milieu NaCl 1M

Avant les essais, l'électrode est polie mécaniquement au papier SiC (grade 1200, 2400, 4000) puis à la pâte diamantée 3 μm . La face exposée est la face TL-TC. Dans un premier temps, le potentiel libre (OCP) a été suivi dans le milieu NaCl 1M à température ambiante pendant une durée de 3000h. Les résultats sont présentés sur la Figure I.11.

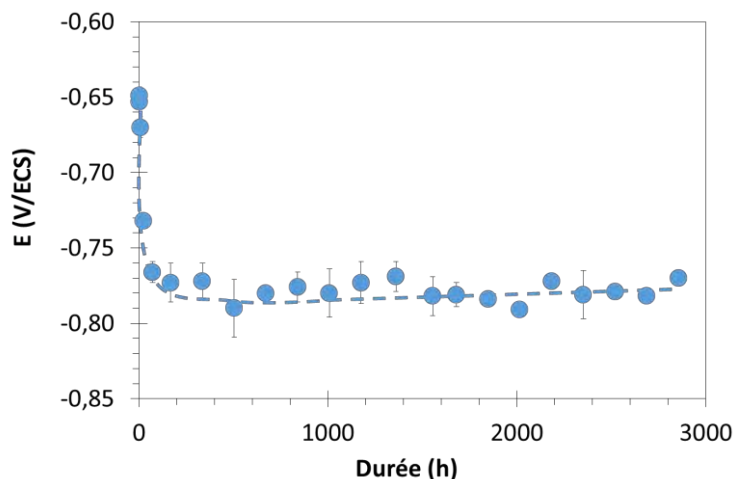


Figure I.11 : Suivi du potentiel libre en milieu NaCl 1M pendant 3000h

Le potentiel de corrosion se stabilise au bout de 72h environ à une valeur de $-0,77$ V/ECS, ce qui est conforme à la littérature. Néanmoins, on remarque déjà une première stabilisation du potentiel de corrosion au bout de 20 minutes à une valeur proche de $-0,64$ V/ECS.

Des essais de polarisation potentiocinétique ont également été réalisés en milieu NaCl 1M afin d'observer le comportement de l'alliage sous polarisation (Figure I.12).

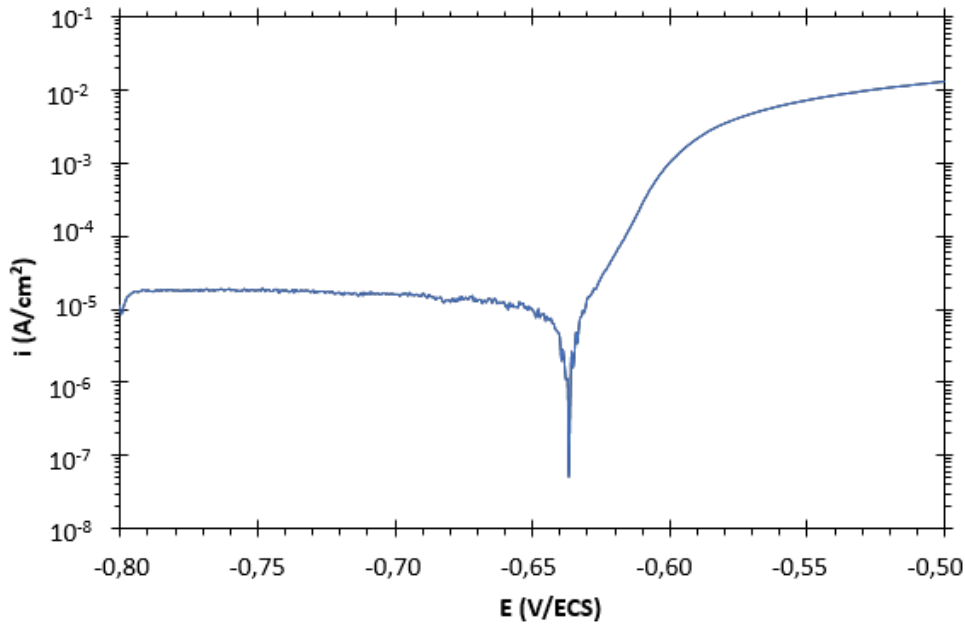


Figure I.12 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'alliage d'aluminium 2024 T351 en milieu NaCl 1 M, vitesse de balayage 250mV/h, à température ambiante

La courbe de polarisation potentiocinétique obtenue (Figure I.12) met en évidence un seul potentiel de rupture à $-0,64$ V/ECS correspondant au potentiel de corrosion de l'alliage 2024. On retrouve la valeur mesurée lors des mesures du potentiel libre (Figure I.11) après 30 minutes d'exposition à l'électrolyte. La courbe ne présente pas de palier de passivité ce qui montre que l'alliage 2024 T351 est sensible à la corrosion en milieu NaCl 1M à son potentiel de corrosion.

1.3.2. Mécanismes

Après le suivi du potentiel de corrosion en milieu NaCl 1 M, des observations au microscope optique ont été réalisées. Deux phénomènes de corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 ont été observés dès 6h d'immersion continue : corrosion par piqûres et corrosion intergranulaire (Figure I.13).

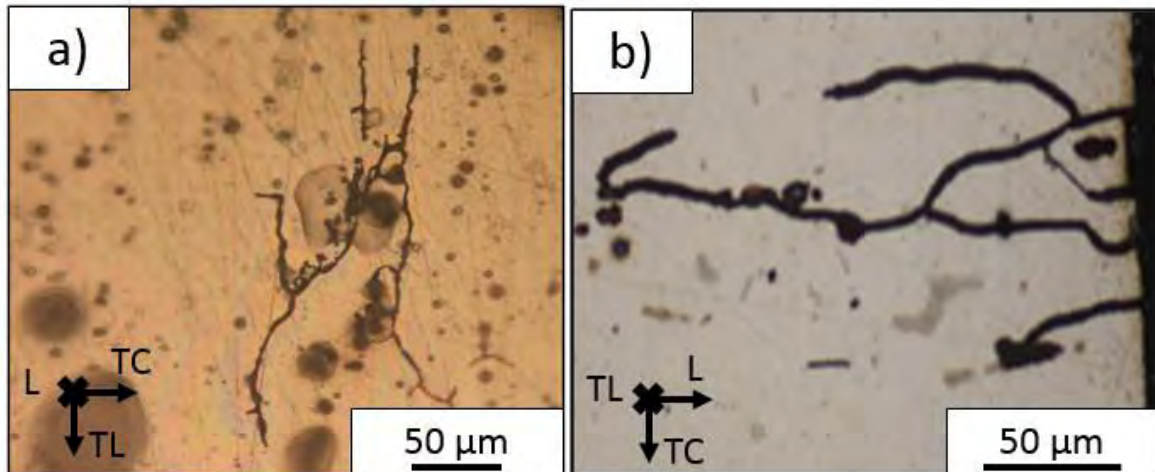


Figure I.13 : Images au MO des échantillons après 6 h d'immersion continue en milieu NaCl : a) surface b) en coupe

Une exposition au potentiel de corrosion en milieu NaCl 1 M est suffisante pour générer des défauts de corrosion intergranulaire. Il ne sera donc pas nécessaire de polariser les échantillons pour générer ces défauts.

En conclusion, la microstructure du matériau étudié a été caractérisée à différentes échelles d'observation ce qui nous a permis de déterminer la zone de prélèvement des échantillons en nous plaçant dans des conditions favorables pour la propagation de la corrosion intergranulaire.

Une précipitation continue au niveau des joints de grains a également été révélée en accord avec la sensibilité du matériau à la corrosion intergranulaire. Effectivement, l'étude du comportement électrochimique de l'alliage en milieu NaCl 1M a montré que les défauts de corrosion modèles pouvaient être générés sans polarisation de l'échantillon.

Enfin, les propriétés mécaniques de l'alliage ont également été étudiées afin d'avoir une base en vue de l'optimisation du protocole TpC (chapitre 3).

II. Méthodes et conditions expérimentales

Le matériau ayant été caractérisé, et les conditions de prélèvement ainsi que le milieu d'étude définis, les défauts de corrosion modèles ont pu être générés.

II.1. Génération des défauts de corrosion

Afin de déterminer les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire, des défauts ont été générés suivant différentes conditions d'exposition.

II.1.1. *Conditions d'exposition*

Afin de créer un endommagement le plus proche des conditions réelles d'utilisation de l'alliage, trois types d'exposition ont été testées. Ainsi, des essais en laboratoire, en industrie ainsi qu'en environnement naturel ont été réalisés.

II.1.1.1. Essais en laboratoire

Dans un premier temps, des essais en laboratoire ont été menés. Il s'agit ici simplement de réaliser des immersions continues en milieu NaCl 1M pour des durées variables. Dans le cadre de ces travaux, les immersions continues ont été réalisées pour des durées allant de 6h à 3000h d'exposition.

Des études antérieures (Augustin , 2008), ont également montré que la réalisation d'essais de corrosion avec cyclages générait un endommagement en corrosion plus représentatif de l'endommagement réel. Des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante (Cyclage Ambient : CA) ainsi qu'à froid (Cyclage froid : CF) ont donc été réalisés. Il s'agit en fait de réaliser successivement trois cycles comprenant chacun une phase de 8h d'immersion à température ambiante en milieu NaCl 1M suivie d'une phase de 16h d'émersion à température ambiante (CA) ou à -20°C (CF) (Figure II.1).

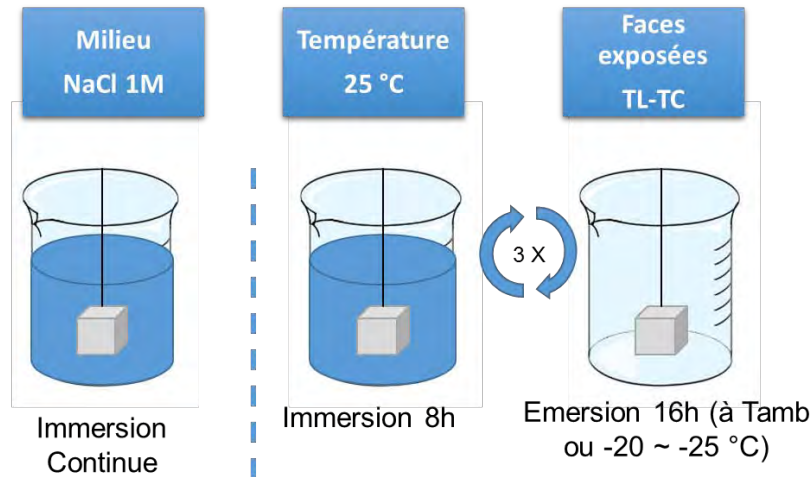


Figure II.1 : Schéma de principe de l'exposition en laboratoire : immersion continue - essais de corrosion avec cyclages

L'intérêt de ces essais dits de laboratoire est qu'ils nous offrent la possibilité de contrôler parfaitement les différents paramètres majeurs pour ce qui concerne l'endommagement en corrosion (température, nature et concentration de l'électrolyte...).

II.1.1.2. Essais industriels

Pour les essais industriels, nous remercions Mr Jérôme Delfosse (Airbus Group) qui nous a permis de réaliser ces expositions.

En industrie, les tests permettant de caractériser l'endommagement en corrosion consistent en une exposition en Brouillard Salin Neutre (BSN). Des échantillons ont pu être exposés en BSN pour des durées variant de 6h à 3000h (Figure II.2. a).

II.1.1.3. Essais en environnement naturel

Des essais en environnement naturel ont également pu être réalisés grâce à Mr Jérôme Delfosse.

Il s'agit précisément d'expositions en milieu marin naturel, réalisées sur l'île du Pilier pour des durées variant de 1 à 4 mois (Figure II.2 b).

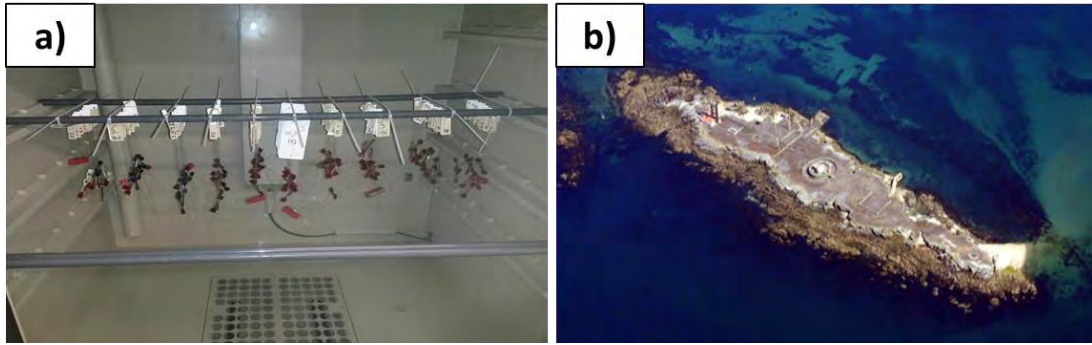


Figure II.2 : a) Chambre d'exposition des essais en Brouillard Salin neutre ; b) site d'exposition naturel des échantillons.

Les essais industriels de type BSN étaient intéressants à réaliser car ce sont précisément ces types d'essais qui sont utilisés dans l'industrie pour qualifier les matériaux. De plus, les essais en environnement naturel sont identifiés par Airbus Group comme les expositions conduisant à un endommagement en corrosion le plus représentatif de ce qui est observé sur pièces avions.

II.2. Préparation des échantillons

Avant d'être exposés à l'un des trois milieux agressifs décrits précédemment, les échantillons ont été préparés de la manière suivante.

Des pavés de dimensions 5 cm x 1 cm x 1 cm ont été prélevés au cœur de la tôle comme illustré sur la Figure II.3.

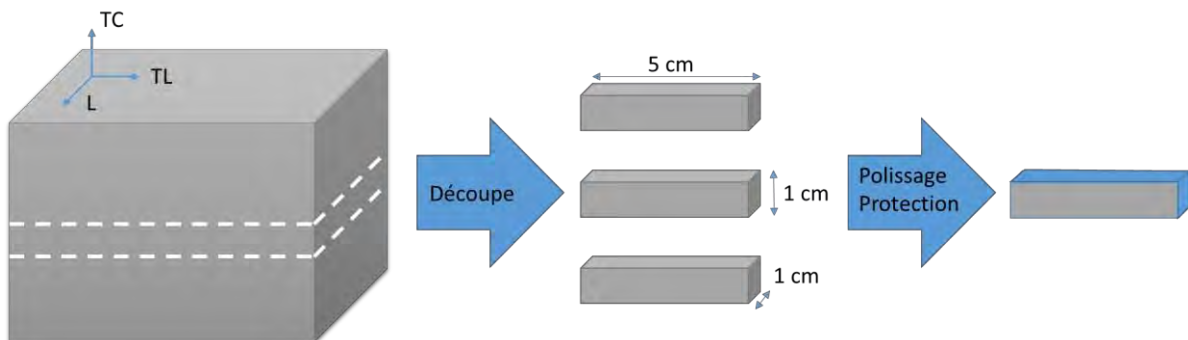


Figure II.3 : Schéma de préparation des échantillons

Une fois les échantillons prélevés, leur face TL-TC a été polie mécaniquement au papier SiC (grade 1200, 2400, 4000) puis à la pâte diamantée 3 μm .

Les échantillons ont été rincés à l'eau distillée à chaque changement de papier SiC puis ont été mis aux ultrasons avant et après polissage à la pâte diamantée.

Une fois polies, les faces non exposées au milieu agressif ont été protégées grâce à un vernis. En effet, comme expliqué précédemment, seule la face TL-TC des échantillons est exposée au milieu agressif afin d'étudier la propagation de la corrosion intergranulaire suivant la direction L.

Toutes les faces (excepté la face TL-TC) ont donc été dans un premier temps recouvertes de peinture à l'aide d'un marqueur puis après séchage, d'une couche de vernis.

Les échantillons ont enfin été suspendus à l'aide d'un fil de nylon dans le milieu d'exposition souhaité.

III. Caractérisation locale des défauts de corrosion intergranulaire

Les défauts de corrosion modèles ainsi générés ont été caractérisés, d'abord à l'échelle du MO, les paramètres analysés étant la longueur, la largeur et la densité des défauts. Cette étude avait pour but de déterminer la cinétique de propagation des défauts de corrosion intergranulaire suivant les conditions d'exposition. Ces mêmes défauts de corrosion ont ensuite été étudiés au MET de façon à préciser les mécanismes de propagation de la corrosion intergranulaire.

III.1. Analyse des défauts de corrosion générés en immersion continue

III.1.1. Morphologie des défauts de corrosion

La Figure III.1 présente des sections transverses d'échantillons corrodés en milieu NaCl 1 M après immersion continue d'une durée de 24h (Figures a et b) et 168h (Figures c et d). Pour une durée d'immersion courte (<168h), la majorité des défauts observés sont courts et fins comme illustré sur la Figure III.1 a. Néanmoins, quelques défauts longs sont également observés : ceux-ci sont fins et ramifiés comme illustré sur la Figure III.1 b. Pour des durées d'immersion plus longues (>168h), un élargissement des défauts de corrosion est observé pour la plupart des défauts (Figure III.1 d). Cependant, quelques défauts fins et plus ramifiés sont aussi présents comme le montre la Figure III.1 c. Ces observations montrent que la propagation de la corrosion intergranulaire se traduit par une augmentation de la longueur mais également de la largeur des défauts de corrosion.

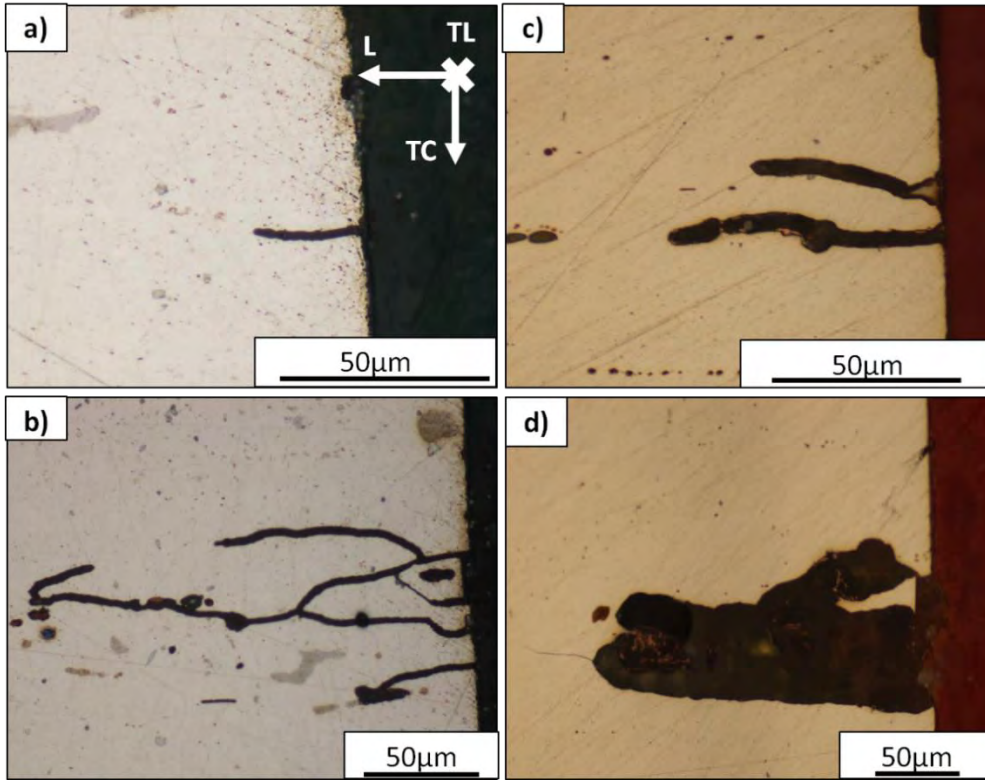


Figure III.1 : Défauts de corrosion intergranulaire observés sur des échantillons d’alliage 2024 en microscopie optique après immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pendant : a) b) 24h et c) d) 168h

Afin de caractériser précisément l’endommagement en corrosion, cette évolution de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire au cours du temps d’immersion en milieu NaCl 1M a été étudiée de manière approfondie.

III.1.2. Analyse statistique des paramètres caractéristiques des défauts de corrosion

La méthode la plus classique pour caractériser les défauts de corrosion en termes de longueur, largeur et densité est l’étude au microscope optique (MO), en coupe, d’échantillons corrodés. Ainsi, après immersion continue, des échantillons de 5cmx1cmx1cm ont été découpés en cubes de 1 cm de cotés selon le plan TC-L et étudiés au MO comme illustré sur la Figure III.2.



Figure III.2 : Méthodologie mise en place pour analyser la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire pour l’alliage d’aluminium 2024

La problématique de base, pour une telle analyse, est que la définition de la longueur, de la largeur et de la densité des défauts de corrosion intergranulaire peut varier d'un expérimentateur à l'autre. Dans le cadre de cette étude, seuls les paramètres longueur et densité de défauts ont été retenus pour une analyse quantitative. Le paramètre 'largeur' n'a été analysé que d'un point de vue qualitatif. Trois méthodes d'analyse de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire ont été développées afin de mieux étudier l'endommagement en corrosion.

Les différentes méthodes d'analyse sont schématisées sur la Figure III.3. La première consiste à considérer que plusieurs joints de grains corrodés mais reliés entre eux ne forment qu'un seul défaut de corrosion qui, de ce fait, est ramifié. On considère alors la longueur de la ramification la plus grande (même si celle-ci est « fine ») comme étant la longueur du défaut. Pour analyser la largeur du défaut, toutes les ramifications fines sont considérées.

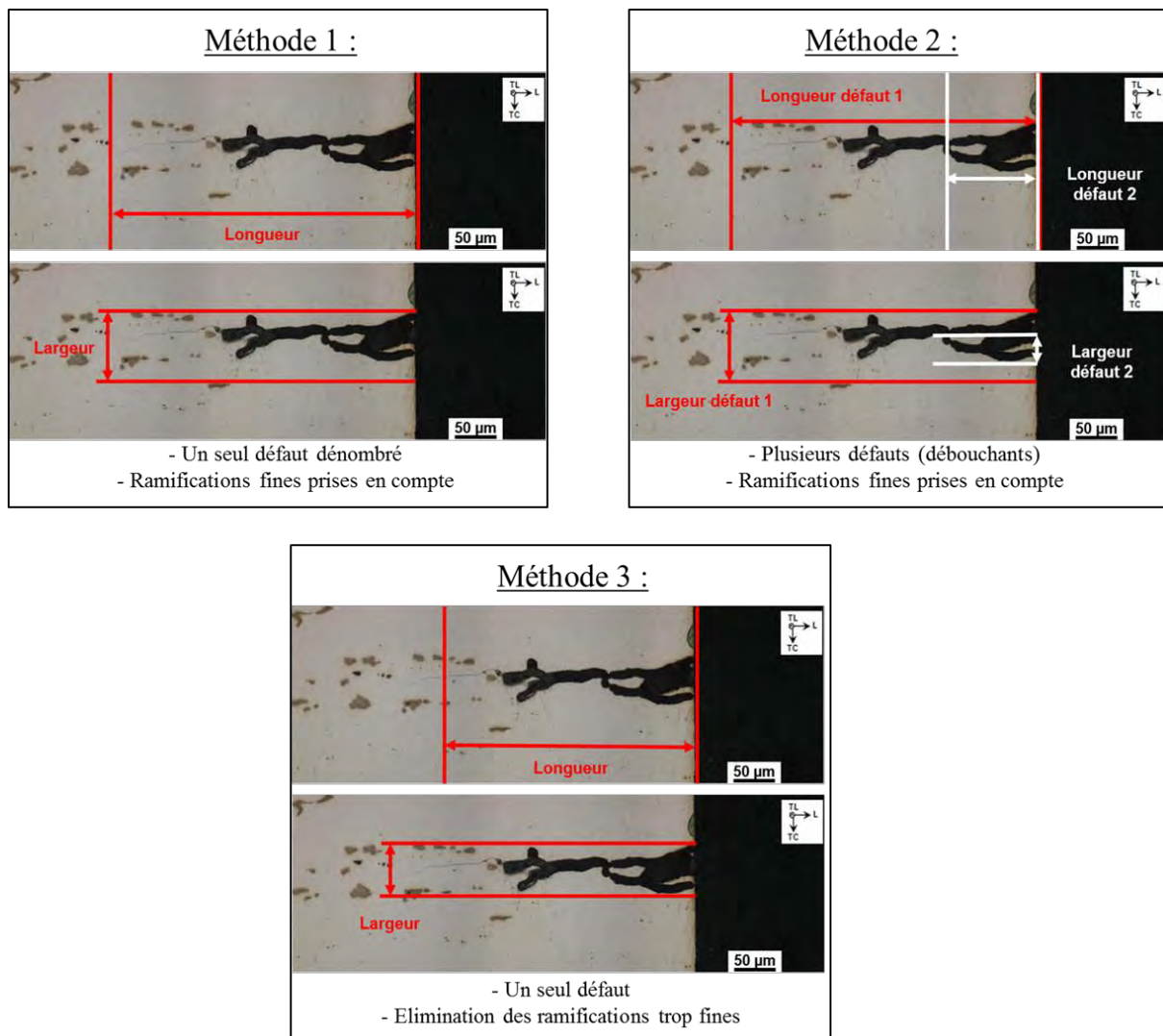


Figure III.3 : Représentation des trois méthodes de caractérisation optique développées sur un défaut de corrosion intergranulaire obtenu après immersion continue.

La deuxième méthode développée consiste à considérer qu'un joint de grain corrodé correspond à un défaut de corrosion dans la mesure où il débouche en surface indépendamment du reste du réseau de joints de grains corrodés. Les ramifications fines (difficilement observables au microscope optique) sont considérées pour apprécier la largeur du défaut de corrosion (Figure III.3).

Enfin, dans la dernière méthode de caractérisation au MO, un seul défaut de corrosion sera comptabilisé, comme pour la méthode 1, lorsqu'il y a un réseau de joints de grains corrodés mais les ramifications « trop fines » ne seront pas comptabilisées ni pour déterminer quantitativement la longueur du défaut ni pour apprécier sa largeur (Figure III.3).

Ainsi, alors que la méthode 1 privilégie le volume d'endommagement global que pourrait induire un défaut de corrosion, la méthode 2 permet de mieux apprécier le nombre de joints de grains corrodés. La méthode 3 visait, par comparaison avec la méthode 1, à évaluer l'élargissement global des défauts de corrosion.

La Figure III.4 donne les distributions des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire obtenues en appliquant les trois méthodes pour un alliage d'aluminium 2024 immergé pendant 6h en immersion continue en milieu NaCl 1M.

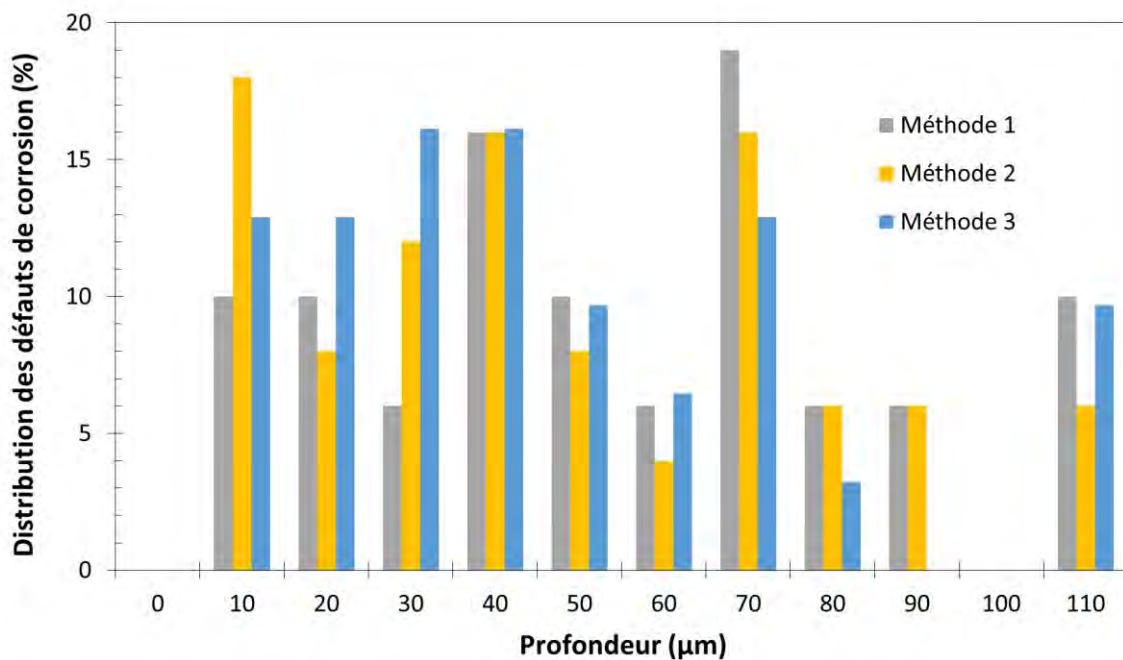


Figure III.4 : Distribution des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire pour un échantillon d'AA 2024 après 6h d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante

Après 6h d'immersion, une seule population de défauts de corrosion intergranulaire est observée. La distribution des profondeurs des défauts est très large, répartie de manière considérée monomodale entre 10 et 110 µm, et centrée sur une valeur de 50 µm.

Pour ce qui concerne la comparaison entre les trois méthodes, aucune différence significative n'est à remarquer, ce qui est vrai quelle que soit la durée d'immersion. L'étude réalisée ici concernant un alliage utilisé pour des pièces de structures aéronautiques, la méthode 1 a été retenue car elle permet d'apprécier le mieux l'endommagement volumique que l'on essaiera d'évaluer dans le chapitre 3, en utilisant le protocole TpC. Ainsi, par la suite, lorsque l'on parlera de profondeur (ou de largeur) de défaut de corrosion mesurée par MO, on parlera des résultats obtenus avec la méthode 1.

La Figure III.5. présente les distributions des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire déterminées pour des durées d'immersion en milieu NaCl 1M de 6, 24, 168 et 3000h. Une augmentation de la profondeur des défauts de corrosion est clairement observée lorsque la durée d'immersion augmente : cela se traduit par un déplacement de la distribution vers des valeurs de profondeur plus grandes avec l'augmentation de la durée d'immersion.

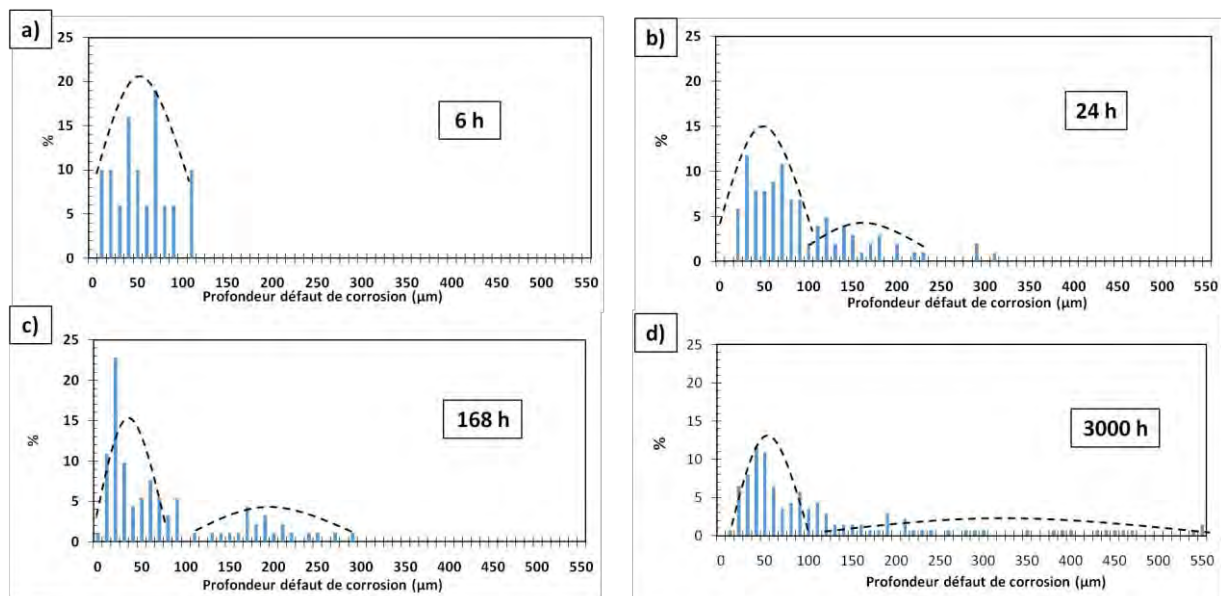


Figure III.5 : Evolution de la distribution des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire développés dans l'alliage AA 2024 en fonction de la durée d'immersion continue : a) 6h, b) 24h, c) 168h, d) 3000h en milieu NaCl 1M à température ambiante.

Si l'on étudie maintenant ces distributions de manière plus précise, il apparaît qu'elles deviennent progressivement bimodales avec l'augmentation de la durée d'immersion.

En effet, pour une durée d'immersion courte (6h), une seule population de défauts est observée. Au contraire, à partir d'une durée d'immersion de 24h, les distributions commencent à « s'étaler » et deux populations de défauts peuvent être distinguées (Figure III.5 b) c) et d). Ainsi, la première population de défauts est toujours centrée autour d'une profondeur de 50-60 µm avec une légère diminution observée pour les durées d'immersion longues telles que 168h (Figure III.5 c). La deuxième population

correspond à une distribution des profondeurs plus « étalée » dont la valeur moyenne augmente avec la durée d'immersion.

La première population de défauts de corrosion peut être mise en relation avec la première morphologie de défauts observés, à savoir les défauts fins, peu profonds qui sont considérés comme caractéristiques du processus d'amorçage de la corrosion intergranulaire. Le fait que leur longueur moyenne n'évolue pas avec la durée d'immersion est tout à fait en accord avec cette interprétation. La deuxième population de défauts correspond quant à elle à la deuxième morphologie de défauts de corrosion observés, en l'occurrence les défauts plus longs et plus larges observés à partir d'une durée d'immersion importante. Ces défauts dont la longueur augmente avec la durée d'immersion illustrent le processus de propagation de la corrosion intergranulaire.

Compte-tenu des remarques précédentes, pour caractériser précisément l'endommagement en corrosion, il est nécessaire de considérer séparément ces deux populations de défauts de corrosion : on calculera donc une profondeur moyenne des défauts de corrosion pour chacune de ces deux populations de défauts, à savoir les défauts « courts » (amorçage de la corrosion) et les défauts longs (propagation de la corrosion) comme représenté sur la Figure III.6. Bien entendu, pour une durée d'immersion de 6h, une seule population de défauts ayant été observée, une seule profondeur moyenne a été calculée.

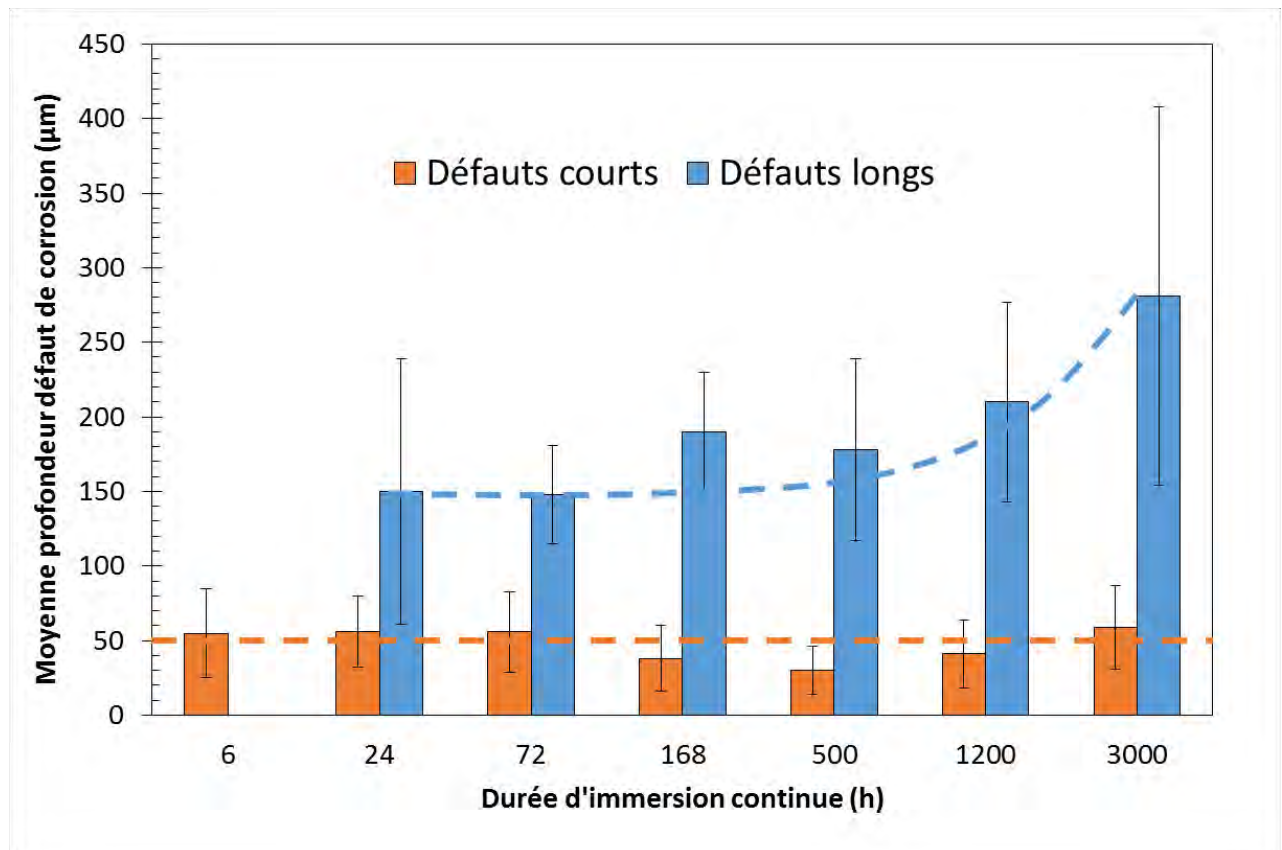


Figure III.6 : Evolution de la profondeur moyenne des deux populations de défauts de corrosion intergranulaire observés pour l'alliage AA 2024 en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante.

Comme cela avait été observé en comparant les distributions des profondeurs des défauts tracés pour les différentes durées d’immersion, le calcul des profondeurs moyennes des défauts de corrosion montre que la profondeur moyenne des défauts courts est constante au cours du temps ce qui montre que les phénomènes d’amorçage de la corrosion intergranulaire perdurent au cours du temps : de nouveaux défauts de corrosion intergranulaire s’initient sans cesse. Une légère diminution de cette valeur est observée pour des durées d’immersion de 168h et 500h ce qui peut certainement s’expliquer par une incertitude de mesure liée à la nécessité sans doute d’augmenter le nombre de défauts de corrosion observés afin d’améliorer la représentativité des valeurs. La valeur moyenne de la profondeur des défauts longs augmente quant à elle de manière exponentielle au cours du temps ce qui montre qu’un certain nombre de défauts de corrosion au moins continuent à se propager au cours du temps, et cela même pour des durées d’immersion longues.

Afin de compléter l’étude de cet endommagement en corrosion, la répartition des défauts courts et des défauts longs (Figure III.7) ainsi que la densité des défauts de corrosion ont été calculées.

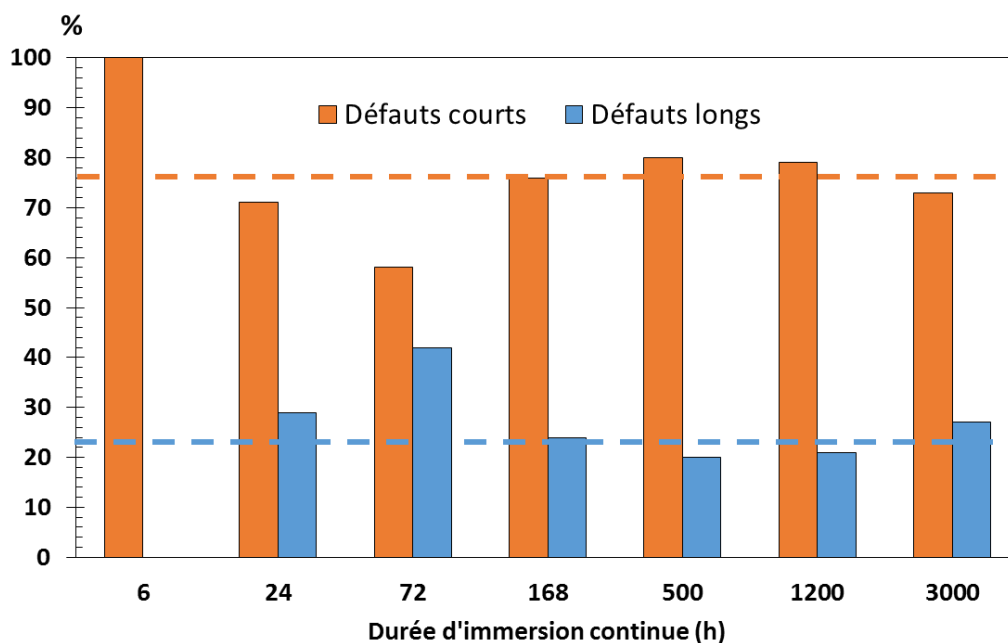


Figure III.7 : Evolution de la répartition des défauts de corrosion intergranulaire en fonction de la durée d’immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pour l’alliage AA 2024.

Excepté pour une durée d’immersion de 6h, pour laquelle 100% des défauts de corrosion sont courts, la proportion des défauts courts est voisine de 80% tandis que les défauts longs représentent donc environ 20% des défauts de corrosion, et cela quelle que soit la durée d’immersion.

Toutefois, même si la répartition des défauts semble peu varier au cours du temps, la densité linéique quant à elle varie avec le temps comme illustré sur la Figure III.8.

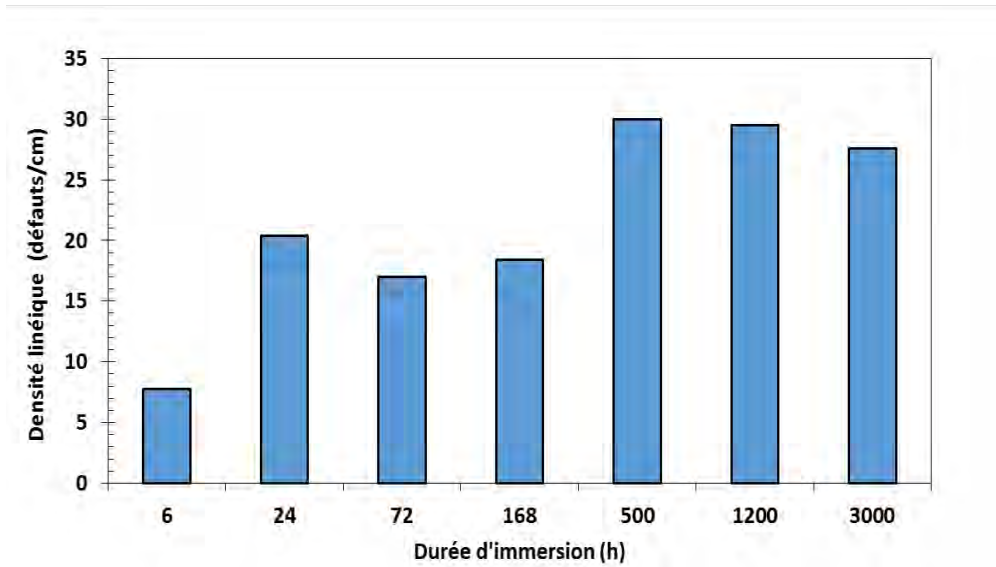


Figure III.8 : Evolution de la densité linéique de défauts de corrosion intergranulaire en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pour l'alliage AA 2024.

La Figure III.8 montre que la densité linéique de défauts de corrosion intergranulaire augmente avec la durée d'immersion continue. Cela est en parfait accord avec les résultats précédents : le maintien d'une population de défauts courts, de nouveaux défauts s'initiant donc sans cesse, tandis qu'un certain nombre de défauts se propagent : le nombre total de défauts augmente donc.

III.2. Influence des conditions d'exposition sur la morphologie des défauts de corrosion

Comme indiqué précédemment, pour rendre compte de l'endommagement en corrosion observé pour des pièces réelles, d'autres conditions d'exposition qu'une simple immersion continue ont été étudiées. Les résultats montrent que suivant le type d'exposition réalisée, la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire change de manière significative (Figure III.9).

III.2.1. Morphologie des défauts de corrosion

La comparaison des Figures III.9 a), b) et c) montre que, dans le cas d'une exposition de type brouillard salin neutre et en exposition naturelle, les défauts de corrosion sont plus ramifiés et plus fins.

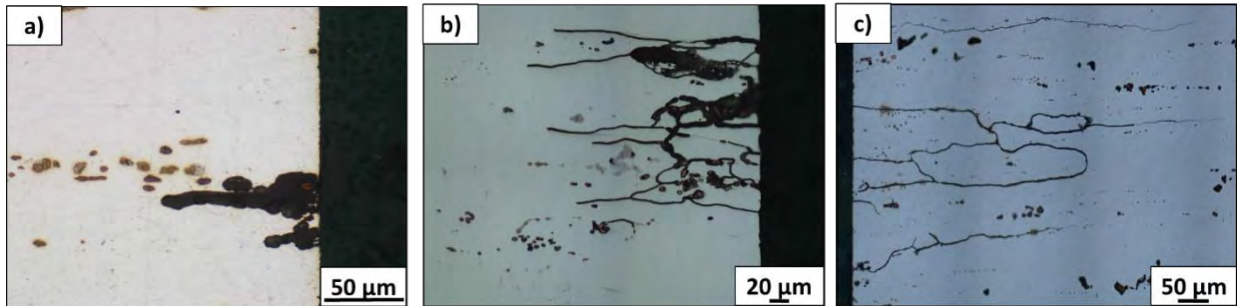


Figure III.9 : Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire : a) après 72h d'immersion continue, b) après 72h au Brouillard Salin Neutre, c) après 1 mois d'exposition en milieu naturel

Afin de reproduire ce type d'endommagement en laboratoire, des essais de corrosion avec cyclages ont été réalisés (Figure II.1). La morphologie des défauts de corrosion ainsi obtenus est représentée sur la Figure III.10 et comparée à la morphologie de défauts de corrosion obtenus après 24h d'immersion continue (durée totale des phases d'immersion pendant les essais de corrosion avec cyclages).

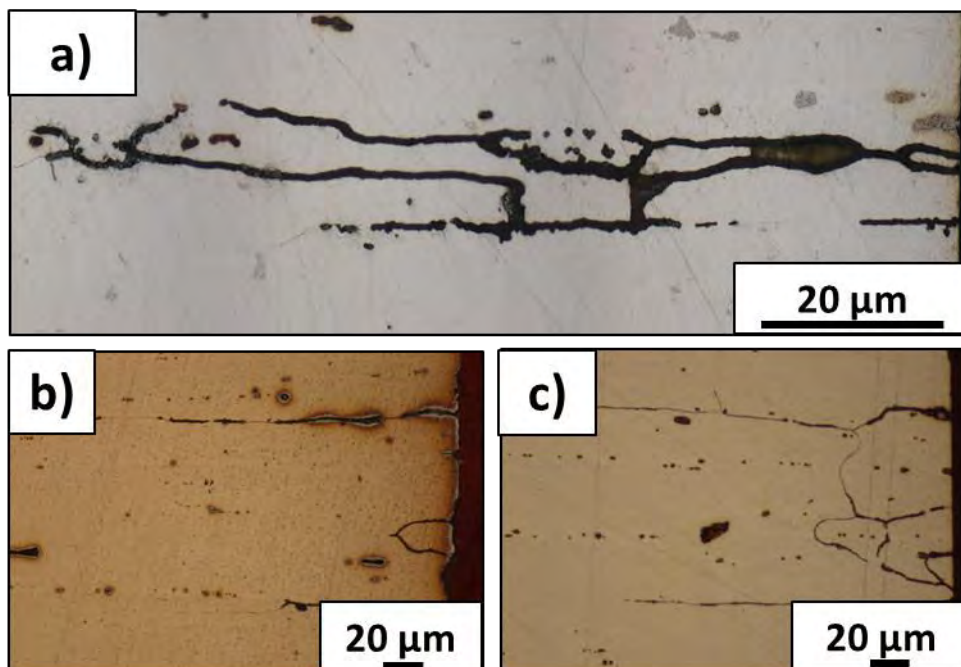


Figure III.10 : Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire après exposition en milieu NaCl 1 M à température ambiante pour l'alliage AA 2024 : a) 24h d'immersion continue, b) essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, c) essais de corrosion avec cyclages (phase d'émersion à températures négatives)

Les défauts générés lors de ces essais apparaissent plus fins que ceux obtenus en immersion continue. Néanmoins, contrairement aux résultats énoncés dans la thèse de Christel Augustin, ils ne semblent pas significativement plus ramifiés. On notera toutefois que leur morphologie est assez similaire à celle des défauts générés par essais BSN ou exposition en milieu naturel. Ainsi, l'alternance de phases d'immersion et d'émersion modifie significativement la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire.

III.2.2. Analyse statistique des paramètres morphologiques caractéristiques des défauts de corrosion

De façon à compléter cette analyse, les distributions de la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire ont également été tracées pour des essais de corrosion avec cyclages et des essais de type BSN pour différentes durées d'exposition au milieu agressif (Figure III.11).

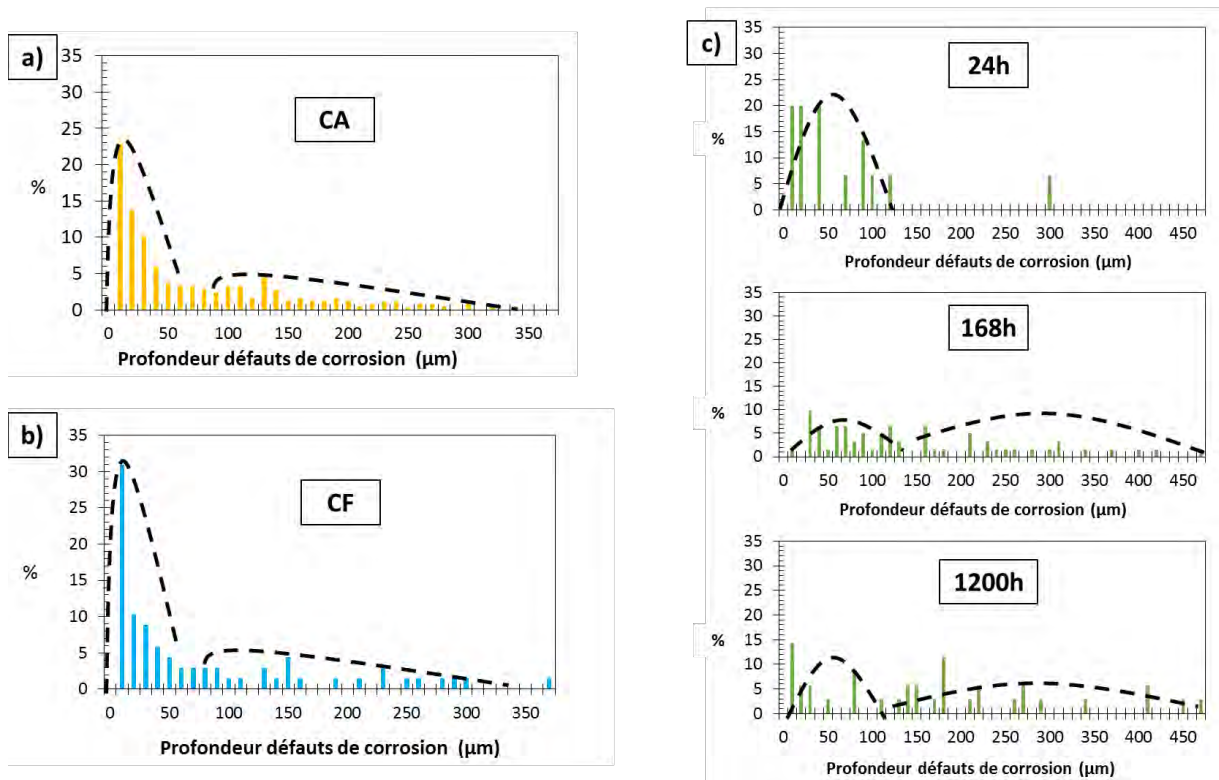


Figure III.11 : Distribution de la profondeur des défauts de corrosion de l'alliage AA 2024 après: a) essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, b) essais de corrosion avec cyclages (phase d'émersion à température négative) et c) essais de type BSN pour différentes durées d'exposition au Brouillard Salin Neutre : 24h, 168h, 1200h.

Les distributions obtenues sont similaires pour les deux types d'essais de corrosion avec cyclages ; elles mettent également en évidence deux populations de défauts de corrosion, c'est-à-dire des défauts courts et des défauts longs.

Pour l'exposition en brouillard salin neutre, pour les faibles durées d'immersion, seuls des défauts courts sont observés, la distribution étant centrée autour de 50 μm comme pour l'immersion continue. On remarque cependant la présence de quelques défauts longs. Cette population de défauts longs s'accroît avec l'augmentation de la durée d'exposition comme le montre la présence de deux populations de défauts distinctes pour des durées de 168 et 1200h (Figure III.11 c).

Les valeurs moyennes de profondeur des défauts de corrosion pour chaque distribution de défauts ainsi que la densité de défauts de corrosion ont été calculées et reportées en fonction de la durée d'exposition respectivement sur la Figure III.12 et la Figure III.13, afin de compléter la caractérisation de l'endommagement en corrosion généré par ce type d'exposition.

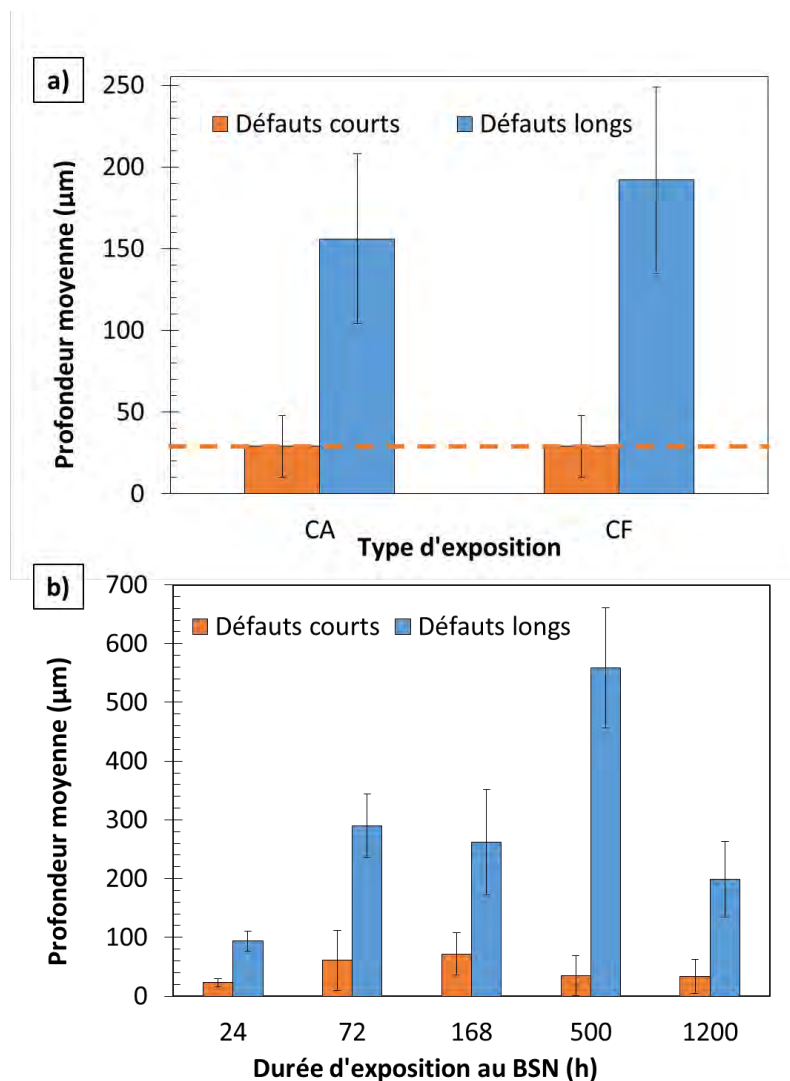


Figure III.12 : Evolution de la profondeur moyenne des deux populations de défauts présentes en fonction des conditions d'expositions : a) cyclages CA et CF, b) Brouillard Salin Neutre.

Pour les essais de corrosion avec cyclages, la profondeur moyenne des défauts courts est similaire pour les deux types d'essais et plus faible que la profondeur obtenue pour

l'immersion continue. Pour ce qui concerne les défauts longs, leur profondeur moyenne, comparée à celle obtenue en immersion continue, est plus importante pour les essais de corrosion avec cyclages avec une phase d'émergence sous des températures négatives et similaire pour les essais de corrosion avec cyclages à température ambiante. Ces résultats suggèrent que les mécanismes de propagation des défauts de corrosion sont influencés par les processus se produisant pendant la phase d'émergence.

Pour une exposition en brouillard salin neutre, comme pour les immersions continues, la profondeur moyenne des défauts courts se stabilise vers 50 μm aux erreurs statistiques près ce qui montre comme précédemment que des défauts de corrosion s'initient sans cesse. Pour ce qui concerne les défauts longs, leur profondeur moyenne augmente avec la durée d'exposition (exception faite des résultats obtenus pour 1200h) : les valeurs mesurées sont plus importantes que celles calculées pour des immersions continues. L'exposition en brouillard salin favorise donc la propagation des défauts de corrosion en profondeur par rapport à ce qui est observé en immersion continue.

Par ailleurs, la densité linéique de défauts de corrosion intergranulaire évolue également en fonction des conditions d'exposition comme illustré sur la Figure III.13.

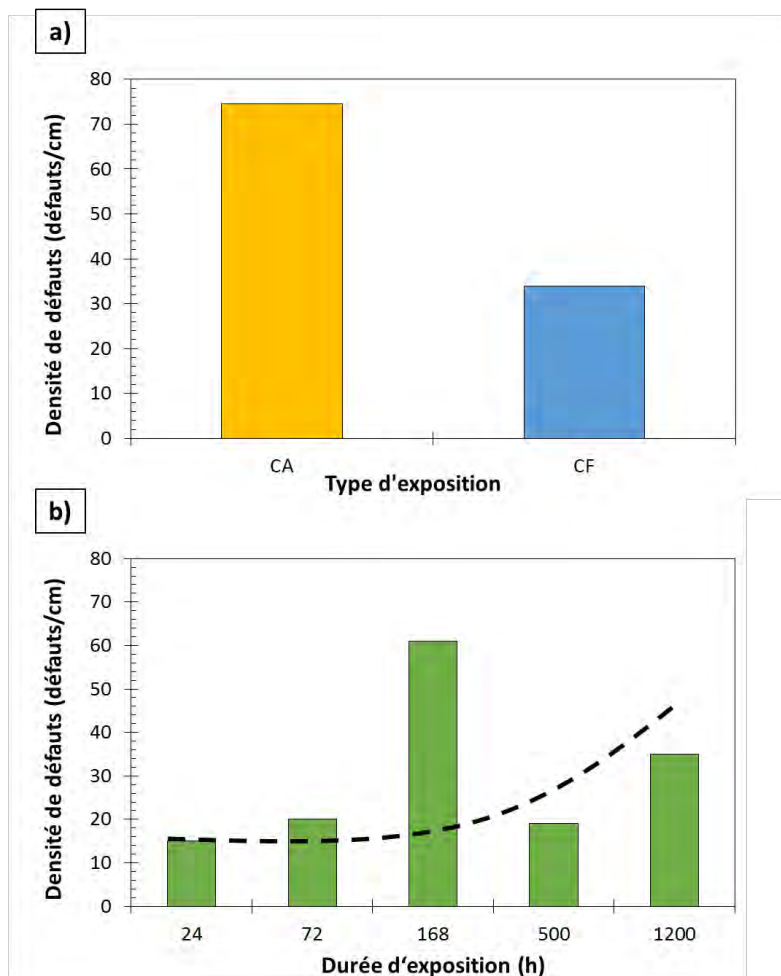


Figure III.13 : Densité linéique des défauts de corrosion intergranulaire pour différentes conditions d'exposition de l'alliage AA 2024 au milieu agressif : a) essais de corrosion avec cyclages, b) Brouillard Salin Neutre

Quel que soit le type d'essais de corrosion avec cyclages, une augmentation très forte de la densité linéique des défauts de corrosion est observée par comparaison avec une exposition classique de type immersion continue. Cette augmentation est beaucoup plus marquée pour les essais avec une phase d'émersion à température ambiante que pour ceux avec une phase d'émersion à température négative.

Pour une exposition au Brouillard Salin Neutre, une augmentation de la densité de défauts de corrosion est observée avec la durée d'exposition comme dans le cas des immersions continues. De plus, les densités sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les immersions continues, à l'exception de la valeur obtenue à 168h d'exposition qui rappelle douloureusement la difficulté que l'on a toujours à quantifier les processus de corrosion !

Malgré les difficultés qui viennent d'être évoquées, les changements de morphologie des défauts de corrosion intergranulaire observés suivant les conditions d'exposition au milieu pourraient signifier que différents mécanismes de corrosion pourraient être pris en compte.

Pour essayer de répondre à cette question, une étude plus approfondie des défauts de corrosion intergranulaire a été réalisée grâce à une étude au MET.

III.3. Caractérisation des défauts de corrosion par Microscopie Electronique à Transmission

De façon à mieux comprendre les mécanismes de corrosion intergranulaire se produisant lors d'une exposition de l'alliage 2024 à un milieu agressif, et cela pour différentes conditions d'exposition, une caractérisation fine à une échelle locale de ces défauts est nécessaire. Des études en Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont déjà été réalisées sur des défauts de corrosion intergranulaire au sein de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 (Augustin, 2008), (Luo, 2012 ; Zhou, 2013 ; Hashimoto, 2016). Elles ont permis de mettre en évidence un léger enrichissement en cuivre à l'interface matrice-défaut de corrosion. Dans le cadre du travail de thèse présenté ici, nous avons mis à profit l'évolution des techniques de préparation des échantillons pour le MET de façon à caractériser un défaut de corrosion en différentes zones c'est-à-dire le long des parois du défaut mais aussi en pointe de défaut. Ces défauts de corrosion ont été générés pour différentes conditions d'exposition, analogues à celles décrites précédemment. Afin d'obtenir une lame MET dans une région spécifique, c'est-à-dire dans un défaut de corrosion intergranulaire, la préparation a été réalisée en utilisant un Microscope Electronique à Balayage FEI HELIOS Nanolab 600i dual beam FIB (Focused Ion Beam) possédant une double colonne électronique et ionique. Le principe est résumé sur la Figure III.14.

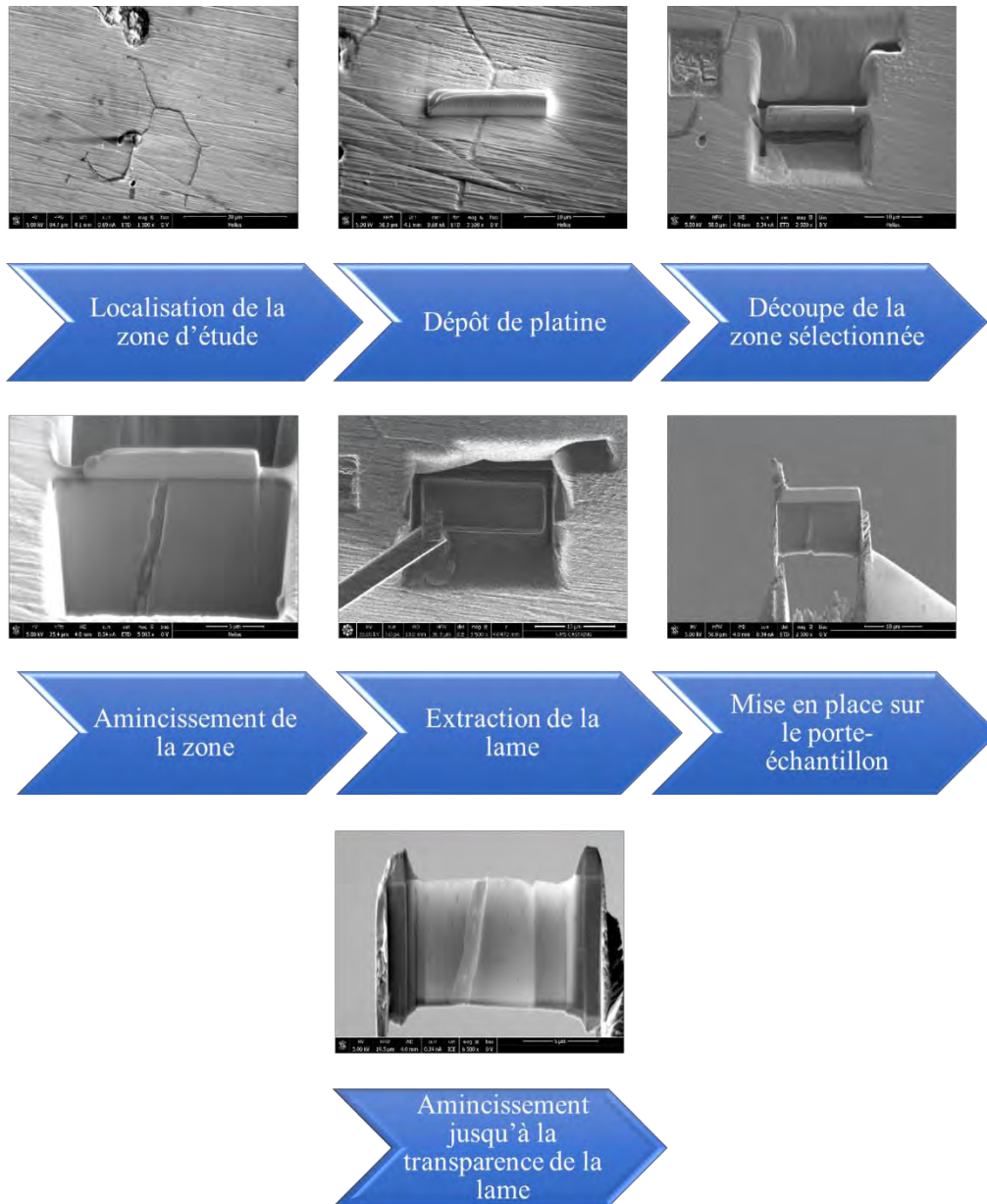


Figure III.14 : Principe de prélèvement d'une lame FIB

Les lames ont été préparées en collaboration avec Claudie Josse à l'UMS Raimond Castaing. Un défaut de corrosion ayant été sélectionné sur un échantillon corrodé, un dépôt de platine électronique puis ionique a été réalisé afin de protéger le défaut de la contamination par les ions gallium. En utilisant un fort courant ionique, deux découpes ont été usinées de part et d'autre du dépôt de platine. Un échantillon de dimension $(10 \times 10 \times 7 \mu\text{m}^3)$ a été ainsi préparé et positionné sur le porte échantillon. L'échantillon a ensuite été aminci en utilisant des courants de plus en plus faibles jusqu'à obtenir une lame transparente aux électrons ce qui permet de minimiser les artefacts de préparation. Une fois les lames MET réalisées, des observations au Microscope Electronique à Transmission en mode conventionnel et balayage (STEM) ont été réalisées à l'aide d'un MET JEOL ARM 200F fonctionnant à 200 kV et équipé d'une source FEG de type Schottky,

d'un correcteur d'aberrations sphériques pour la sonde et d'un spectromètre de pertes d'énergie des électrons GIF QUANTUM. Des images LAADF-STEM (champ sombre annulaire à petit angle) ont été réalisées ; elles dépendent principalement du contraste de diffraction. Afin d'étudier la structure des défauts de corrosion, des diffractions électroniques ont été obtenues en aire sélectionnée (DEAS) ou par la transformée de Fourier de l'image MET haute résolution (METHR).

Des analyses STEM/EELS ont été effectuées avec une sonde de 1Å, un demi-angle d'illumination de 14,8 mrd, un demi-angle de collection de 19,6 mrd et une énergie de dispersion de 0,1 eV/canal. Des spectres EELS de référence au seuil L_{2,3} du cuivre pour CuO, Cu₂O et Cu ainsi qu' au seuil K de l'Al pour l'alumine (Al₂O₃) alpha, gamma ou amorphe ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les analyses EELS effectuées sur les défauts de corrosion.

III.3.1. Défaut de corrosion généré par immersion continue

Les premiers défauts de corrosion étudiés sont ceux qui ont été générés en laboratoire par immersion continue en milieu NaCl 1M pendant 24h. Seules les faces TC-TL d'un échantillon cubique de 1 cm³ ont été exposées au milieu NaCl, les autres faces ayant été protégées par du vernis afin de promouvoir la propagation de la corrosion intergranulaire suivant la direction de laminage. Avant d'être exposé dans le milieu, l'échantillon a subi la même préparation de surface que celle effectuée pour l'observation au MO ou au MEB. L'échantillon a été séché à l'air avant d'effectuer la préparation des échantillons pour le MET. Suivant les échantillons, plusieurs défauts de corrosion intergranulaire ont été générés et caractérisés. Etant donné que les résultats observés étaient les mêmes pour tous les échantillons, seul un défaut de corrosion intergranulaire sera décrit en détails dans la suite de ce chapitre (Figure III.15). On précisera à ce stade de l'étude que les analyses ont été réalisées post-mortem : il est donc entendu que certaines observations (nature des produits de corrosion par exemple) vont intégrer l'histoire du défaut de corrosion après sa sortie du milieu agressif, à savoir les phases de séchage, de découpe FIB...Néanmoins, pour peu que ces remarques soient bien prises en compte, les résultats obtenus sont très instructifs pour comprendre les mécanismes de corrosion.

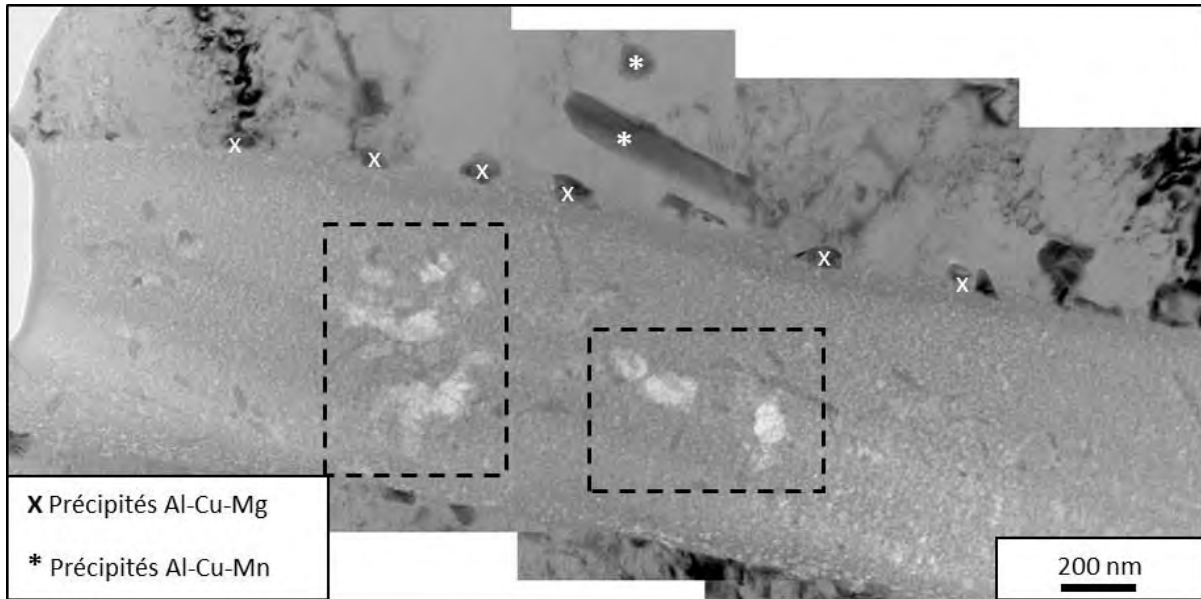


Figure III.15 : Photomontage en champ clair d'images MET montrant un défaut de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante.

Le défaut mesure approximativement 1 μm de large et est décoré par une chaîne continue de précipités. Des analyses EDX ont permis d'identifier deux types de précipités : Al-Cu-Mg (80% Al – 17% Cu – 3% Mg, % at.) et Al-Cu-Mn (75% Al – 14%Cu – 11% Mn, % at.).

La présence de ces précipités est en adéquation avec les données présentes dans la littérature concernant la métallurgie des alliages d'aluminium de la série 2XXX (Galvele, et al., 1970). De plus, il est important de souligner que ces précipités ne sont pas intacts : ils sont attaqués et partiellement dissous. Ceci est en adéquation avec les mécanismes de propagation de la corrosion intergranulaire proposés dans la littérature (Zhang, et al., 2003) (Guillaumin, et al., 1998) (Galvele, et al., 1970) qui attribuent la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages de la série 2XXX à la décoration des joints de grains par des précipités riches en cuivre tels que les phases S (Al_2CuMg) ou θ (Al_2Cu). En effet, la propagation de la corrosion intergranulaire serait liée à un couplage galvanique entre les phases S et θ riches en cuivre décorant le joint de grains et la matrice adjacente.

Ces observations ont également montré que le défaut de corrosion intergranulaire contenait des produits de corrosion correspondant probablement à de l'alumine.

De plus, des défauts structuraux ont été observés à l'intérieur du défaut de corrosion (carrés en pointillés noirs sur la Figure III.15). Ils peuvent être comparés à ceux observés par Thompson et ses collaborateurs lors d'études portant sur l'anodisation de matériaux modèles Al-Cu (Habazaki, et al., 1995) (Hashimoto, et al., 2015)(Zhou, et al., 2005)(Shimizu, et al., 1997). Ces auteurs décrivent ces défauts comme le résultat de l'oxydation d'impuretés riches en cuivre présentes au sein du défaut de corrosion. En effet, lors de l'anodisation des alliages modèles binaires Al-Cu, l'aluminium est oxydé en

premier du fait que l'énergie libre de Gibbs pour la formation de l'alumine est plus faible que pour les oxydes de cuivre. Ceci va mener à la formation d'une couche enrichie en cuivre à l'interface alumine/matériau modèle. A l'intérieur de cette couche enrichie en cuivre, des précipités riches en cuivre de type θ' sont formés, leur taille dépendant de la cohérence de l'interface alumine/couche enrichie en cuivre (Hashimoto, et al., 2015). Des réactions électrochimiques se produisent sur ces précipités ce qui génère des bulles d'oxygène et conduit à la formation de défauts au sein de la couche d'oxyde. Ceux-ci sont similaires à ceux observés à l'intérieur des défauts de corrosion intergranulaire dans la présente étude (carrés en pointillés noirs sur la Figure III.15) (Zhou , et al., 1999).

La présence de ces défauts à l'intérieur du défaut de corrosion intergranulaire formé sur l'alliage industriel étudié ici laisse penser que les processus électrochimiques se déroulant lors de la corrosion des joints de grains sont similaires à ceux observés lors de l'anodisation d'alliages modèles Al-Cu. Ceci suggèrerait que, durant les phénomènes de corrosion, une fine couche enrichie en cuivre pourrait se former à l'interface défaut de corrosion/matrice.

Des observations complémentaires au MET ont donc été réalisées ; elles montrent la présence d'une fine couche composée de nanoparticules à l'interface entre la matrice et le défaut de corrosion comme illustré sur la Figure III.16.

Cette couche d'environ 50 nm d'épaisseur est composée majoritairement de cuivre comme nous le montre la DEAS réalisée sur celle-ci (Figure III.16 b). En effet, les anneaux de diffraction sont caractéristiques de la présence de nanoparticules de cuivre métallique (Cu Fm-3m, $a=3,615\text{\AA}$).

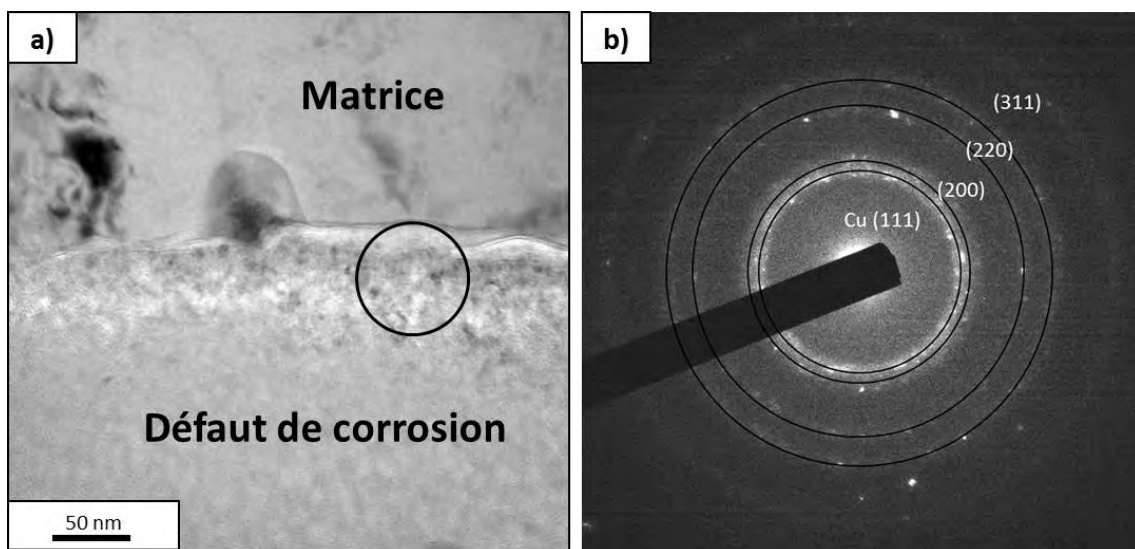


Figure III.16 : a) Image MET en champ clair montrant une couche enrichie en cuivre à l'interface matrice-défaut de corrosion pour un échantillon de l'alliage industriel 2024 T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1 M à température ambiante. Le cercle noir représente la zone sélectionnée pour la DEAS obtenue en b).

Des analyses complémentaires ont été réalisées afin de compléter ces résultats. Un profil ligne EDX a été réalisé perpendiculairement à l'interface matrice/oxyde, en se déplaçant de l'alliage vers l'intérieur du défaut de corrosion comme illustré en Figure III.17.

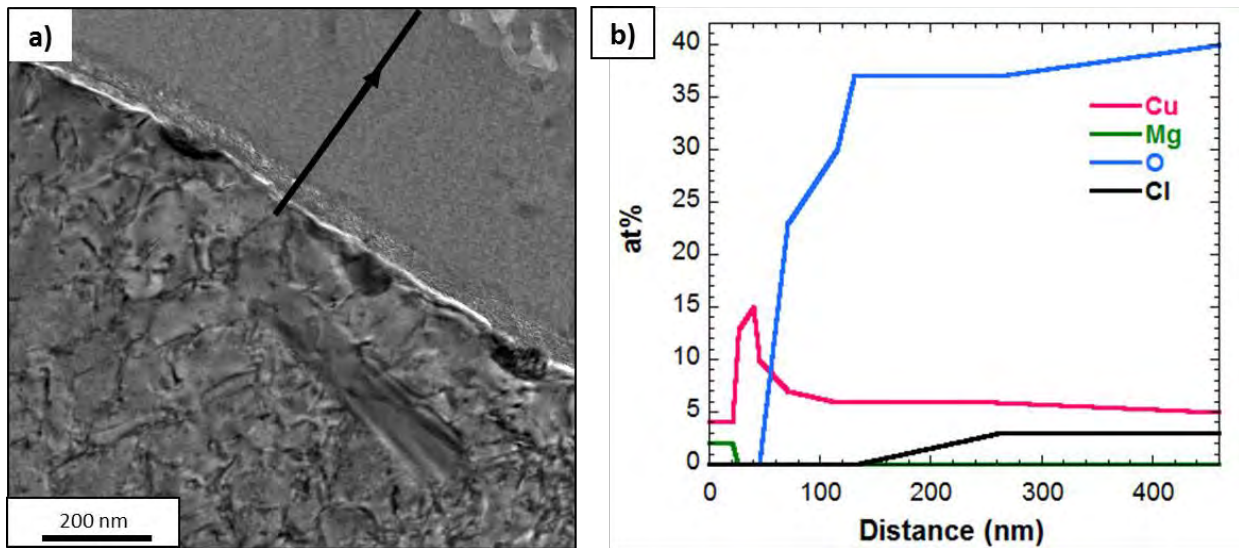


Figure III.17 : a) Image STEM LAADF b) avec le profil ligne EDX réalisé à l'interface entre l'alliage et le défaut de corrosion intergranulaire

Sur le profil EDX, le signal du magnésium permet de localiser l'alliage alors que le signal de l'oxygène permet d'identifier le film d'alumine. Ainsi, dans les premiers nanomètres du profil, on retrouve la composition de l'alliage (4 % at. Cu et 2% at. Mg). Ensuite, une augmentation de la teneur en cuivre est observée pouvant aller jusqu'à 15% at. ; celle-ci décroît rapidement par la suite pour se stabiliser vers une valeur de 6-7% at. La présence d'espèces riches en cuivre à l'intérieur du film d'alumine coïncide avec les observations présentées dans la littérature sur des matériaux binaires Al-Cu présentant une teneur en cuivre plus importante de l'ordre de 40 %. (Lacroix, et al., 2008)(Liu, et al., 2003)(Zhou, et al., 1997) (Zhou, et al., 2005) (Habazaki, et al., 1995) (Hashimoto, et al., 2015) (Idrac, et al., 2007). Comme énoncé précédemment en faisant référence aux travaux de Thompson et al., ce serait l'oxydation de ces espèces riches en cuivre qui serait à l'origine des défauts observés à l'intérieur du défaut de corrosion intergranulaire (Figure III.15). On notera par ailleurs une forte teneur en espèces chlorées à l'intérieur du défaut de corrosion certainement due à la présence d'électrolyte piégé au sein du défaut lors de l'exposition (Figure III.17 b).

Afin de déterminer précisément la nature chimique de cette couche enrichie en cuivre, des analyses EELS en mode STEM ont été réalisées comme illustré sur la Figure III.18.

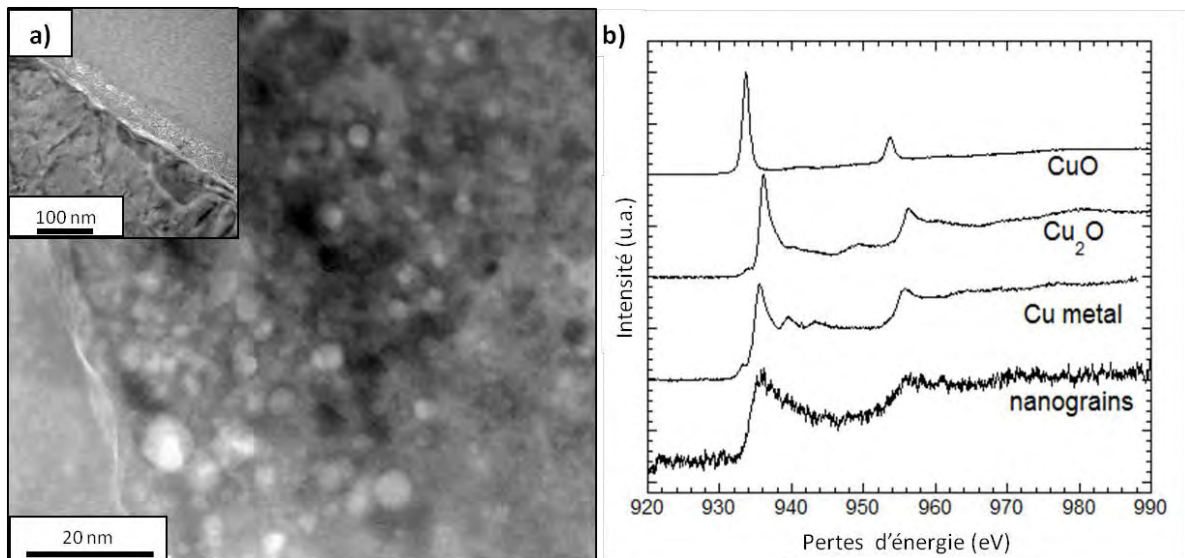


Figure III.18 : a) Images STEM LAADF de l'interface alliage/défaut de corrosion intergranulaire montrant les nanoparticules ; b) analyses EELS au seuil $L_{2,3}$ du cuivre des nanoparticules dans la couche interfaciale. Ces signatures sont comparées à celles obtenues sur des oxydes de cuivre et du cuivre métallique de référence.

Le spectre EELS au seuil du Cu $L_{2,3}$ obtenu pour les nanoparticules présentes au sein de la couche enrichie en cuivre a été comparé aux signatures EELS du cuivre obtenues sur les oxydes CuO , Cu_2O et sur le cuivre métallique (composés de référence) (Laffont, et al., 2006). Les résultats montrent que la signature du spectre EELS obtenu pour les nanoparticules présentes au sein de la couche située à l'interface matrice-défaut de corrosion correspond à celle du cuivre métallique. La présence de Cu_2O ne peut pas être exclue contrairement à celle de CuO . Ceci nous permet de dire que la couche interfaciale est majoritairement composée de nanoparticules de cuivre métallique (Hashimoto, et al., 2016) (Laffont, et al., 2006).

La nature chimique des produits de corrosion présents au sein du défaut de corrosion intergranulaire a également été caractérisée par des analyses EELS en mode STEM permettant ainsi de sonder le seuil $L_{2,3}$ de l'aluminium à une échelle nanométrique (Figure III.19). Ces spectres ont été comparés aux spectres de référence obtenus au seuil $L_{2,3}$ de l'Al pour l'alumine α, γ et amorphe. Les spectres de référence ont la même forme que ceux obtenus par Bouchet (Bouchet, et al., 2003). De plus, les spectres EELS obtenus au niveau du défaut de corrosion ne correspondent pas aux spectres de l'(oxy)-hydroxide d'aluminium telle que la boehmite $\gamma\text{-AlO(OH)}$, la bayerite ($\alpha\text{-Al(OH)3}$) et la gibbsite ($\alpha\text{-Al(OH)3}$) obtenus en XANES (Xu, et al., 2010).

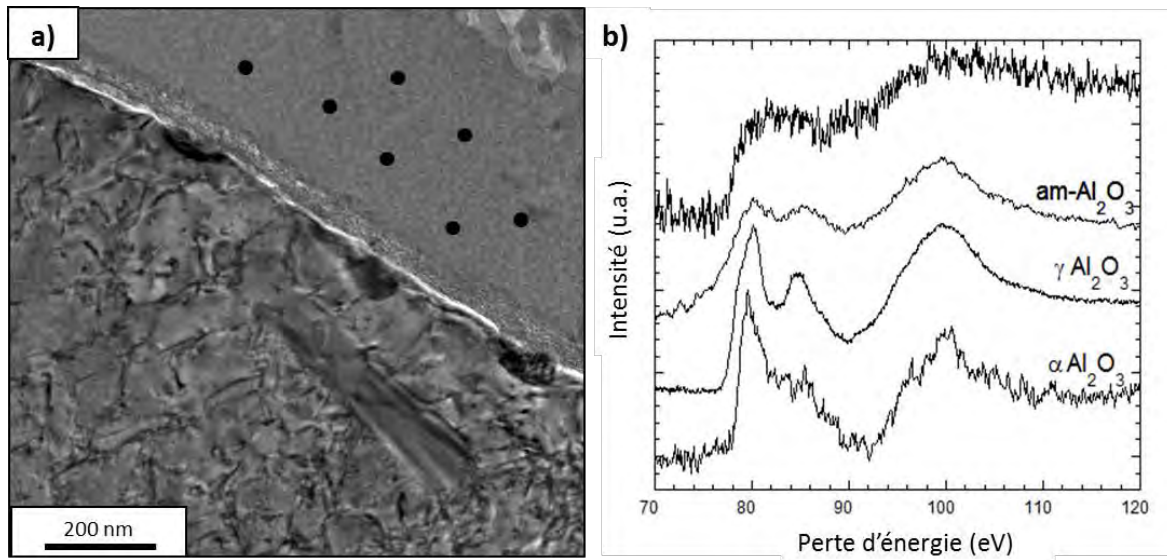


Figure III.19 : a) Image STEM LAADF de l'interface défaut de corrosion/alliage, les points noirs représentant b) les analyses EELS effectuées au sein du défaut de corrosion. Pour plus de clarté, seul un spectre a été représenté et comparé au spectre de référence de l'alumine α , γ et amorphe.

La Figure III.19 montre en fait que la forme du seuil $L_{2,3}$ de l'aluminium dû au produit de corrosion correspond à de l'alumine amorphe : le défaut de corrosion est donc rempli d'alumine amorphe. Néanmoins, étant donné que l'échantillon a été séché avant le prélèvement FIB, la présence d'alumine amorphe provient soit de la précipitation de produits de corrosion présents sous la forme de gel soit du piégeage de l'électrolyte riche en produits de corrosion aux joints de grains durant le séchage. Ceci expliquerait également la présence de chlore dans l'alumine (Figure III.17) ; les ions chlorures seraient piégés soit dans le gel formé par les produits de corrosion soit dans l'électrolyte. Ainsi, en tenant compte du fait que les joints de grains forment un réseau complexe et que la corrosion intergranulaire progresse au sein de ce réseau, le gel formé par les produits de corrosion peut contrôler la diffusion de l'oxygène à l'intérieur des joints de grains corrodés et constitue un chemin permettant la pénétration des ions chlorures et de l'oxygène dans le matériau. Ainsi, même si pour des défauts de corrosion longs, il ne semble pas pertinent de considérer la réduction de l'oxygène sur les parois des joints de grains corrodés comme la réaction de réduction majoritaire, cette réaction ne doit pas être exclue car elle peut expliquer les défauts visibles sur la Figure III.15. Néanmoins, l'on sait que la réaction anodique à considérer ici est l'oxydation de l'aluminium. Les ions aluminium créés au cours de la réaction de corrosion subissent une hydrolyse qui va générer les produits de corrosion qui s'accumulent aux joints de grains. Ce gel est un obstacle à la diffusion ce qui va entraîner une acidification locale du milieu (King, et al., 2012). Ceci ouvre donc la possibilité que les défauts visibles sur la Figure III.15 soient dus à des bulles d'hydrogène générées par la réduction des protons H^+ . Cela constitue en fait l'hypothèse la plus probable pour expliquer les « défauts » observés au sein du défaut de corrosion.

Pour finir, concernant la chimie du joint de grain corrodé, il a été observé que du cuivre était incorporé dans l'alumine amorphe mais, en raison de la faible teneur en cuivre présente, nous n'avons pas pu déterminer sa nature chimique (CuO ou Cu_2O).

III.3.2. Pointe de défaut

Afin de mieux comprendre le phénomène de propagation de la corrosion intergranulaire, une étude similaire à la précédente a également été réalisée sur une pointe de défaut de corrosion. Une autre lame MET a été préparée par FIB (Figure III.20 a). La corrosion s'est propagée à travers le joint de grains et dans les grains voisins. De par la nature tridimensionnelle de l'endommagement en corrosion, il est difficile d'assurer que la pointe de défaut observée est réellement l'anode active. C'est pourquoi plusieurs zones considérées comme une « pointe » de défaut de corrosion intergranulaire ont été étudiées. Les résultats obtenus étant similaires, seuls ceux obtenus sur la pointe de défaut présentée sur la Figure III.20 seront détaillés.

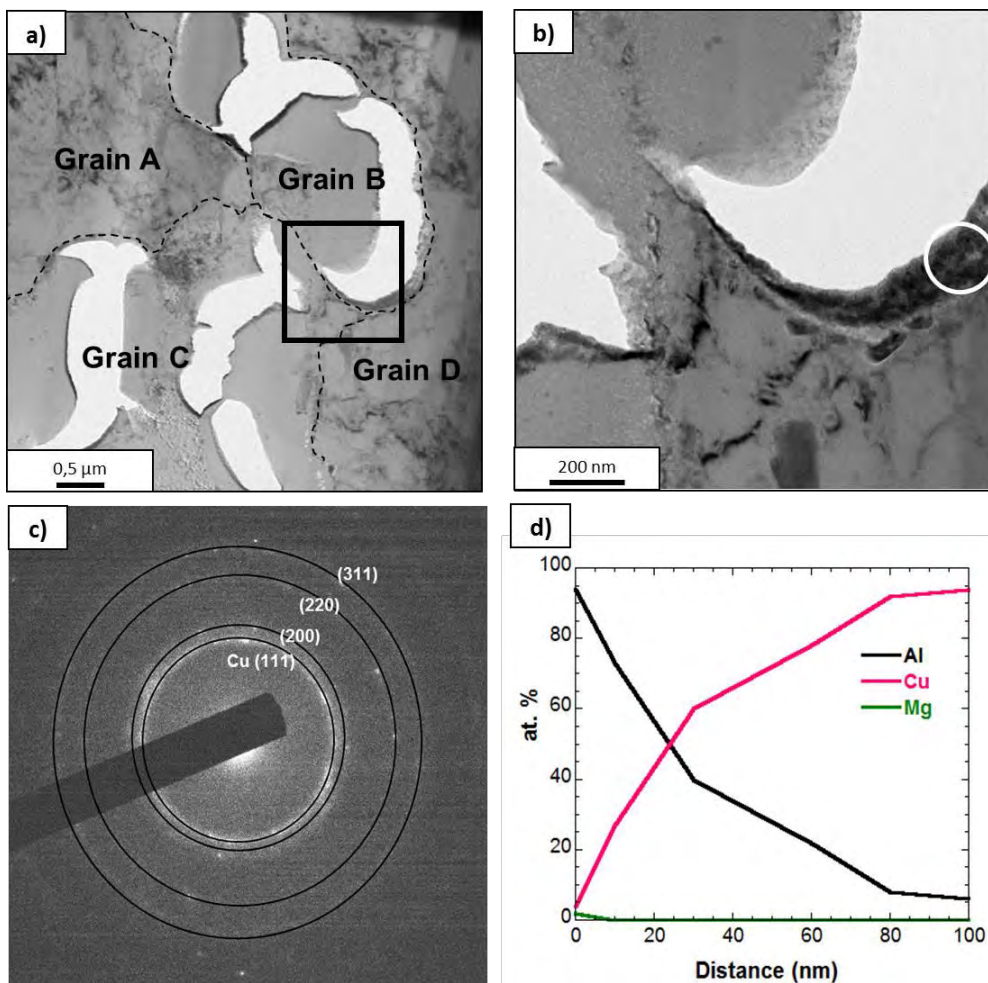


Figure III.20 : a) Photomontage d'images MET en champ clair d'un défaut de corrosion intergranulaire avec les grains délimités ; b) image MET de la pointe de défaut observée associée au c) diagramme de diffraction électronique obtenu en sélectionnant l'aire représentée par un cercle blanc sur l'image b) et d) profil ligne EDX représenté par la flèche blanche sur l'image b).

Comme observé précédemment (Figure III.15), une chaîne de précipités est présente tout le long de la pointe du défaut de corrosion. Ceux-ci ont été identifiés à l'aide d'analyses EDX comme correspondant à la phase Al_2Cu . Un zoom de la pointe de défaut (Figure III.20 b) révèle la présence d'une fine couche d'environ 100 nm d'épaisseur à l'interface entre l'alliage et le défaut de corrosion. Un diagramme de diffraction électronique obtenu en aire sélectionnée dans cette couche (Figure III.20 c) montre des cercles de diffraction qui sont représentatifs de nanoparticules de cuivre métallique (Fm-3m, $a=3,615\text{\AA}$). Le profil ligne effectué en EDX (Figure III.20 d) confirme que cette couche est enrichie en cuivre à hauteur de 90% at.

Ainsi, pour ce qui concerne les défauts de corrosion intergranulaire générés en laboratoire via des immersions continues en milieu NaCl 1M à température ambiante, une couche à l'interface défaut de corrosion/matrice a été observée. Les analyses réalisées sur cette couche ont montré que celle-ci était enrichie en cuivre et que cet enrichissement provenait de nanoparticules de cuivre métallique. Cette couche se retrouve également en pointe de défaut de corrosion. Elle pourrait être à l'origine des « défauts » (Figure III.15, carrés noirs) observés au sein du défaut de corrosion qui traduiraient la réduction des protons H^+ générés par hydrolyse des cations et donc la formation d'hydrogène au sein du défaut de corrosion. Cette couche aurait donc un rôle majeur pour ce qui concerne les mécanismes de corrosion intergranulaire.

Afin de déterminer si cette couche est due à des conditions d'exposition spécifiques ou si les mécanismes mis en jeu sont les mêmes quelles que soient les conditions d'exposition, des lames minces ont été réalisées au FIB pour toutes les conditions d'exposition présentées précédemment (essais de corrosion avec cyclages, brouillard salin neutre, exposition naturelle).

III.3.3. Modification des conditions d'exposition

Comme cela a été évoqué au paragraphe III.2, un changement de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire est observé suivant les conditions d'exposition des échantillons. Ce changement de morphologie pourrait traduire un changement dans la nature des mécanismes de corrosion eux-mêmes, ou bien, sur la base de mécanismes élémentaires communs, des cinétiques de ces étapes élémentaires différentes. Afin de mieux appréhender cette problématique, les défauts de corrosion générés pour les autres types d'exposition ont été caractérisés.

La Figure III.21 présente un défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages à température ambiante et obtenu après un prélèvement FIB.

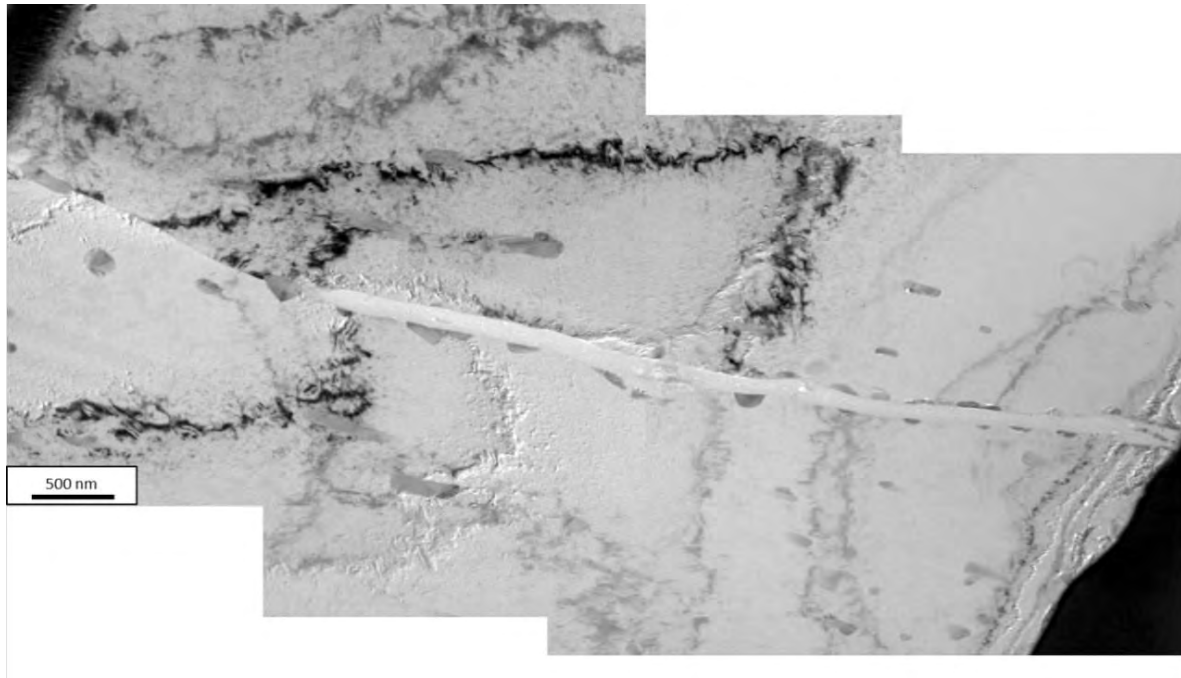


Figure III.21 : Photomontage d'images MET en champ clair d'un défaut de corrosion intergranulaire généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages à température ambiante en milieu NaCl 1M.

Le défaut de corrosion présente une largeur de 200 nm : il est plus fin que celui obtenu par immersion continue ce qui corrobore les résultats obtenus dans le paragraphe III.1.

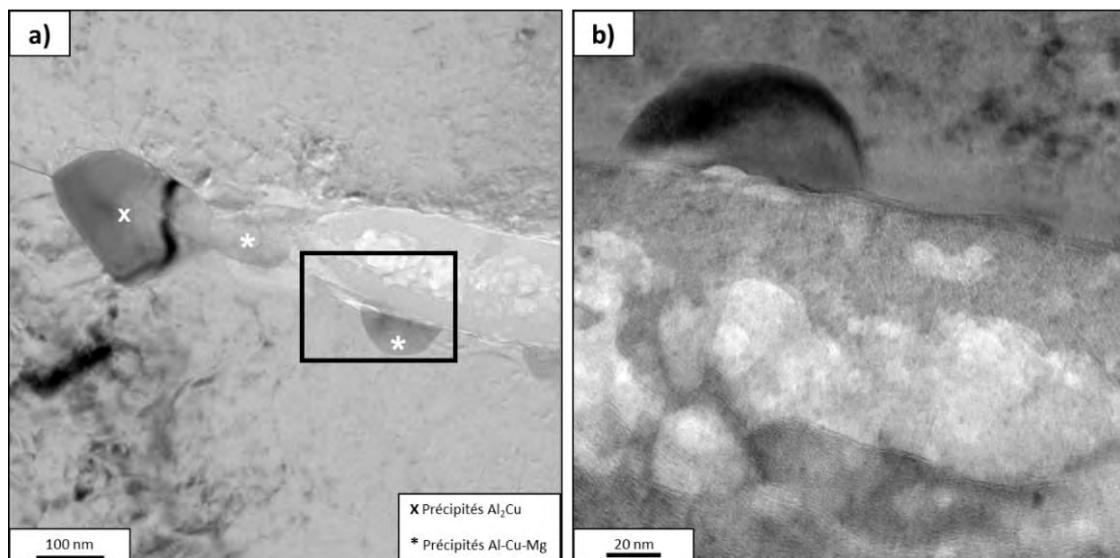


Figure III.22 : a) Image MET en champ clair de la pointe du défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages à température ambiante ; b) Image de l'interface défaut de corrosion / matrice.

Une précipitation continue est toujours observée le long et en pointe du défaut de corrosion intergranulaire. Les analyses effectuées en EDX révèlent qu'il s'agit de précipités de type Al_2Cu et Al-Cu-Mg . Ceux-ci semblent partiellement dissous.

Une couche extrêmement fine (d'environ 5-10 nm) est également visible à l'interface défaut de corrosion- matrice. Les diagrammes de diffraction électronique obtenus à l'aide de la transformée de Fourier de l'image haute-résolution montrent que cette couche est composée de nanoparticules de cuivre métallique.

Pour un essai de corrosion avec cyclages et phase d'émersion à des températures négatives, le défaut de corrosion mesure approximativement $1\ \mu\text{m}$ de large et est décoré de nombreux précipités qui semblent partiellement dissous comme illustré sur la Figure III.23. De nombreux précipités sont aussi présents dans l'alliage et sont orientés suivant la direction de laminage.

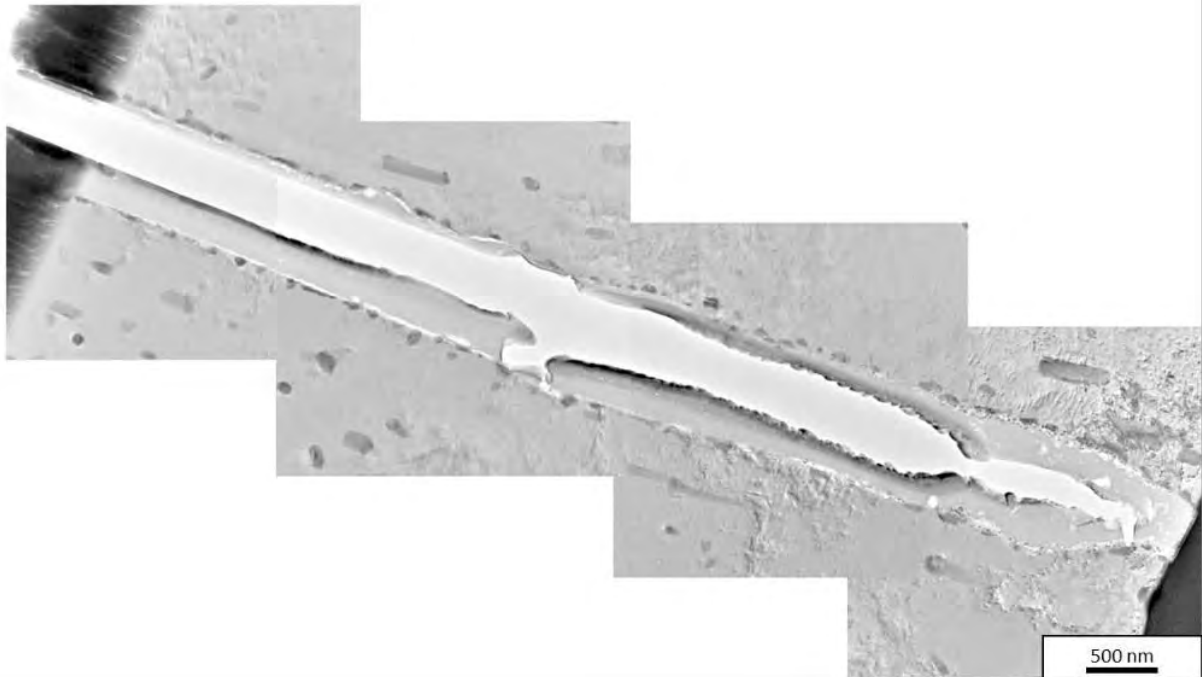


Figure III.23 : a) Photomontage d'images MET en champ clair d'un défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages (émersion à température négative)

Ces précipités ont été caractérisés par des analyses EDX pour connaître leur composition chimique. A l'interface matrice / défaut, ces précipités sont de type Al_2Cu et AlCuMnMg (Figure III.24 a).

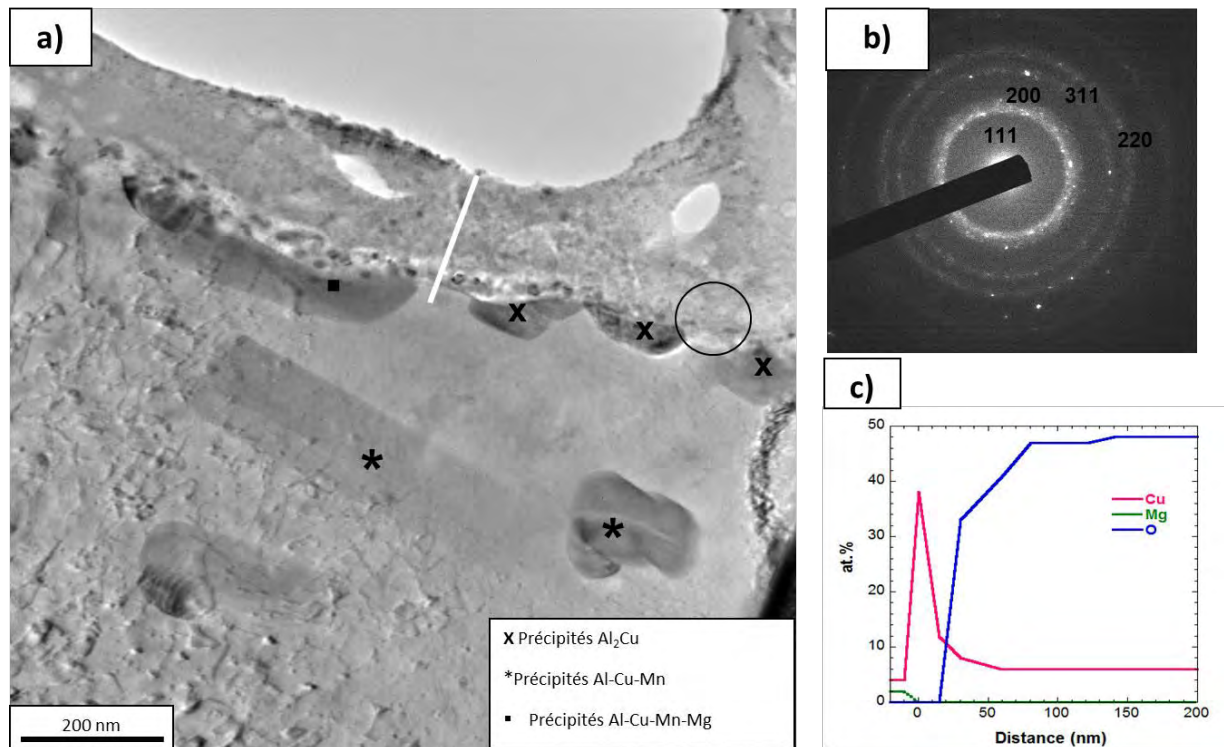


Figure III.24 : a) Image MET en champ clair de la pointe d'un défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages (émersion à des températures négatives), b) diffraction en aire sélectionnée schématisée par le cercle noir sur la Figure a) , c) profil EDX à l'interface défaut de corrosion/matrice (ligne blanche sur l'image a)).

Une étude plus précise du défaut a permis de détecter une fine couche à l'interface matrice/défaut constituée de nanoparticules. Un diagramme de diffraction électronique obtenu en aire sélectionnée dans cette couche (Figure III.24 b) montre des cercles de diffraction qui sont représentatifs de nanoparticules de cuivre métallique (Fm-3m, $a=3,615\text{\AA}$). Le profil ligne effectué en EDX (Figure III.24 c) confirme que cette couche est enrichie en cuivre à hauteur de 40% at et possède une épaisseur faible de 40 à 50 nm.

Par la suite, des défauts de corrosion générés par exposition au brouillard salin neutre ont été étudiés par Microscopie Electronique à Transmission (Figure III.25).

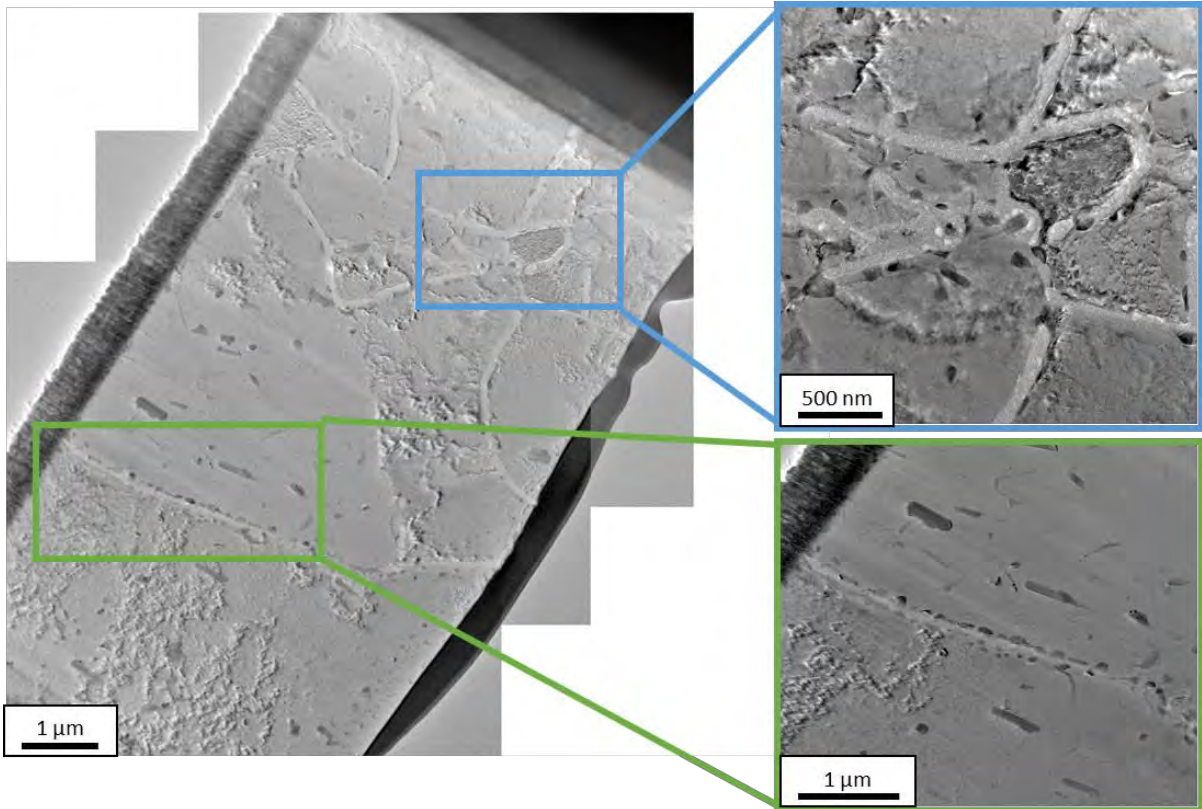


Figure III.25 : a) Image MET en champ clair de défauts de corrosion générés par exposition au brouillard salin neutre, b) et c) zoom d'une partie de l'image montrant des défauts ramifiés et fins

Les observations MET réalisées confirment que les défauts de corrosion générés après exposition au BSN sont plus fins (~ 100 nm) et plus ramifiés que ceux observés en immersion continue. Des précipités riches en cuivre sont observés tout le long des défauts de corrosion qu'ils soient ramifiés ou non (Figure III.25).

L'étude d'un défaut (Figure III.26 a) montre que ces précipités sont de type Al_2Cu et l'image HRTEM (Figure III.26 b) met en évidence une fine couche d'environ 10 nm qui est constituée de nanoparticules de cuivre grâce à la transformée de Fourier effectuée sur une de ces nanoparticules.

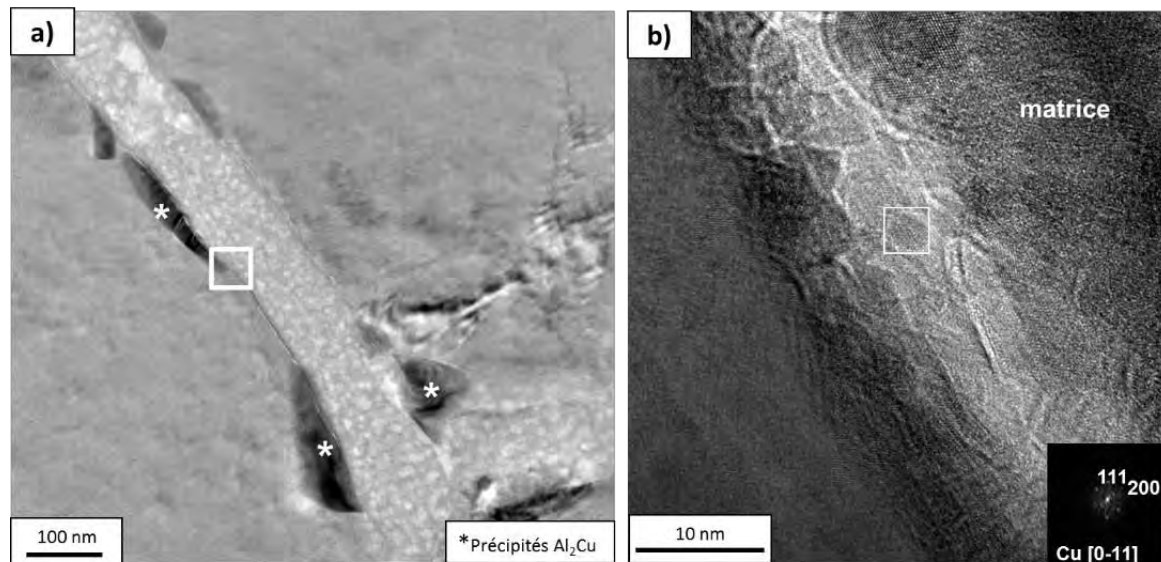


Figure III.26 : a) Image MET en champ clair d'un défaut de corrosion généré par exposition au BSN, b) image haute résolution de la zone sélectionnée par un carré blanc sur la Figure a)

Ainsi, quelles que soient les conditions d'exposition (immersion continue, essais de corrosion avec cyclage ou exposition au Brouillard Salin Neutre), les précipités riches en cuivre situés le long du défaut de corrosion intergranulaire sont partiellement dissous. De plus, une fine couche à l'interface matrice/défaut de corrosion est présente. Elle est riche en cuivre et composée de nanoparticules de cuivre métallique. La présence de cette couche enrichie en cuivre, quelles que soient les conditions d'exposition, montre que les mécanismes de base mis en jeu semblent être identiques ce qui ne permet pas d'expliquer à ce stade de l'étude les changements de morphologie des défauts de corrosion observés selon les conditions d'exposition.

Toutefois, les différences relevées quant à la teneur en cuivre et l'épaisseur de cette couche suivant les conditions d'exposition laissent pressentir une différence dans les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire.

IV. Discussion

Une fois les propriétés du matériau étudiées et les essais de corrosion intergranulaire présentés, une analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion a été réalisée.

Les études statistiques de la morphologie des défauts de corrosion ont permis de mettre en évidence deux populations de défauts de corrosion intergranulaire présentes quel que soit le type d'exposition : ce résultat montre que de nouveaux défauts s'initient en permanence lors d'une exposition à un milieu corrosif et qu'un certain nombre de défauts se propagent.

De plus, cette analyse a permis de mettre en évidence une évolution de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire suivant les conditions d'exposition mais également en fonction de la durée de l'essai. Cette évolution de la morphologie des défauts de corrosion pourrait être expliquée par un changement de mécanismes suivant les conditions d'exposition.

Afin de comprendre l'évolution de la morphologie des défauts suivant les conditions d'exposition, les défauts de corrosion ont été étudiés par MET. Cette étude a montré qu'une couche enrichie en cuivre se formait à l'interface matrice / défaut de corrosion intergranulaire. Cette couche se situe sur les parois latérales du joint de grains corrodé, ou bien en pointe de défaut de corrosion. Des espèces riches en cuivre ont également été détectées dans l'alumine amorphe qui occupe l'intérieur du défaut de corrosion intergranulaire quand celui-ci a séché.

Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans la littérature dans le cas d'anodisation de matériaux modèles Al-Cu et laissent supposer que les phénomènes électrochimiques mis en jeu lors de la corrosion intergranulaire sont comparables à ceux se produisant lors d'une anodisation.

Thompson et ses collaborateurs expliquent que l'enrichissement observé à l'interface défaut de corrosion / matrice serait dû à la redéposition du cuivre issu de la dissolution des intermétalliques présents aux joints de grain (Luo, et al., 2012). Ils ont également démontré que le mécanisme d'accumulation du cuivre à l'interface entre les intermétalliques et la couche d'oxyde était différent suivant la teneur en cuivre des intermétalliques (Ma, et al., 2011). Néanmoins, ces auteurs ont aussi montré qu'une couche enrichie en cuivre se formait à l'interface matrice/oxyde dans le cas de matériaux modèles Al-Cu (exempts de précipités) lors de leur anodisation. Cet enrichissement en cuivre résulterait de la dissolution de la matrice riche en cuivre (Hashimoto, et al., 2015).

Dans l'étude présentée ici, la présence de précipités riches en cuivre aux joints de grains est avérée par l'observation de joints de grains sains et corrodés. La formation de la couche enrichie en cuivre observée proviendrait principalement du couplage galvanique entre la matrice et les précipités conduisant à une dissolution complète ou partielle de ces

derniers. Néanmoins, la teneur en cuivre au sein de la matrice étant importante, il n'est pas à exclure qu'une partie de cet enrichissement en cuivre soit due à la dissolution de la matrice.

Suivant le type de joints de grains corrodés étudiés, différents types de précipités ont été identifiés, majoritairement Al_2Cu et Al-Cu-Mg ce qui pourrait expliquer les différences observées en termes d'épaisseur et de teneur en cuivre de la couche enrichie en cuivre. Effectivement, comme cela a été montré par Thompson et ses collaborateurs (Ma, et al., 2011), pour des alliages modèles Al-Cu , la cinétique de croissance de la couche enrichie en cuivre est fortement liée à la teneur en cuivre des matériaux modèles. Pour ce qui concerne l'oxyde qui se forme à la surface des précipités intermétalliques riches en cuivre présents aux joints de grains, par analogie avec les résultats obtenus pour des binaires Al-Cu , celui-ci doit être lié à la nature de ces précipités.

Ceci nous permet donc de supposer que, dans le cadre de ce travail, la couche enrichie en cuivre se forme dès le début des mécanismes de corrosion mais avec une épaisseur et une teneur en cuivre variables suivant la nature du joint de grains et des précipités qui y sont présents.

La présence de cette couche enrichie en cuivre soulève la question suivante : comment cette couche va-t-elle interférer sur les mécanismes de corrosion et sur la cinétique de propagation de la corrosion intergranulaire ?

Certains auteurs expliquent que cet enrichissement en cuivre pourrait protéger l'intérieur du grain d'une autre attaque corrosive (Luo, et al., 2012) (Zhou, et al., 2013) (Hashimoto, et al., 2016). En effet, le cuivre présent pourrait être un site cathodique préférentiel favorisant ainsi la réduction de l'oxygène et /ou des protons sur les parois du défaut de corrosion intergranulaire. Par conséquent, cette couche riche en cuivre peut influencer de façon significative la cinétique de propagation du défaut de corrosion intergranulaire en favorisant la réduction de l'oxygène et de l'hydrogène sur les parois et en pointe du défaut.

De plus, la présence de défauts structuraux au sein du défaut de corrosion lui-même pourrait également influencer la cinétique de propagation des défauts en modifiant les propriétés de la couche d'oxyde présente au sein du défaut.

La présence de cette couche enrichie en cuivre, site préférentiel de réduction des protons produits lors de l'hydrolyse des cations, soulève également la question de la fragilisation par l'hydrogène de notre matériau. Quel pourrait être l'effet d'un enrichissement en hydrogène du matériau ?

En bref, pour répondre à la question d'une différence de mécanisme suivant les conditions d'exposition, à ce stade, tout tend à montrer que les mécanismes élémentaires de corrosion intergranulaire semblent similaires et qu'à la base du processus de corrosion il soit nécessaire de considérer le couplage galvanique entre les précipités présents le long des joints de grains et la matrice adjacente, ce qui est largement détaillé dans la littérature. L'observation de précipités partiellement dissous et d'une couche enrichie en cuivre à

l'interface matrice/défaut de corrosion ne fait que confirmer ces phénomènes tout en soulevant de nouvelles questions liées aux cinétiques de propagation des défauts de corrosion auxquelles nous allons essayer de répondre dans les chapitres qui suivent. Effectivement, il est probable que d'autres processus que ceux évoqués jusqu'à présent – dissolution de l'aluminium, hydrolyse des cations, réduction de l'oxygène et des protons - doivent être considérés. On peut ainsi penser à la pénétration d'hydrogène dans le matériau et aux effets induits par l'enrichissement en hydrogène, à l'influence des phases d'émersion sur la concentration en ions chlorures dans l'électrolyte piégé au sein du défaut de corrosion intergranulaire mais aussi au rôle joué par les produits de corrosion présents au sein du défaut de corrosion lors des phases d'émersion à température négative et aux contraintes mécaniques induites (Larignon, 2011). Tous ces processus pourraient participer à expliquer les différences observées en termes de morphologie et de cinétique de propagation des défauts de corrosion intergranulaire.

Conclusions

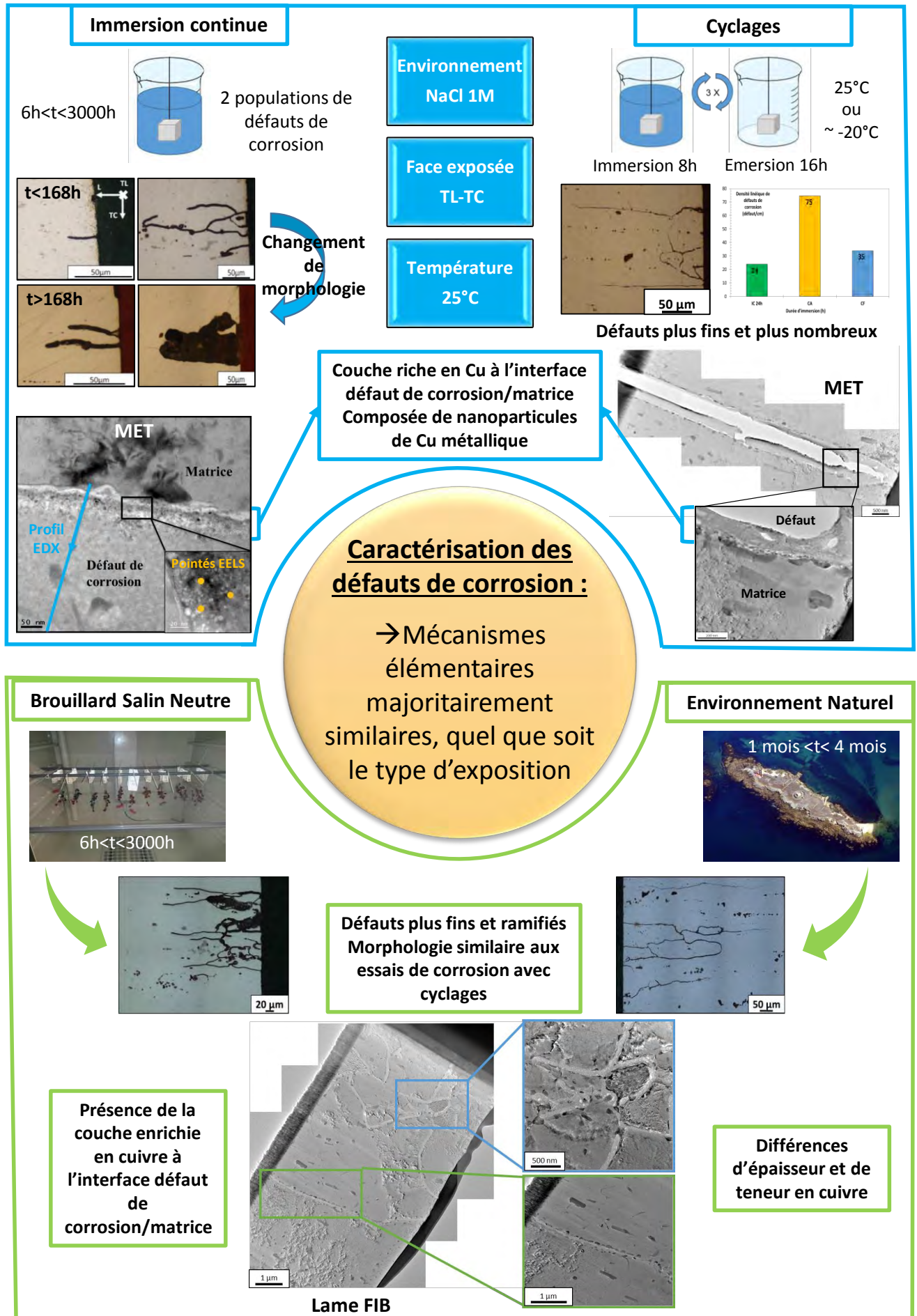
Dans ce chapitre, la microstructure du matériau retenu pour l'étude a été décrite ce qui a permis de déterminer les meilleures conditions de prélèvement des échantillons afin de générer des défauts de corrosion intergranulaire. Les différentes conditions d'exposition des échantillons au milieu agressif ont été ensuite présentées.

Afin de caractériser les défauts de corrosion intergranulaire générés, différentes méthodes ont été développées. Des analyses statistiques basées sur des caractérisations réalisées en microscopie optique ont permis de mettre en évidence un changement de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire suivant les conditions d'exposition ainsi que l'existence de deux populations de défauts de corrosion en lien avec les étapes d'amorçage et de propagation de la corrosion intergranulaire.

Une étude au MET des défauts de corrosion intergranulaire a complété ces premiers résultats. Les observations et analyses réalisées ont montré la formation d'un film enrichi en cuivre d'épaisseur variant de 10 à 200 nm et composé de nanoparticules de cuivre métallique à l'interface défaut de corrosion / matrice. Ce film recouvre les parois latérales du défaut de corrosion et est aussi présent en pointe du défaut de corrosion intergranulaire. De plus, l'incorporation d'espèces riches en cuivre au sein du défaut de corrosion lui-même est à souligner. L'oxydation de ces espèces serait à l'origine de défauts structuraux au sein du film d'alumine remplissant le défaut de corrosion.

Ces résultats soulèvent la question de l'influence de cette couche enrichie en cuivre sur la propagation des défauts de corrosion intergranulaire. En effet, cette couche serait un site cathodique préférentiel favorisant la réduction de l'oxygène et/ou des protons générés par hydrolyse des cations métalliques. Ces processus pourraient générer un enrichissement en hydrogène du matériau au voisinage du défaut de corrosion qui, s'il est bien présent, peut influencer très significativement la propagation du défaut de corrosion intergranulaire.

Les points importants de ce chapitre sont résumés sur le graphical abstract de la page suivante.



V. Références

Augustin , C. 2008. Préviation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2008.

Boag, A., Hugues, A. E., Wilson, N. C., Torpy, A., Macrae, C. M., Glenn, A.M. et Muster, T. H. 2009. How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corrosion science*. 2009, Vol. 51, 8, pp. 1565-1568.

Bouchet, D. et Colliex, C. 2003. Experimental study of ELNE Sat grain boundaries in alumina: intergranular radiation damage effects on Al-L23 and O-K edges. *Ultramicroscopy*. 2003, Vol. 96/139-52.

Buchheit, R.G., Boger, R.K. et Donohue, M.W. 2000. Copper dissolution phenomena in Al-Cu and Al-Cu-Mg alloys. *Corrosion and Corrosion Control in Saltwater Environments, Proceedings of the Symposium on Seawater Corrosion*. D.A. Shifler, P.M Natishan, T. Tsuru, S. Ito (Eds) , The Electrochemical Society INC, Pennington, NJ., 2000, Vol. 99, PV-99-26, p. 205.

Galvele, J.R. et DeMicheli, S.M. 1970. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, 10. 1970, p. 795.

Guillaumin, V. et Mankowski, G. 1998. Localised corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media. *Corrosion Science*, 41. 1998, pp. 421-438.

Habazaki, H., Shimizu, K., Paez, M.A., Skeldon, P., Thompson, G., Wood, G. C. et Xhou, X. 1995. Oxidation of copper and mobility of copper ions during anodizing of an Al-1.5wt.% Cu alloy. *Surface and Interface Analysis*, 1995, 23, pp. 892-898.

Hashimoto, T., Zhang, X., Zhou, X., Skeldon, P., Haigh, S. J. et Thompson, G. E. 2016. Investigation of dealloying of S phase (Al₂CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging. *Corrosion Science*, 2016, Vol. 103, pp. 157-164.

Hashimoto, T., Zhou, X., Skeldon, P. et Thompson, G. E. 2015. Structure of the Copper-Enriched Layer Introduced by Anodic Oxidation of Copper-Containing Aluminium Alloy. *Electrochimica Acta*, 2015, Vol. 179, pp. 394-401.

Idrac, J., Mankowski, G., Thompson, G., Skeldon, P., Khin, Y. et Blanc, C. 2007. Galvanic corrosion of aluminum-copper model alloys . *Electrochimica Acta*, 52. 2007, pp. 7626-7633.

King, P.C., Cole, I. S., Corrigan, P. A., Hugues, A. E., Muster, T. H. et Thomas, S. 2012. FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a seawater drop, part II. *Corrosion Science*, 2012, Vol. 55, pp. 116-125.

- Lacroix, L., Ressier, L., Blanc, C. et Mankowski, G. 2008.** Combination of AFM, SKPFM, and SIMS to study the corrosion behavior of S-phase particles in AA2024-T351. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, Vol. 155, p. C131.
- Laffont, L., Wu, M. Y., Chevallier, F., Poizot, P., Morcrette, M. et Tarascon, J. M. 2006.** High resolution EELS of Cu-V oxides: Application to batteries materials. *Micron*, 2006, Vol. 37, 459-464.
- Larignon, C. 2011.** Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2011.
- Liu, Y., Colin, F., Skeldon, P., Thompson, G. E., Zhou, X., Habazaki, H. et Shimizu, K. 2003.** Enrichment factors for copper in aluminium alloys following chemical and electrochemical surface treatments. *Corrosion Science*, 45. 2003, pp. 1539-1544.
- Luo, C., Zhou, X., Thompson, G. E. et Hugues, A. E. 2012.** Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy. *Corrosion Science*, 2012, Vol. 61, pp. 35-44.
- Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G. E., Curioni, M., Zhong, X., Koroleva, E., Skeldon, P., Thomson, P. et fowles, M. 2011.** Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, pp. 4141-4151.
- Pauze, N. 2008.** Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée. *Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieur des Mines de Saint-Etienne*, 2008.
- Shimizu, K., Kobayashi, K., Thompson, G. E., Skeldon, P. et Wood, G. C. 1997.** The influence of θ' precipitates on the anodizing behaviour of binary Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, 39. 1997, pp. 281-284.
- Xu, R.K., Hu, Y. F., Dynes, J. J., Zhao, A. Z., Blyth, R. I. R., Kozak, L. M. et Huang, P. M. 2010.** Coordination nature of aluminium (oxy)hydroxides formed under the influence of low molecular weight organic acids and a soil humic acid studied by X-Ray absorption spectroscopy. *Corrosion Science*, 2010, Vol. 74, pp. 6422-6435.
- Zhang, W et Frankel, G.S. 2003.** Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. *Electrochimica Acta* , 48. 2003, pp. 1193-1210.
- Zhang, W. et Frenkel, G.S. 2002.** Localized Corrosion Growth Kinetics in AA2024 Alloys. *Journal of the Electrochemical Society* , 149. 2002, p. B510.
- Zhou, X., Thompson, G. E., Skeldon, P., Wood, G. C., Shimizu, K. et Habazaki, H. 1999.** Anodic oxidation of an Al-2 wt% Cu alloy: effect of grain orientation. *Corrosion Science*, 1999, Vol. 41, 1089-1094.

Zhou, X., Thompson, G. E., Habazaki, H., Shimizu, K., Skeldon, P. et Wood, G. C. 1997. Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation. *Thin Solid Films*, 293. 1997, pp. 327-332.

Zhou, X., Luo, C., Ma, Y., Hashimoto, T., Thompson, G. E., Hugues, A. E. et Skeldon, P. 2013. Grain stored energy and the propagation of intergranular corrosion in Alxxx aluminium alloys. *Surface and Interface Analysis*, 2013, Vol. 45, pp. 1543-1547.

Zhou, X., Thompson, G. E., Robinson, J. et Skeldon, P. 2005. X-Ray Absorption Spectroscopy Study of the Incorporated Copper Species in Anodic alumina Films Formed on a Al-2 wt % Cu Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, 152. 2005, pp. B393-B396.

**CHAPITRE III : DETERMINATION DES CINETIQUES DE
PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION
INTERGRANULAIRE**

CHAPITRE III : DETERMINATION DES CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I.	METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	132
I.1.	Préparation des éprouvettes.....	132
I.2.	Mesure de la teneur en hydrogène	133
I.3.	Chargement en hydrogène.....	134
I.4.	Protocole TpC.....	135
II.	CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE DEVELOPPES PAR IMMERSION CONTINUE.....	136
II.1.	Application du protocole Traction pour Corrosion	136
II.2.	Enrichissement en hydrogène – influence sur la réactivité électrochimique de l’alliage 2024	139
II.2.1.	Processus de corrosion et enrichissement local en hydrogène.....	139
II.2.2.	Effet de l’hydrogène sur le potentiel de corrosion de l’alliage 2024.....	141
II.2.3.	Hydrogène et comportement en corrosion de l’alliage 2024.....	143
II.3.	Retour sur le protocole TpC – Prise en compte de l’enrichissement en hydrogène pour analyser la réponse d’un matériau pré-corrodé à un essai de traction uniaxiale.	146
II.3.1.	Que mesure-t-on lors d’un essai TpC ?	146
II.3.2.	Vérification des hypothèses – Analyse des faciès de rupture.....	149
III.	INFLUENCE DES CONDITIONS D’EXPOSITION SUR LES CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE.....	152
III.1.	Application du protocole TpC.....	152
III.2.	Discussion sur la morphologie des défauts de corrosion développés lors d’essais de corrosion avec cyclages, d’essais de type BSN et d’exposition naturelle : effet de l’hydrogène et cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire	156
III.2.1.	Morphologie et propagation des défauts de corrosion intergranulaire : focus sur l’hydrogène.....	157
III.2.2.	Evaluation de l’endommagement en corrosion : analyses des valeurs TpC.....	161
IV.	REFERENCES	171

Le chapitre II portait sur la caractérisation précise de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire développés sur l'alliage 2024 T351 après exposition à un milieu agressif, et cela pour différents types d'exposition : des immersions continues en laboratoire, des tests industriels de type brouillard salin et des expositions en milieu naturel. Cette caractérisation, basée dans un premier temps sur une analyse en microscopie optique couplée à une étude statistique de la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire, a permis de mettre en évidence une différence de morphologie de ces défauts suivant les conditions d'exposition.

Ces différences de morphologie ont été étudiées à une échelle plus « fine » afin de mettre en exergue une différence potentielle des mécanismes de corrosion intergranulaire suivant les conditions d'exposition. Les observations réalisées en Microscopie Electronique en Transmission (MET) sur les défauts de corrosion (et notamment en pointe de défauts) générés suivant ces différentes conditions d'exposition ont permis de mettre en évidence des mécanismes élémentaires identiques :

- réactivité des précipités intergranulaires
- formation d'une couche enrichie en cuivre à l'interface défaut de corrosion/matrice

La présence de cette couche enrichie en cuivre semble favoriser la réaction de réduction de l'oxygène mais également celle des protons produits lors de l'hydrolyse des cations comme l'ont indiqué les observations au MET des défauts de corrosion. Ainsi, cette couche enrichie en cuivre est supposée avoir une influence sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire en introduisant notamment un enrichissement local en hydrogène de l'alliage.

Dans le chapitre précédent, les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire ont été évaluées sur la base d'observations au microscope optique (MO) ce qui a permis de mettre en évidence l'existence de deux populations de défauts de corrosion intergranulaire en relation avec les étapes d'amorçage et de propagation de ces défauts. Néanmoins, comme cela a déjà été mentionné précédemment, cette méthode est fastidieuse et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'analyses afin d'obtenir une statistique suffisamment significative.

Dans ce chapitre, le but sera donc d'optimiser une autre méthode de détermination des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire préalablement mise au point dans le cadre des thèses de C. Augustin et C. Larignon : le protocole Traction pour Corrosion (TpC). Il s'agira ici de déterminer quelles sont les informations apportées en ce qui concerne l'endommagement en corrosion lorsque l'on étudie la réponse d'un échantillon pré-corrodé à une sollicitation mécanique en traction uniaxiale. De plus, l'influence de l'hydrogène produit au niveau des défauts de corrosion intergranulaire sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire sera tout particulièrement étudiée. Cette démarche sera appliquée aux différentes conditions d'exposition précédemment énoncées.

I. Méthodes et conditions expérimentales

Le protocole Traction pour Corrosion (TpC) se base sur la quantification de la perte de propriétés mécaniques observée lorsque des essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes après exposition de ces dernières à un milieu agressif.

En effet, l'exposition du matériau à un milieu agressif génère un endommagement qui impacte la réponse de l'alliage à une sollicitation mécanique, en particulier en traction uniaxiale. Les phénomènes de corrosion induisent la formation d'une zone non portante mécaniquement associée à une distribution uniforme des défauts de corrosion intergranulaire. Nous chercherons à évaluer son épaisseur grâce à l'analyse précise des courbes de traction. Cependant, la réponse mécanique du matériau corrodé peut également être affectée par la présence de défauts volumiques comme par exemple un enrichissement en hydrogène. Cela devra être également considéré dans la mesure où cela perturbe l'analyse n'intégrant que la notion de section portante.

Afin d'étudier les conditions et limites d'applicabilité du protocole TpC, nous le testerons sur les différentes conditions d'exposition précédemment présentées.

I.1. Préparation des éprouvettes

La géométrie ainsi que la préparation de l'état de surface des éprouvettes utilisées pour le protocole TpC sont les mêmes que celles précédemment décrites lors de la réalisation des tests de traction sur le matériau sain (chapitre II, paragraphe I.2.2.). Cela ne sera donc pas rappelé ici.

Notons ici que des études préliminaires ont déjà été réalisées dans le cadre de la thèse de C. Augustin mais surtout de C. Larignon afin d'étudier l'influence des dimensions des éprouvettes de traction sur l'applicabilité du protocole TpC (Larignon, et al., 2014). De ces études, deux points majeurs sont à retenir ; ils ont été bien entendu pris en compte dans le cadre de cette thèse afin de poursuivre l'optimisation de ce protocole :

- les éprouvettes doivent avoir une épaisseur de 2 mm pour optimiser la sensibilité de la méthode ;
- seules les faces TC-TL doivent être exposées au milieu agressif de façon à permettre d'étudier la propagation des défauts de corrosion dans la direction L, considérée comme étant la plus critique.

Ainsi, avant exposition aux différents milieux agressifs, les éprouvettes ont été protégées au niveau des têtes et des côtés du fût (plan L-TC) par l'application d'une couche de peinture puis d'un vernis. Cette protection a permis de localiser les phénomènes de corrosion au niveau de la zone utile de l'éprouvette afin d'éviter toute rupture prématurée

au niveau des têtes lors de l'essai de traction. De plus, cela a aussi permis d'étudier les cinétiques de corrosion dans la seule direction L.

Les différentes conditions d'exposition choisies ont déjà été présentées dans le chapitre précédent : il s'agit d'expositions en laboratoire de type immersion continue et d'essais de corrosion avec cyclages, mais également de tests industriels de type Brouillard Salin Neutre et d'expositions en milieu naturel.

I.2. Mesure de la teneur en hydrogène

Afin d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire, des dosages de la teneur en hydrogène présent dans les échantillons corrodés ont été réalisés. Des coupons de mêmes dimensions que celles de la zone utile des éprouvettes de traction ont été découpés et polis mécaniquement à l'aide de papier SiC jusqu'au grade 4000. Ils ont ensuite été protégés (peinture puis vernis) sur les côtés (faces TL-L et TC-L) avant d'être exposés aux milieux agressifs (face TC-TL).

La teneur en hydrogène des échantillons après pré-corrosion a été mesurée à l'aide d'un doseur par fusion (IGA) (Figure I.1).

Les échantillons sont découpés en coupon de 100-150 mg puis introduits dans un creuset en graphite, qui est lui-même introduit dans un four à électrodes. La différence de courant appliquée entre les deux électrodes entraîne la montée en température et la fusion de l'échantillon. Dans le cas de l'aluminium, la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'échantillon peut entraîner l'explosion du creuset. Pour pallier ce phénomène, un four additionnel a été ajouté de façon à observer une montée en température très progressive de l'échantillon limitant ce risque.

Une fois l'échantillon fondu, un gaz vecteur, ici de l'argon, entraîne les composés gazeux tel l'hydrogène dans une cellule au niveau de laquelle la différence de conductivité entre le gaz neutre et le gaz après la fusion de l'échantillon est alors mesurée. Cette différence de conductivité est alors ramenée à une concentration en hydrogène.

Cette concentration est mesurée en ppm massique.



Figure I.1 : Analyzer Bruker G8 GALILEO ON/H pour la mesure rapide de la teneur en oxygène, azote et hydrogène au sein de différents matériaux (Oxley, 2011)

I.3. Chargement en hydrogène

Afin d'étudier en détail l'influence de l'hydrogène sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire dans l'alliage 2024, et cela en garantissant un chargement homogène en hydrogène, incompatible avec un enrichissement en hydrogène lié à un processus de corrosion localisée, des échantillons ont été chargés en hydrogène par chargement cathodique puis exposés en milieu agressif. Des études précédentes ont été effectuées en réalisant un chargement par exposition à un bain de sels fondus (Larignon, 2011). Malheureusement ce type de chargement étant réalisé à une température voisine de 150°C, ceci laisse craindre un éventuel changement de la microstructure de l'alliage d'aluminium. Afin de pallier cette difficulté, une méthode de chargement différente a donc été choisie. Cette méthode de chargement a été développée par L. Oger, doctorant au CIRIMAT. Le chargement se fait à 25°C dans une solution à 10 mM de H₂SO₄ (≥ 95% Sigma Aldrich) dans le domaine cathodique. Des études ont montré qu'un chargement cathodique en solution acide permettait d'insérer une grande quantité d'hydrogène (> 1000 ppm) dans de l'aluminium pur (Birnbaum, et al., 1997). Le chargement est réalisé à l'aide d'un montage à trois électrodes classique avec une contre électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée et l'échantillon étudié comme électrode de travail. Un potentiel de -0,8 V/ECS est appliqué pendant 40h. Ce potentiel de chargement se situe dans la zone de transition entre la réduction de l'oxygène et celle des protons H⁺ (Lafouresse, et al., 2017). Une courbe de chargement montrant l'évolution de l'intensité au cours du temps lors d'un chargement est représentée sur la Figure I.2 : on note que la réaction de réduction des ions H⁺ met quelques heures avant de se mettre en place comme semble le valider également l'apparition progressive de bulles à la surface de l'échantillon.

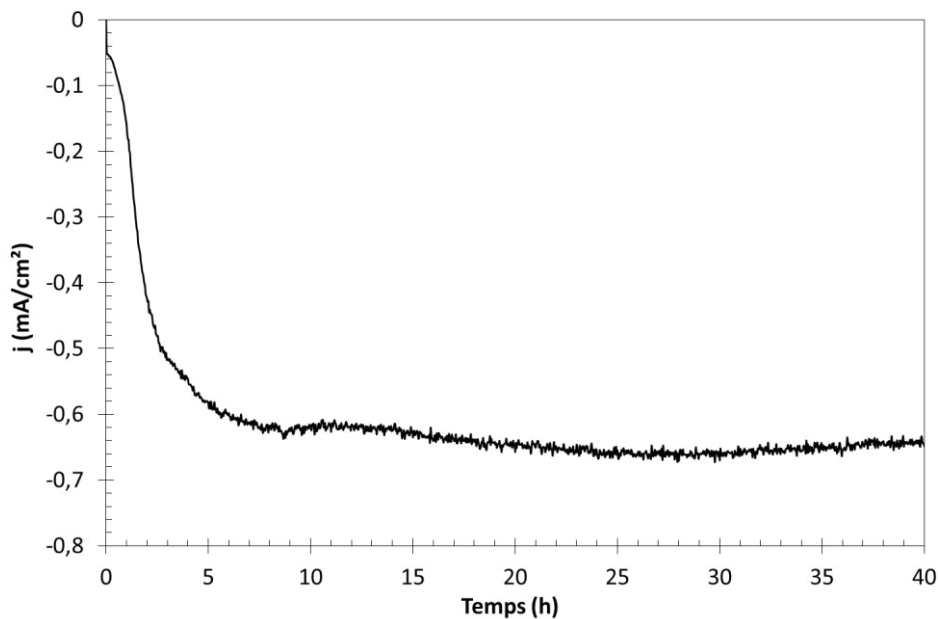


Figure I.2 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps pendant une polarisation à -0,8V / ECS en milieu H₂SO₄ 10mM d'un échantillon d'alliage 2024 T351

La face de chargement est la même que la face exposée en milieu agressif, c'est-à-dire le plan TL-TC. Des études ont été menées au laboratoire sur cette méthode de chargement appliquée à l'alliage étudié ici (Lafouresse, et al., 2017). Les résultats ont montré que, pour un temps de chargement de 40h, la profondeur affectée par l'hydrogène était de l'ordre de 400 μm .

I.4. Protocole TpC

Comme cela a été énoncé précédemment, le protocole TpC se base sur la quantification des propriétés mécaniques résiduelles d'un échantillon ayant été pré-exposé à un milieu agressif.

Ainsi, après pré-corrosion, les échantillons sont soumis à un test de traction à l'aide d'une machine de type MTS (cellule de force 30 kN), à froid. Les tests ont été effectués à vitesse de déformation constante de 10^{-3} s^{-1} selon la direction TC.

La méthode utilisée pour déterminer la profondeur des défauts de corrosion a été décrite par C. Augustin (Augustin, 2008) et C. Larignon (Larignon, 2011) : elle se nomme Traction pour Corrosion (TpC). Cette procédure se base sur la comparaison de la partie plastique de la courbe de traction et, en particulier de la valeur de la contrainte à rupture, entre un matériau sain et un matériau corrodé (Figure I.3).

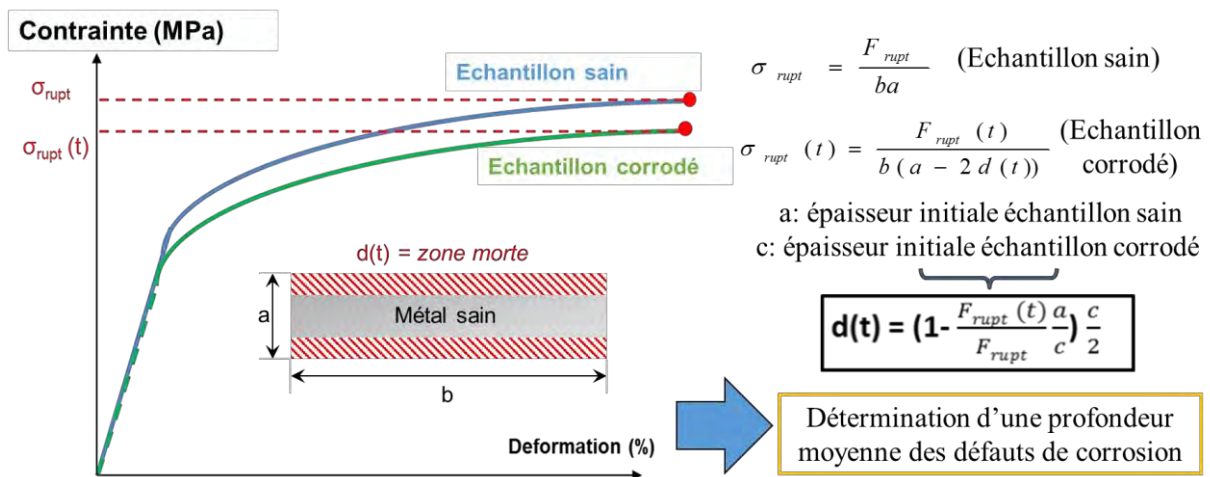


Figure I.3 : Explication du protocole Traction pour Corrosion (TpC)

En présumant une répartition statistique et uniforme des défauts de corrosion intergranulaire le long de la zone utile de l'éprouvette de traction, la zone endommagée par la corrosion peut être assimilée à une zone non portante mécaniquement qui se traduirait par un décalage vers des valeurs de contrainte plus faibles de la courbe de traction. Cette approche macroscopique est fondée sur l'hypothèse d'une réponse mécanique de l'échantillon corrodé identique à celle d'un échantillon sain mais

correspondant à une épaisseur plus faible : cela suppose donc des courbes de traction similaires entre échantillons sains et corrodés. Avec ces hypothèses, cette méthode permettrait de déterminer la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire (équation donnée sur la Figure I.3) plus facilement et plus rapidement que sur la base d'observations au microscope optique (MO). Bien entendu, on suppose dans ce protocole qu'il n'y a pas d'effet de concentration de contrainte en pointe de défaut de corrosion ; de plus, on suppose également que la réponse du métal corrodé ne traduit que la présence de défauts de corrosion et qu'il n'y a pas d'impact d'un endommagement volumique, lié par exemple à un processus de fragilisation par l'hydrogène. La question essentielle dans ce chapitre à laquelle nous essaierons de répondre est la suivante : dans quelle mesure ces hypothèses sont-elles valides ? Dans le cas contraire, comment exploiter les résultats d'un essai de traction uniaxiale mené sur une éprouvette pré-corrodée ?

II. Cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire développés par immersion continue

II.1. Application du protocole Traction pour Corrosion

Dans la continuité des travaux menés par C. Augustin (Augustin, 2008), le protocole TpC a tout d'abord été appliqué à des échantillons immergés de manière continue en milieu NaCl pour des temps d'exposition compris entre 6h et 3000 h. C. Augustin avait montré que, pour des temps d'immersion supérieurs à 168h, ce protocole ne permettait plus de déterminer la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire. Il s'agit ici, comme annoncé précédemment, d'optimiser le protocole TpC et de déterminer ce que traduit la réponse mécanique d'un échantillon pré-corrodé, même pour des durées d'immersion très longues. L'objectif général est bien entendu de proposer une méthode permettant de déterminer les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire. Ainsi, les résultats obtenus grâce à ce protocole, sur la base des calculs présentés au paragraphe I.4. ont été comparés à ceux obtenus grâce à l'étude menée en microscopie optique et présentée dans le chapitre 2. La Figure II.1. présente donc la profondeur moyenne de l'endommagement en corrosion telle qu'évaluée par le protocole TpC ; pour comparaison, les profondeurs moyennes des défauts courts et des défauts longs obtenues par observation en microscopie optique (MO) sont rappelées.

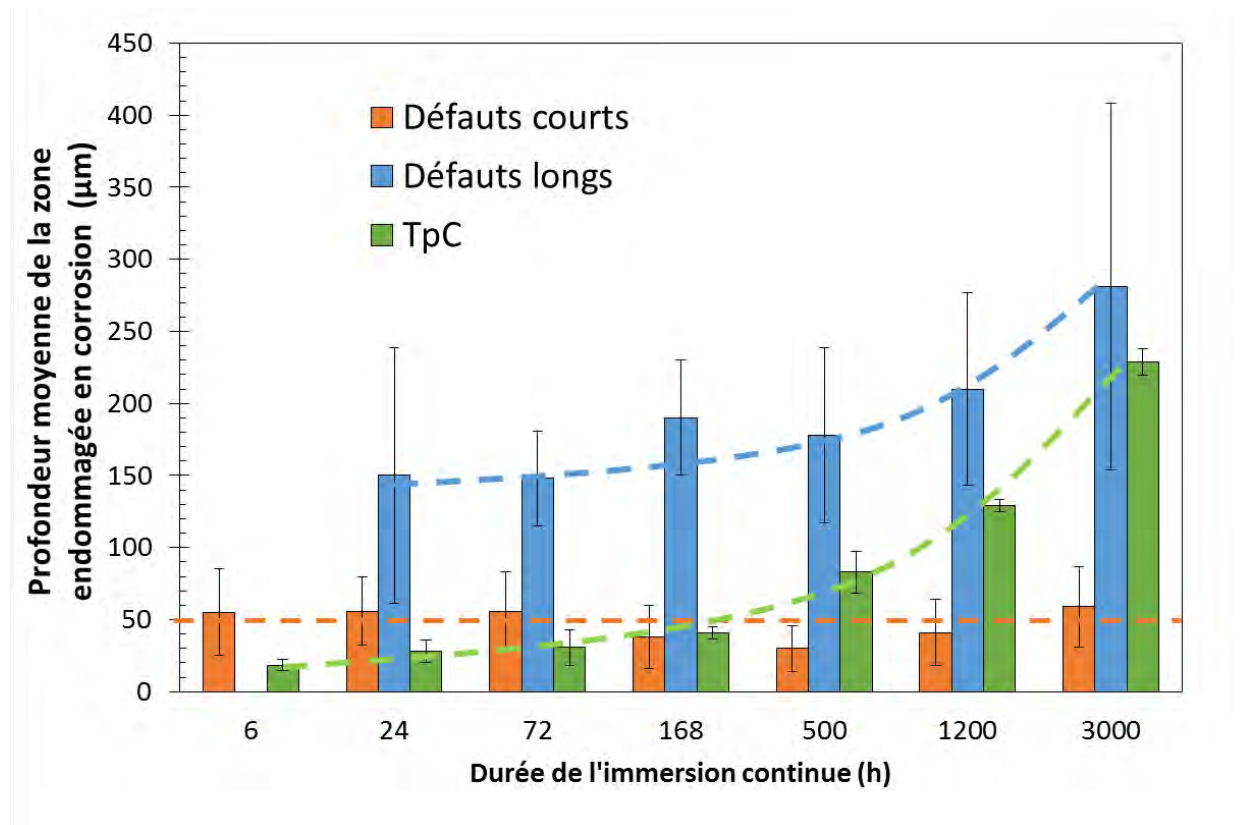


Figure II.1 : Comparaison de la profondeur moyenne des défauts de corrosion obtenue par observation en microscopie optique (défauts courts et défauts longs) et de la profondeur moyenne d'endommagement en corrosion obtenue par application du protocole TpC.

Les résultats montrent que, pour 6h d'immersion continue, la profondeur moyenne de la zone endommagée en corrosion obtenue par application du protocole TpC est inférieure à la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire courts estimés par observation en MO. Pour des temps d'immersion plus longs, jusqu'à 168h d'immersion, les résultats TpC permettent d'estimer la profondeur moyenne des défauts courts de corrosion intergranulaire. La différence entre les deux séries de valeur (observation en MO et protocole TpC) est de 50%, 45% et 8 % pour respectivement 24, 72 et 168 h d'immersion. Compte-tenu de l'erreur sur l'estimation de la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire courts par observation en MO, ainsi que de l'erreur sur les résultats TpC, ces différences sont considérées comme tout à fait acceptables. A partir de 168h d'exposition, le protocole TpC n'est plus applicable tel que prévu par C. Augustin et C. Larignon. En effet, la profondeur moyenne de la zone endommagée par la corrosion obtenue par le protocole TpC est comprise entre les profondeurs moyennes des défauts courts et des défauts longs estimées par observation en MO. On note toutefois que la profondeur estimée par application du protocole TpC tend de plus en plus à se rapprocher de la profondeur moyenne des défauts longs quand le temps d'immersion augmente : ainsi, pour un temps d'immersion de 3000 h, la différence entre la profondeur de la zone corrodée estimée par le protocole TpC et la profondeur moyenne des défauts courts

estimée par MO est de 74 % alors que cette valeur est de 23 % si l'on considère la profondeur moyenne des défauts longs.

En considérant l'étude de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire couplée à l'évolution de la densité de ces défauts (chapitre II, Figure III.8), les résultats présentés sur la Figure II. 1. de ce chapitre peuvent être expliqués de la manière suivante. Pour 6h d'immersion continue, il est tout à fait raisonnable de penser que la faible densité de défauts de corrosion et leur dimension, en particulier perpendiculairement à la direction de traction, expliquent l'écart entre la valeur obtenue par le protocole TpC et la profondeur moyenne des défauts courts issue des observations en MO. En effet, les défauts ne sont pas assez nombreux et pas assez larges pour générer une zone non portante mécaniquement ayant une épaisseur équivalente à leur profondeur moyenne. Pour des temps d'immersion plus longs mais inférieurs ou égaux à 168h, l'augmentation de la densité des défauts de corrosion intergranulaire et leur élargissement permet de se placer dans les conditions d'applicabilité du protocole TpC telles qu'énoncées par C. Augustin et C. Larignon. De plus, les analyses statistiques ont montré que la population totale de défauts de corrosion intergranulaire était composée à 80% de défauts courts et 20% de défauts longs. Ceci est cohérent avec le fait que les résultats obtenus par le protocole TpC coïncident avec la profondeur moyenne des défauts courts. Cette population est suffisamment importante pour générer une zone non portante mécaniquement détectée lors de la mesure de la réponse mécanique du matériau corrodé. La population des défauts longs de corrosion ne serait donc pas suffisamment nombreuse pour impacter la zone non portante mécaniquement. Pour ce qui concerne les temps d'immersion supérieurs à 168h, une forte augmentation de la densité de défauts a été mise en évidence. Néanmoins, la répartition de la population des défauts de corrosion intergranulaire reste la même : 80% de défauts courts et 20% de défauts de longs. Ceci ne permet donc pas d'expliquer pourquoi les valeurs obtenues par le protocole TpC tendent à se rapprocher de la profondeur moyenne des défauts longs de corrosion intergranulaire.

Ces résultats suggèrent donc que l'interprétation proposée initialement par C. Augustin et C. Larignon pour ce qui concerne les résultats du protocole TpC doit être affinée en considérant, comme l'avaient d'ailleurs suggéré ces auteurs, l'évolution de la nature de l'endommagement en corrosion au cours du temps d'immersion au milieu agressif. En effet, l'étude de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire menée dans le chapitre précédent montre bien que, pour des temps d'immersion inférieurs à 168h, les défauts sont plus ou moins courts, légèrement ramifiés mais qu'ils restent fins. A contrario, à partir de 168h, les défauts s'élargissent. Certains deviennent même extrêmement larges à la base du défaut (surface en contact avec l'électrolyte) : cet élargissement est considéré comme étant la résultante de la coalescence de deux défauts de corrosion intergranulaire quand le temps d'immersion augmente.

Ce changement de morphologie des défauts de corrosion pourrait être l'indicateur d'un changement de mécanisme qui pourrait être notamment lié à un enrichissement local en hydrogène. En effet, comme observé précédemment lors de l'étude menée en microscopie

électronique en transmission, la couche enrichie en cuivre présente tout le long du défaut de corrosion à l'interface défaut de corrosion/matrice pourrait favoriser la réduction des protons H^+ générés lors de l'hydrolyse des cations. Les « flaws » ou défauts structuraux présents au sein du défaut de corrosion lui-même laissent également pressentir un enrichissement local en hydrogène. Il paraît donc, à ce stade, important de déterminer s'il y a réellement un enrichissement local en hydrogène au voisinage des défauts de corrosion intergranulaire et, si tel est le cas, d'évaluer son impact non seulement sur les mécanismes et cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire mais également sur la réponse du matériau pré-corrodé lors d'un essai de traction uniaxiale.

II.2. Enrichissement en hydrogène - influence sur la réactivité électrochimique de l'alliage 2024

II.2.1. Processus de corrosion et enrichissement local en hydrogène

Afin de mettre en évidence un enrichissement en hydrogène lors d'une exposition au milieu agressif de type immersion continue en laboratoire, des coupons de 100-150 mg ont été préparés (même protocole que pour les éprouvettes de traction) puis exposés au milieu NaCl 1M pendant des durées comprises entre 6h et 744 h (1 mois) et enfin dosés à l'aide d'un doseur par fusion comme expliqué dans la partie I de ce chapitre. Les résultats obtenus pour ce qui concerne la teneur en hydrogène présente au sein du matériau après différents temps d'immersion sont présentés sur la Figure II.2.

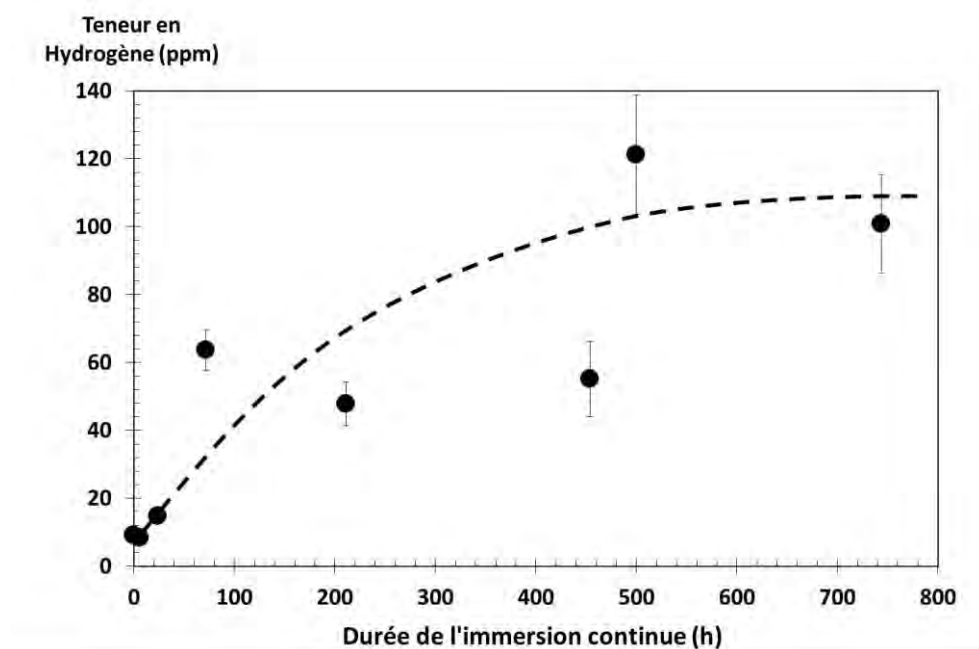


Figure II.2 : Evolution de la teneur en hydrogène au sein du matériau en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M

Une augmentation de la teneur en hydrogène globale au sein du matériau est observée avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette augmentation est en accord avec les hypothèses énoncées précédemment. Effectivement, cet enrichissement en hydrogène mis en évidence par une méthode de dosage globale peut être relié à un enrichissement en hydrogène local au niveau des défauts de corrosion : les cations générés par les processus de corrosion intergranulaire au sein du défaut lui-même s'hydrolysent ce qui entraîne la production de protons. Ces protons se réduisent sur les parois du défaut, conduisant à la production d'hydrogène élémentaire qui peut alors pénétrer dans la matière.

Ces résultats nous amènent ainsi à revenir sur les réactions de réduction qui contrebalancent la réaction de dissolution anodique lors d'un processus de corrosion intergranulaire. Dans un premier temps, il est très probable que la corrosion s'initie au niveau des particules intermétalliques grossières situées à la surface du matériau. Un processus de corrosion dit « alcalin » peut être considéré : la dissolution préférentielle de Mg et Al contenus dans les particules, l'enrichissement en cuivre résultant et la réduction de l'oxygène sur les particules enrichies en cuivre conduisent à une alcalinisation locale et à la dissolution de la matrice environnante. La corrosion se propage vers les joints de grains localisés dans cette zone corrodée et la propagation de la corrosion peut alors être expliquée par la réactivité à la fois, des particules intermétalliques grossières situées sous la surface, et des petites particules de phase S qui décorent le joint de grains. Pour les particules riches en cuivre, la transition du processus de corrosion « alcalin » vers un processus « acide » peut être considérée lorsque la corrosion se propage du fait du confinement du milieu et de l'appauvrissement en oxygène. Cela conduit à l'établissement de conditions de corrosion très acides en fond de défaut. Ainsi, si l'on considère les réactions électrochimiques qui se produisent, il est clair que l'oxydation de l'aluminium constitue la réaction anodique. La réaction cathodique principale se produit en surface du matériau et correspond à la réduction de l'oxygène. Cependant, sous la surface, c'est-à-dire dans le défaut de corrosion intergranulaire, des processus cathodiques ont également lieu. Lorsque le défaut de corrosion intergranulaire est relativement profond, du fait de l'hydrolyse des cations Al^{3+} produits, du confinement et de l'acidification locale résultante ainsi que de l'appauvrissement local en oxygène, la réaction cathodique majoritaire est très certainement la réduction des protons H^+ dans le défaut. Cette réaction de réduction génère de l'hydrogène comme en attestent les dosages réalisés. Cependant, comme suggéré par Knight et al., la réduction de l'oxygène sur les parois du défaut est une possibilité dont la probabilité d'occurrence est plus importante dans le cas où le défaut considéré est relativement peu profond (Knight, et al., 2011).

On notera aussi que les résultats obtenus suggèrent également des processus de diffusion de l'hydrogène depuis le joint de grain corrodé vers la matrice adjacente. La question se pose alors de l'impact de l'hydrogène présent autour des défauts de corrosion sur la cinétique de propagation de ces derniers.

II.2.2. Effet de l'hydrogène sur le potentiel de corrosion de l'alliage 2024

Afin de répondre à la question posée ci-dessus, une étude a été menée sur des échantillons « modèles », chargés en hydrogène de manière à avoir une répartition uniforme de l'hydrogène dans l'échantillon. Le chargement effectué a consisté en un chargement cathodique en milieu acide. La procédure a été détaillée précédemment dans ce chapitre (paragraphe I.3). Le but de cette étude est de modéliser le comportement électrochimique de la pointe de défaut de corrosion ou de la matrice adjacente au défaut dont la teneur en hydrogène augmente au fur et à mesure avec la durée d'exposition au milieu corrosif.

Ainsi, une fois chargés cathodiquement en hydrogène, les échantillons (électrodes de travail classiques comme celles utilisées lors des essais préliminaires réalisés pour l'étude du comportement électrochimique du matériau dans le chapitre II) ont été immergés en milieu NaCl, à différentes concentrations, et leur potentiel de corrosion a été suivi au cours du temps d'exposition dans ces milieux (Figure II.3). On notera ici que différentes concentrations de NaCl ont été étudiées afin de découpler l'effet de l'hydrogène introduit par chargement cathodique au sein du matériau de celui de l'hydrogène produit lors des phénomènes de corrosion.

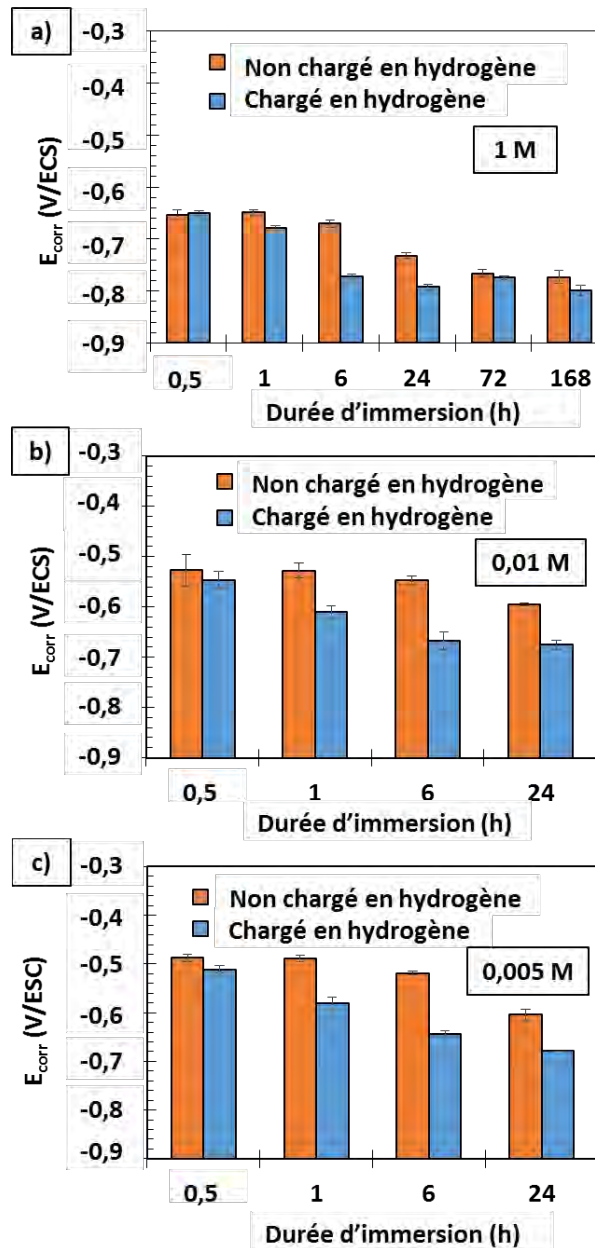


Figure II.3 : Evolution du potentiel de corrosion d'échantillons d'alliage 2024 non chargés et chargés en hydrogène pour différentes concentrations du milieu NaCl : a) NaCl 1M, b) NaCl 0,01M et c) NaCl 0,005M

Les résultats montrent tout d'abord que, pour tous les échantillons, chargés cathodiquement ou pas en hydrogène, et pour tous les milieux, le potentiel de corrosion diminue quand le temps d'immersion en milieu NaCl augmente. Cela peut être relié à la propagation de l'endommagement en corrosion. De plus, quel que soit le milieu et quel que soit le temps d'immersion dans le milieu considéré, le potentiel de corrosion d'un échantillon chargé cathodiquement en hydrogène est plus faible que celui d'un échantillon non chargé : ce résultat montre que l'hydrogène présent dans le matériau modifie la réactivité électrochimique de ce dernier. Des différences de comportement peuvent toutefois être relevées selon le milieu considéré. Ainsi, en milieu NaCl 1M

(Figure II.3 a), la différence de potentiel de corrosion entre matériau chargé cathodiquement et matériau non chargé évolue de manière plutôt anarchique et semble négligeable pour des temps d'exposition au milieu NaCl assez longs. Ce résultat peut être expliqué en considérant que, dans un milieu aussi concentré en ions chlorures, les processus de corrosion sont suffisamment intenses pour entraîner un enrichissement en hydrogène du matériau qui vient rapidement concurrencer l'hydrogène introduit par chargement cathodique en milieu acide sulfurique. Au contraire, pour des milieux moins concentrés en ions chlorures, 0,01M ou 0,005M (Figures II.3 b et c), dans lesquels les phénomènes de corrosion sont moins intenses, le potentiel de corrosion des échantillons chargés cathodiquement est systématiquement plus bas, et cela de manière significative, que celui des échantillons non chargés. Effectivement, dans ces milieux moins concentrés en ions chlorures, même si de l'hydrogène est produit et introduit dans l'alliage du fait des processus de corrosion, la quantité générée par ces mécanismes ne compense pas la teneur préalablement introduite par chargement cathodique. Ce résultat montre clairement que la réactivité de l'alliage 2024 est liée à la teneur en hydrogène du matériau. Il est en accord avec ceux obtenus par C. Larignon qui avait montré que le potentiel de corrosion de l'alliage 2024 chargé en hydrogène par immersion en bains de sels fondus était plus bas que celui d'échantillons non chargés (Larignon, 2011). Enfin, ce résultat suggère l'existence d'un couplage galvanique entre les zones à forte teneur en hydrogène et celle à faible teneur en hydrogène, les zones riches en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle. Ainsi, au cours de la propagation d'un défaut de corrosion intergranulaire, l'hydrogène introduit dans l'alliage au voisinage du défaut modifierait la réactivité électrochimique de l'alliage : dès lors que l'électrolyte piégé dans le défaut de corrosion pourrait entrer en contact (par exemple au niveau d'une discontinuité de la couche de cuivre), avec la zone enrichie en hydrogène, celle-ci se dissoudrait rapidement du fait de sa forte réactivité électrochimique. L'électrolyte pénétrerait donc davantage au cœur du matériau et un couplage galvanique pourrait s'établir entre zones riches en hydrogène et zones plus pauvres en hydrogène et conduire à une dissolution accélérée des zones riches en hydrogène ce qui pourrait expliquer l'élargissement des défauts de corrosion intergranulaire au cours du temps d'immersion en milieu NaCl. L'hydrogène introduit dans le matériau du fait des processus de corrosion aurait donc une influence très forte sur le comportement électrochimique du matériau et sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire.

II.2.3. Hydrogène et comportement en corrosion de l'alliage 2024

Les résultats décrits précédemment ont clairement montré que l'hydrogène influence significativement le comportement électrochimique de l'alliage 2024 en abaissant son potentiel de corrosion. Dans le cas où une zone riche en hydrogène se retrouverait en contact avec une zone sans hydrogène, il y aurait donc couplage galvanique entre les deux, la zone riche en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle. Tous les résultats obtenus

dans le cadre de ce travail montrent que ce processus se produit au niveau des défauts de corrosion intergranulaire, la matrice adjacente aux défauts s'enrichissant en hydrogène au fur et à mesure que le temps d'immersion en milieu NaCl augmente.

Afin de confirmer ces résultats, des essais d'immersion continue ont été réalisés dans différents milieux NaCl sur des échantillons d'alliage 2024 préalablement chargés cathodiquement en hydrogène afin de mettre en évidence une éventuelle évolution de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire par comparaison à ce qui est observé sur des échantillons non chargés en hydrogène.

Des observations en coupe au MO ont été réalisées pour ces échantillons ; de plus, de tels essais ont été réalisés sur des éprouvettes de traction dont les faciès de rupture ont été analysés après essai mécanique. Les résultats obtenus pour une immersion continue en milieu NaCl 0,005M sont présentés sur la Figure II.4 ; ils illustrent parfaitement les processus qui se produisent.

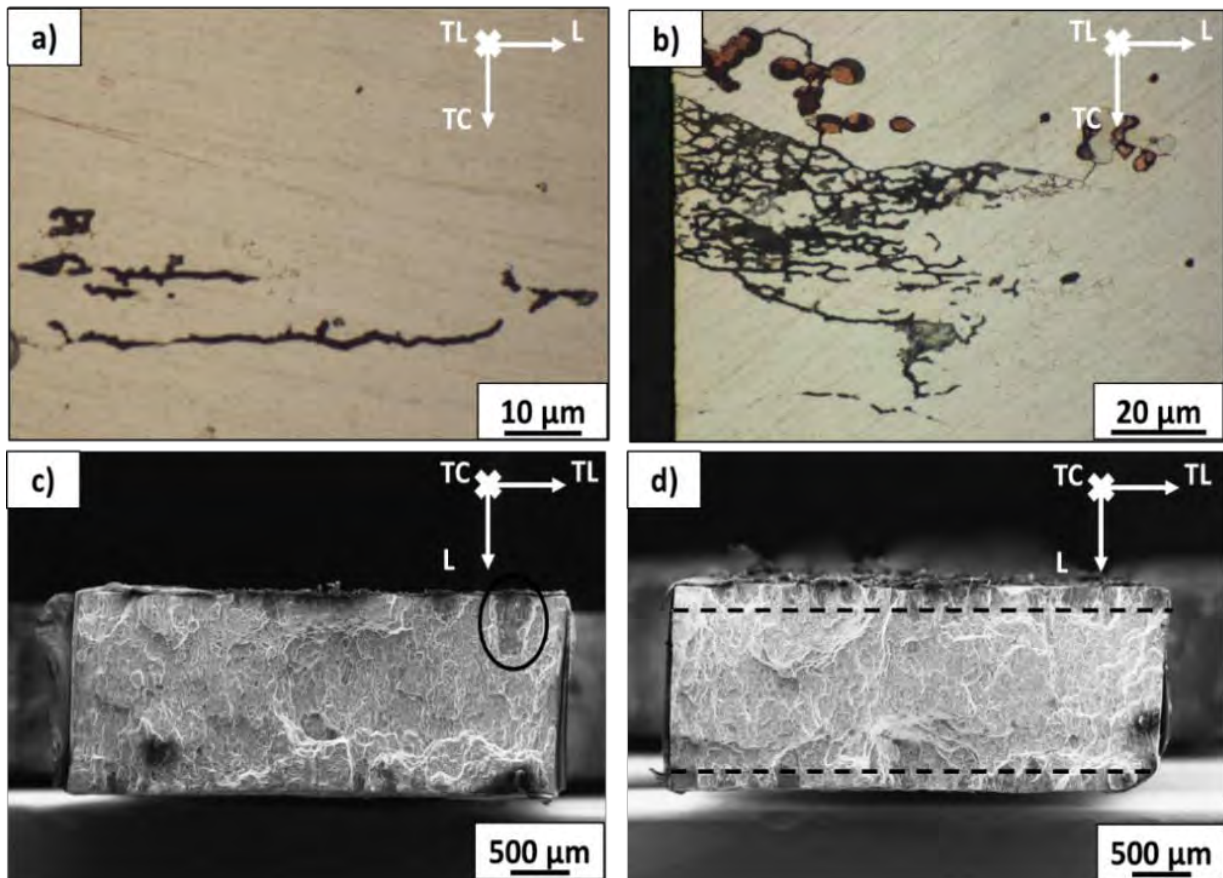


Figure II.4 : a) Observation en microscopie optique de défauts de corrosion intergranulaire sur un échantillon d'alliage 2024 exposé par immersion continue au milieu NaCl 0,005M pendant 6h, b) observation en microscopie optique de défauts de corrosion intergranulaire sur un échantillon d'alliage 2024 préalablement chargé cathodiquement en hydrogène (polarisation en milieu acide sulfurique pendant 40h) puis exposé par immersion continue au milieu NaCl 0,005M pendant 6h, c) faciès de rupture d'un échantillon d'alliage 2024 non chargé en hydrogène après immersion continue de 24h en milieu NaCl 0,005M d) faciès de rupture d'un échantillon d'alliage 2024 préalablement chargé en hydrogène (polarisation en milieu acide sulfurique pendant 40h) puis exposé par immersion continue au milieu 0,005M pendant 24h

En effet, la Figure II.4 b montre que, pour les échantillons préalablement chargés en hydrogène, une très forte ramification des défauts de corrosion intergranulaire est observée pour des conditions d'exposition (6h d'immersion continue en milieu NaCl 0,005 M) pour lesquelles aucune ramification des défauts n'est observée sur des échantillons non chargés en hydrogène (Figure II.4 a). Cette ramification très importante traduit bien l'effet d'un enrichissement en hydrogène qui entraîne la sensibilisation à la corrosion de la zone enrichie. La diffusion préférentielle de l'hydrogène au niveau des joints de grains et/ou sous-joints de grains conduit à une sensibilisation des interfaces qui, sans hydrogène préalablement introduit, n'auraient pas été sensibles à la corrosion. Effectivement, il a été montré par différents auteurs que la réactivité des interfaces dépend de leur nature et, en particulier, de leur degré de désorientation (Kim, et al., 2001) (Gertsman, et al., 2001) (Fang, et al., 2007) (Luo, et al., 2012) (Zhou, et al., 2013) (Guérin, et al., 2016). Ainsi, certaines interfaces sont plus réactives que d'autres. Les résultats obtenus dans ce travail montrent clairement que l'hydrogène permet d'accroître la réactivité des interfaces de sorte que, lorsqu'un échantillon a été préalablement chargé en hydrogène, le nombre d'interfaces corrodées augmente par comparaison avec un échantillon qui n'a pas été préalablement chargé en hydrogène. A ce stade de l'étude, une analyse EBSD plus approfondie de la sensibilité à la corrosion des différentes interfaces avant et après chargement en hydrogène paraît intéressante ; ce travail a été réalisé dans le cadre de cette thèse, et les résultats obtenus seront présentés dans le dernier chapitre. Ainsi, si l'on revient à la question de la détermination de la cinétique des défauts de corrosion intergranulaire, cette ramification importante des défauts de corrosion intergranulaire observée pour un échantillon préalablement chargé en hydrogène explique bien le changement de morphologie des défauts de corrosion mis en évidence pour des temps d'immersion longs. En effet, quand le temps d'immersion augmente, la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau du fait des processus de corrosion augmente. Dans ce cas-là, il s'agit d'un enrichissement local à proximité des défauts de corrosion intergranulaire au sein desquels les processus de corrosion se produisent. L'enrichissement local en hydrogène concerne aussi bien la matrice adjacente aux défauts de corrosion que les interfaces qui percolent avec les joints de grains corrodés. Les interfaces étant des sites de diffusion préférentielle de l'hydrogène, il est probable que l'enrichissement en hydrogène soit plus important au niveau des interfaces que de la matrice. Cet enrichissement en hydrogène conduit à une augmentation de la réactivité de la matière si bien que deux couples galvaniques peuvent être évoqués : (i) un premier couple entre les interfaces enrichies en hydrogène et la matrice adjacente aux défauts de corrosion, elle-même enrichie en hydrogène, dans lequel les interfaces seraient les anodes sacrificielles et (ii) un deuxième couple entre la matrice adjacente aux défauts de corrosion et enrichie en hydrogène et la matrice loin du défaut de corrosion non affectée par l'hydrogène, couple pour lequel la matrice enrichie en hydrogène joue le rôle d'anode sacrificielle. Ces deux effets de couplage galvanique conduiraient progressivement à une corrosion complète de la matrice de part et d'autre du défaut de corrosion intergranulaire expliquant l'élargissement des défauts de corrosion observé précédemment (chapitre II).

L'effet de l'hydrogène précédemment décrit est également observable quand l'on compare les faciès de rupture entre un matériau chargé et un autre non chargé en hydrogène (Figures II.4 d et c). Pour un échantillon non chargé préalablement en hydrogène, seuls quelques défauts de corrosion peuvent être observés sur le faciès de rupture. A l'opposé, pour un échantillon préalablement chargé en hydrogène, de nombreux défauts de corrosion sont observés ce qui montre clairement l'effet de l'hydrogène sur la réactivité de l'alliage 2024. L'endommagement est alors réparti de manière plus uniforme et continue après chargement en hydrogène.

II.3. Retour sur le protocole TpC - Prise en compte de l'enrichissement en hydrogène pour analyser la réponse d'un matériau pré-corrodé à un essai de traction uniaxiale.

II.3.1. Que mesure-t-on lors d'un essai TpC ?

Dans le paragraphe II.1., les résultats obtenus en appliquant le protocole TpC ont été analysés en se référant à l'étude de la morphologie des défauts réalisée en MO couplée à une analyse statistique de la densité et de la distribution en taille des défauts. Cette première approche a permis d'explicitier les résultats obtenus dans le cas des temps d'immersion très courts (6h) et courts (jusqu' à 168h). Pour ce qui concerne les temps d'immersion continue plus importants (supérieurs à 168h), le changement de la morphologie des défauts laissait sous-entendre un changement de mécanisme pouvant être dû à un enrichissement local en hydrogène de la matrice adjacente au défaut de corrosion. Les essais réalisés sur des matériaux pré-chargés en hydrogène ont montré qu'un couplage galvanique était possible entre zones riches et zones pauvres en hydrogène, la zone riche en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle. Ces couplages galvaniques se produiraient en pointe et le long des défauts de corrosion intergranulaire en relation avec un front de pénétration de l'hydrogène associé à des processus de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Il apparaît maintenant intéressant de ré-exploiter les résultats du protocole TpC en considérant l'effet de l'hydrogène introduit par les processus de corrosion sur la réponse mécanique du matériau lors d'un essai de traction uniaxiale.

Ainsi, lors de l'application du protocole TpC, si l'on compare l'allure des courbes de traction obtenues pour un matériau pré-corrodé, pour des temps d'immersion courts et des temps longs, à celle obtenue pour un matériau sain (Figure II.5), deux comportements différents sont observés.

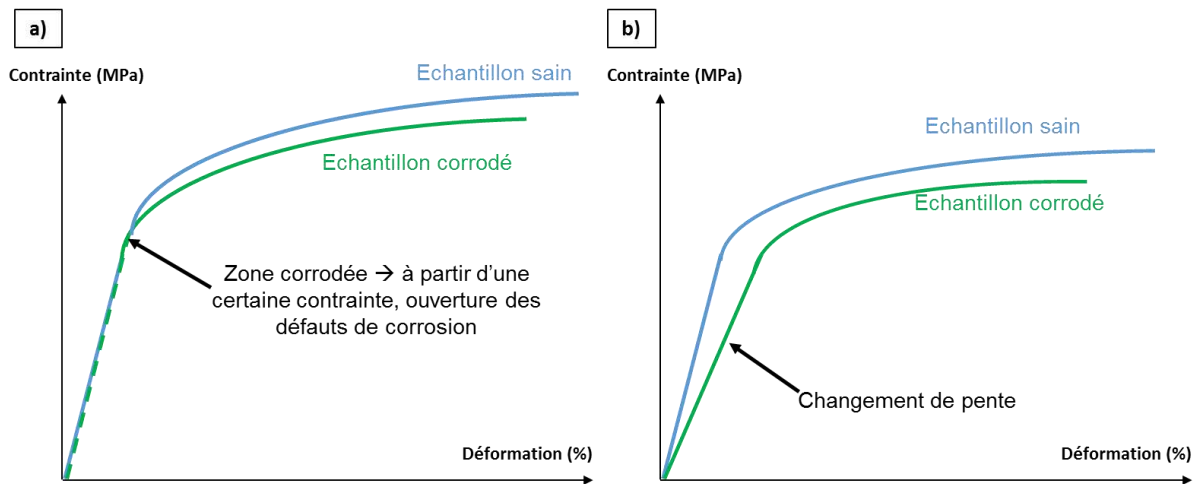


Figure II.5 : Comparaison du comportement mécanique lors d'un essai de traction uniaxiale d'éprouvettes pré-corrodées par immersion continue en milieu NaCl 1M pour différentes durées d'exposition avec un matériau sain; a) temps d'immersion courts (<168h), b) temps d'immersion longs (>168h).

Pour des temps d'immersion courts (<168h), les courbes de traction obtenues pour des échantillons pré-corrodés se superposent parfaitement avec les courbes caractéristiques du matériau sain dans le domaine élastique. On observe simplement un décalage de la partie plastique de la courbe vers des contraintes plus basses. Ces résultats permettent de valider tout ce qui a été montré précédemment : défauts de corrosion fins, densité de défauts suffisante pour avoir une zone non portante mécaniquement continue et uniforme, ouverture de ces défauts de corrosion fins à partir d'une contrainte seuil à l'origine de la formation de la zone non portante mécaniquement et du décalage de la courbe de traction (Figure II.5 a). Le protocole TpC permet d'avoir accès à la profondeur moyenne des défauts de corrosion courts majoritairement présents (80 % de la population totale des défauts de corrosion intergranulaire). La diminution de l'allongement à rupture, également observée, traduit quant à elle l'impact des défauts longs trop peu nombreux pour conduire à la formation d'une zone non portante mécaniquement mais pouvant générer une amplification des contraintes locales conduisant à la rupture prématurée du matériau. Enfin, on retient que l'enrichissement en hydrogène autour du défaut de corrosion intergranulaire est trop faible dans ce cas pour impacter réellement la réponse mécanique du matériau.

Pour des temps d'immersion longs (> 168h), un décalage de la partie élastique des courbes de traction est observé pour les échantillons pré-corrodés par comparaison avec l'échantillon sain (Figure II.5 b). Ce décalage s'explique par le changement de la morphologie des défauts de corrosion qui traduit un endommagement en corrosion plus important correspondant au défaut de corrosion lui-même mais également à un endommagement volumique lié à un enrichissement en hydrogène : cette évolution de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire avec le temps d'immersion est

illustrée sur la Figure II.6 qui schématise la vue en coupe d'une éprouvette de traction après une immersion continue en milieu NaCl 1M pour des temps d'immersion courts a) et longs b).

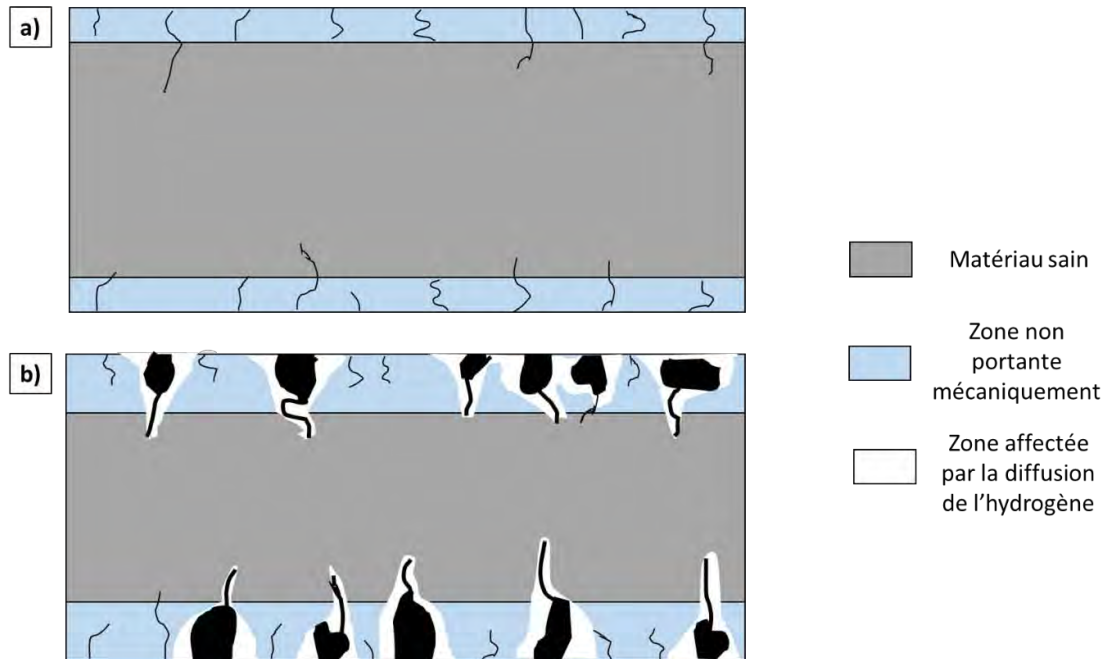


Figure II.6 : Schématisation d'une vue en coupe d'éprouvette de traction après immersion continue en milieu NaCl 1M : a) temps d'immersion courts (<168h), b) temps d'immersion longs (>168h)

Comme illustré sur la Figure II.6 b, un front de pénétration de l'hydrogène est associé aux défauts de corrosion intergranulaire. Ce front progresse quand le temps d'immersion augmente mais il n'est pas plan. En effet, au fur et à mesure qu'un défaut de corrosion se propage perpendiculairement au plan exposé à l'électrolyte, un enrichissement en hydrogène de la matrice est observé en pointe de défaut. On détectera donc de l'hydrogène à une distance de plus en plus importante par rapport au plan exposé à l'électrolyte. Toutefois, l'hydrogène introduit diffuse au cours du temps perpendiculairement à sa direction de propagation : la profondeur de diffusion de l'hydrogène dans le plan perpendiculaire à sa direction de propagation augmente bien entendu avec le temps si bien qu'à la base des défauts de corrosion, la pénétration de l'hydrogène perpendiculairement à l'axe de propagation du défaut est plus importante. Après un temps d'immersion long, l'éprouvette de traction contient donc des défauts de corrosion associés à un endommagement volumique important au moins à leur base : ces défauts s'ouvrent dès le début de l'essai de traction ce qui génère la modification de la pente du domaine élastique de la courbe de traction. Par ailleurs, la zone non portante mécaniquement englobe alors les défauts de corrosion courts mais également les défauts longs, mais pas sur toute leur longueur à savoir uniquement sur la longueur comprise dans le champ « homogène » de pénétration de l'hydrogène comme illustré sur la Figure II.6. Ainsi, pour des immersions continues de longue durée, la valeur obtenue en appliquant le protocole TpC est comprise entre la profondeur moyenne des défauts courts

et celle des défauts longs. En pointe de défaut, l'hydrogène généré n'est pas présent en quantité suffisante et n'a pas diffusé sur des distances suffisamment importantes pour conduire à la coalescence des défauts et participer à la formation de la zone uniformément endommagée et donc non portante mécaniquement. Cette coalescence des défauts de corrosion intergranulaire n'est en fait observée qu'à la base des défauts comme illustré par le changement de morphologie observé dans le chapitre II. On notera enfin que, pour des temps d'immersion très importants (3000h), la valeur obtenue par mesure TpC tend vers la valeur moyenne des défauts longs ce qui suggère que, dans ce cas, le front de pénétration de l'hydrogène engloberait presque la totalité de la longueur des défauts longs de corrosion intergranulaire.

II.3.2. Vérification des hypothèses – Analyse des faciès de rupture

Afin de confirmer ces hypothèses, une analyse quantitative des faciès de rupture a été menée sur les éprouvettes de traction issues du protocole TpC . L'idée générale est que les zones endommagées par la corrosion, qu'il s'agisse des défauts de corrosion eux-mêmes mais également des zones enrichies en hydrogène, doivent être associées à un faciès de rupture à caractère fragile. Le pourcentage de zone fragile sur les faciès de rupture a donc été quantifié afin de remonter à une profondeur moyenne de l'endommagement en corrosion (défaut de corrosion lui-même + zone affectée par l'hydrogène lors des phénomènes de corrosion). Le principe de cette démarche et le calcul réalisé sont présentés sur la Figure II.7. On notera toutefois que la comparaison directe entre la fraction surfacique endommagée issue de l'examen des faciès de rupture et le résultat du protocole TpC est délicate dans la mesure où le faciès de rupture révèle probablement la zone la plus endommagée sur la longueur utile de l'éprouvette.

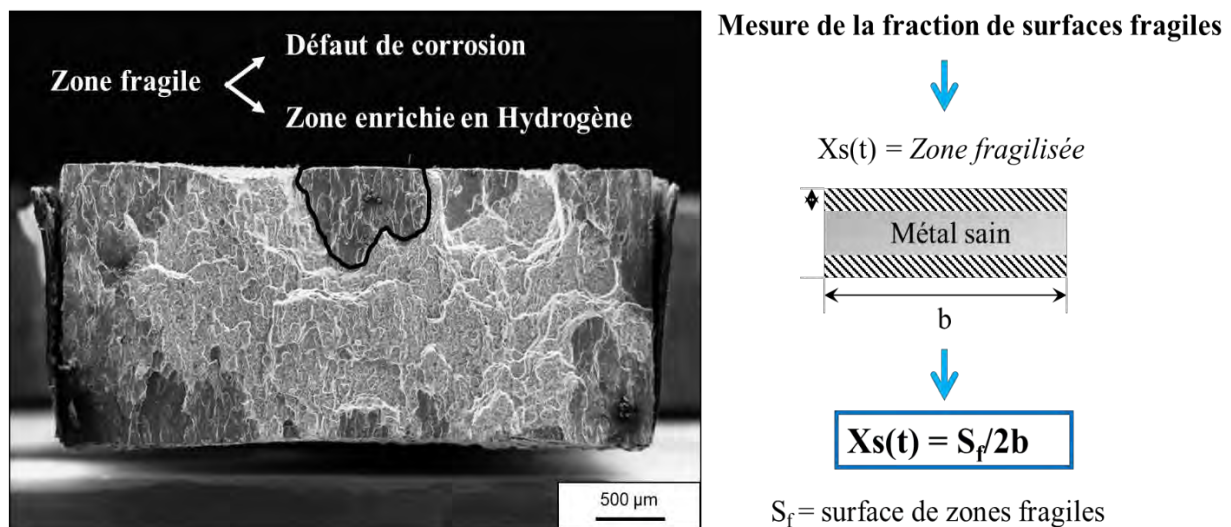


Figure II.7 : Principe de mesure de l'endommagement en corrosion par analyse fractographique

Ainsi, si l'on compare les résultats obtenus par le protocole TpC à ceux obtenus par analyse des faciès de rupture des éprouvettes de traction, on obtient le graphique présenté sur la Figure II.8.

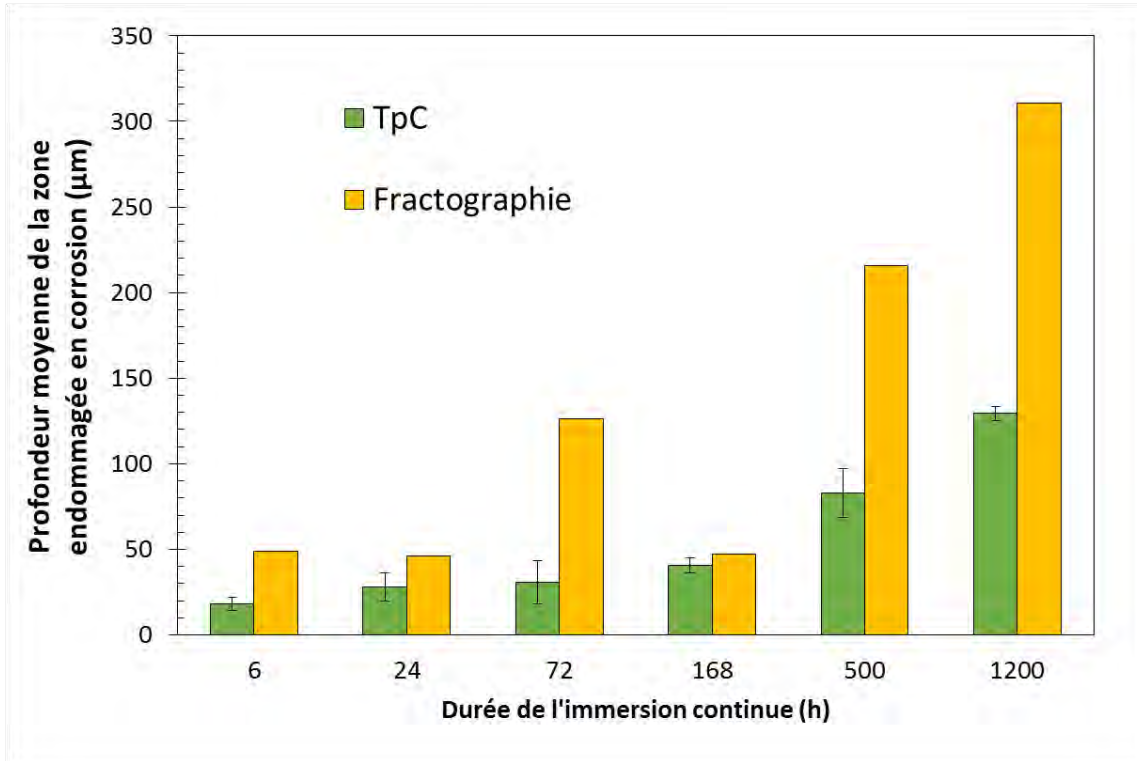


Figure II.8 : Comparaison des profondeurs moyennes de zone endommagée par la corrosion déterminées par application du protocole TpC et par analyse des faciès de rupture dans le cadre d'une exposition en immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante

Pour des temps d'immersion inférieurs ou égaux à 168 h, une bonne adéquation est observée entre les résultats obtenus par les deux méthodes, à l'exception du point obtenu pour 72h d'immersion qui traduit certainement une erreur de mesure expérimentale. Ce résultat est en bonne adéquation avec tout ce qui a été décrit précédemment : les zones fragiles mesurées en fractographie représentent bien l'endommagement dû aux défauts de corrosion eux-mêmes. Les temps d'immersion étant courts, il n'y a qu'un faible endommagement en hydrogène qui n'influe pas sur la réponse mécanique du matériau, c'est-à-dire sur la formation de la zone non portante mécaniquement. Les défauts longs, trop peu nombreux, n'influencent pas la mesure TpC ; en revanche, ils sont comptabilisés dans le calcul du pourcentage de zones fragiles ce qui explique que les valeurs de profondeur moyenne de zone endommagée par la corrosion estimée par analyse des faciès de rupture sont toujours supérieures à celles déterminées avec le protocole TpC.

Pour les temps plus longs, supérieurs à 168 h, la profondeur obtenue par l'analyse des faciès de rupture est beaucoup plus importante que celle obtenue par application du protocole TpC. L'analyse fractographique mesurant la surface totale de zone fragile, elle

prend ainsi en compte la zone fragile générée par le défaut de corrosion lui-même mais également celle induite par la fragilisation par l'hydrogène dans sa globalité. Ceci explique l'écart avec le protocole TpC qui, dans ces conditions, ne prend en compte que la partie affectée par l'hydrogène correspondant à une zone uniformément endommagée, non portante mécaniquement. La zone enrichie en hydrogène en pointe de défaut, hors du champ uniforme de pénétration de l'hydrogène, n'est pas prise en compte dans la réponse mécanique du matériau c'est-à-dire dans la valeur de profondeur obtenue par le protocole TpC.

En conclusion, pour des immersions continues en milieu NaCl, le protocole TpC serait applicable même pour des durées d'immersion longues contrairement à ce qui avait été supposé précédemment dans les thèses de C. Augustin et C. Larignon au sens des hypothèses qu'elles avaient proposées. Il s'agit en fait de bien prendre la mesure de ce que ce protocole permet de mesurer. En effet, ce protocole permet de mesurer la profondeur moyenne des défauts de corrosion les plus nombreux quand l'enrichissement en hydrogène du matériau est peu important. Quand les conditions d'exposition deviennent plus agressives, donc pour des durées d'immersion continue assez longues, ce protocole ne nous permet pas d'avoir accès à une profondeur moyenne des défauts de corrosion mais permet d'estimer la profondeur moyenne de la zone endommagée par la corrosion de manière uniforme, qu'il s'agisse des défauts de corrosion eux-mêmes ou de la partie uniforme du front de pénétration de l'hydrogène généré lors des processus d'hydrolyse des cations. Dans ce cas-là, si le front de pénétration n'est pas plan, la valeur obtenue par TpC sous-estime la profondeur de la zone endommagée. Il n'en reste pas moins que les résultats auxquels conduit ce protocole sont tout à fait intéressants car, quelle que soit la durée d'exposition, on estime la profondeur de la zone endommagée, celle qui va globalement impacter la tenue mécanique du matériau en service. Bien entendu, par rapport à cette question-là, il serait intéressant de quantifier l'impact d'une immersion continue en milieu NaCl sur la réponse mécanique de l'alliage 2024, évaluée pour des sollicitations plus complexes, comme une sollicitation en fatigue par exemple.

Par ailleurs, une autre question se pose, celle relative aux conditions d'exposition du matériau en service. Ainsi, le protocole TpC a été testé sur d'autres conditions d'exposition plus représentatives de l'endommagement en corrosion observé lors d'une mise en service réelle.

III. Influence des conditions d'exposition sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire

Des essais en environnement naturel ainsi qu'en industrie (essais de type BSN) ont été réalisés afin de générer des défauts de corrosion intergranulaire dont les cinétiques sont plus représentatives de celles rencontrées dans le cas d'une mise en service réelle. La morphologie des défauts de corrosion générés dans ces conditions a été présentée précédemment (chapitre II). Dans le présent chapitre, le protocole TpC a été appliqué à ces différentes conditions d'exposition afin, d'une part d'évaluer l'intérêt du protocole TpC pour ces conditions d'exposition, et d'autre part, si cela est possible, d'évaluer, par cette méthode, les cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire.

III.1. Application du protocole TpC

Afin de reproduire en laboratoire un endommagement proche de celui observé en conditions réelles, des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante (CA) et à froid (CF) ont d'abord été réalisés comme expliqué précédemment. Le protocole TpC a été mis en œuvre et ces résultats sont complétés par une analyse des faciès de rupture. Les profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par ces deux méthodes ont été comparées aux valeurs obtenues par observation en MO : les résultats sont présentés sur la Figure III.1. Pour comparaison, sont rappelés les résultats obtenus en immersion continue, pour une durée de 24 heures, ce qui correspond à la durée totale d'immersion pour les essais de corrosion avec cyclages.

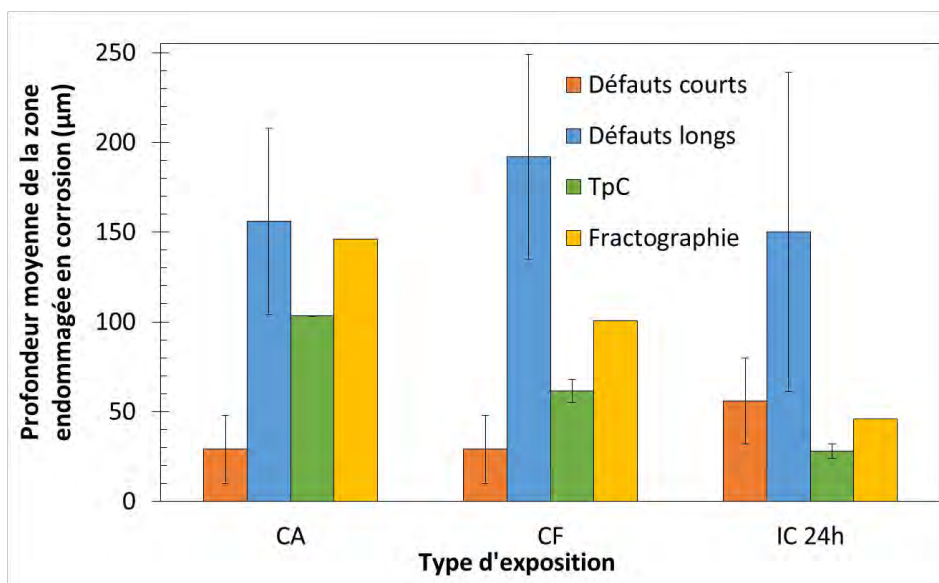


Figure III.1 : Comparaison des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par application du protocole TpC, par analyse des faciès de rupture et par observation en MO pour des expositions de type essais de corrosion avec cyclages. Les résultats obtenus pour une immersion continue de 24 h sont rappelés pour comparaison

Pour rappel, pour une immersion continue de 24h, quelle que soit la méthode (TpC ou analyse des faciès de rupture), les résultats obtenus correspondent à la profondeur moyenne des défauts courts de corrosion intergranulaire, en relation avec un faible endommagement dû à l'hydrogène.

Dans le cas des essais de corrosion avec cyclages, la valeur obtenue par le protocole TpC est comprise entre la profondeur moyenne des défauts courts et celle des défauts longs. Celle-ci est également toujours inférieure à la valeur obtenue par analyse des faciès de rupture. Ces résultats suggèrent que, comme dans le cas des immersions continues avec des temps d'exposition importants, la zone affectée par l'hydrogène pourrait être non négligeable lors des essais de corrosion avec cyclages. Une analyse plus détaillée des résultats montre que, pour les essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, la profondeur moyenne des défauts longs correspond assez bien aux profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion évaluées par le protocole TpC et par l'analyse des faciès de rupture. Ce résultat pourrait suggérer qu'une quantité d'hydrogène très importante est produite au niveau des défauts de corrosion intergranulaire, sur les parois latérales des défauts : le front de pénétration de l'hydrogène serait alors globalement uniforme sur toute la longueur des défauts longs. Toutefois, l'analyse de la morphologie des défauts présentée dans le chapitre 2 a montré que les défauts générés lors des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante étaient assez fins et peu ramifiés. Cette observation paraît être en contradiction avec un fort enrichissement en hydrogène. Une deuxième hypothèse pourrait quant à elle permettre d'expliquer les résultats : les résultats du chapitre 2 ont montré une très forte augmentation de la densité de défauts lors des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante avec notamment une très forte proportion de défauts longs. Les résultats obtenus ici par application du protocole TpC montreraient que la réponse mécanique du matériau traduit un endommagement uniforme lié aux défauts longs de corrosion, présents en quantité suffisante pour générer une zone non portante mécaniquement. Pour les essais de corrosion avec cyclages à froid, on observe que les profondeurs moyennes de la zone corrodée évaluées par le protocole TpC et l'analyse des faciès de rupture sont plus importantes que dans le cas d'une immersion continue de 24 h ; toutefois, la profondeur moyenne des défauts longs évaluée par observation en MO est bien plus importante que ces deux valeurs ce qui suggère que, même si, pour un essai de cyclage à froid, l'endommagement en corrosion pourrait être associé à l'avancée d'un front de pénétration de l'hydrogène au voisinage des défauts de corrosion, d'autres processus doivent contribuer à la propagation des défauts. Par ailleurs, la densité de défauts de corrosion étant plus faible pour un essai de corrosion avec cyclage à froid que pour un essai de corrosion avec cyclage à température ambiante (chapitre II, Figure III. 13 a), le protocole TpC sous-estime la profondeur moyenne des défauts longs.

Des essais réalisés en milieu industriel de type Brouillard Salin Neutre (BSN) ont ensuite été réalisés afin de voir l'applicabilité du protocole TpC pour des essais conduits dans des conditions industrielles. Comme précédemment, les résultats obtenus ont été comparés,

d'une part à ceux issus de l'analyse de faciès de rupture et, d'autre part à ceux résultant des observations en MO. Ces résultats sont présentés sur la Figure III.2.

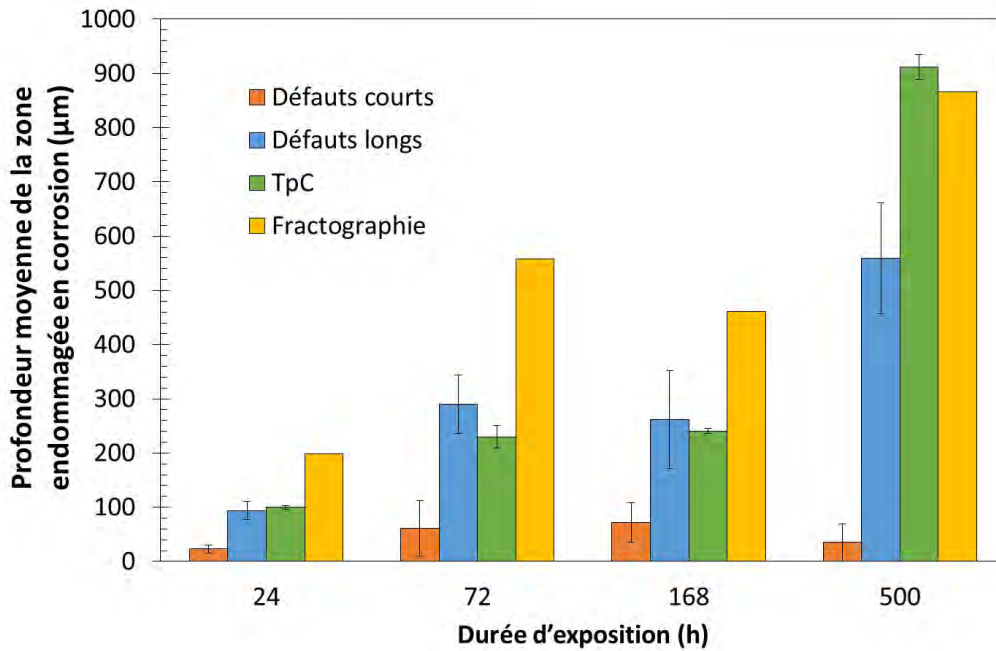


Figure III.2 : Comparaison des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par application du protocole TpC, par analyse des faciès de rupture et par observation en MO pour des expositions de type Brouillard Salin Neutre.

Pour des essais industriels de type Brouillard Salin Neutre, quel que soit le temps d'exposition, les valeurs obtenues par application du protocole TpC sont très voisines des profondeurs moyennes des défauts longs mesurées par MO voire très supérieures dans le cas d'une exposition BSN de 500 h. On note de plus que les valeurs obtenues par analyse des faciès de rupture sont significativement plus élevées que celles issues du protocole TpC. Ces observations suggèrent une influence très forte de l'hydrogène dans ces conditions d'exposition, en d'autres termes que ce type d'exposition permettrait de générer une zone affectée en hydrogène plus importante que pour les essais d'immersion continue. Cette hypothèse est en adéquation avec la ramification, voire l'élargissement, des défauts observés après ce type d'essai. Ainsi, dans le cas des immersions continues sur des temps courts, l'application du protocole TpC donnait une bonne approximation de la profondeur moyenne des défauts courts qui généraient une zone non portante mécaniquement. Ces valeurs correspondaient également avec celles obtenues par analyse des faciès de rupture ce qui illustre bien le fait que l'endommagement généré était dû aux défauts de corrosion eux-mêmes. Dans le cas d'une exposition de type BSN, même pour des durées d'essai courtes, les valeurs obtenues par le protocole TpC sont comparables aux profondeurs moyennes des défauts longs tout en restant inférieures aux valeurs issues de l'analyse des faciès de rupture. La zone non portante mécaniquement serait donc due dans ce cas aux défauts de corrosion les plus longs, certainement parce qu'ils représentent, pour ce type d'exposition, environ 32% d'une population totale de

défauts bien plus grande (contre 20 % seulement en immersion continue). Toutefois, cette raison ne suffit pas à expliquer le résultat. Les profondeurs de la zone endommagée en corrosion estimées par l'analyse des faciès de rupture sont, pour des expositions de type BSN, bien plus importantes que pour des immersions continues. Cela pourrait suggérer que, pour ces conditions d'exposition, une forte quantité d'hydrogène est introduite dans le matériau même pour des essais courts. La bonne adéquation entre profondeurs moyennes des défauts longs issues des observations en MO et valeurs issues du protocole TpC montre que le front de pénétration de l'hydrogène est uniforme sur toute la longueur des défauts longs. De plus, la différence entre résultats issus de l'analyse des faciès de rupture et protocole TpC montre que, même pour des essais courts, la profondeur de la zone affectée par l'hydrogène est beaucoup plus conséquente que la profondeur des défauts de corrosion eux-mêmes : cela suggère des conditions aux limites pour la diffusion de l'hydrogène permettant un enrichissement à longue distance. Quand la durée de l'essai augmente (500h), la longueur des défauts les plus longs atteint la demi-épaisseur de l'éprouvette. Il n'est plus raisonnable d'exploiter le protocole TpC.

Enfin, afin de finaliser cette étude portant sur l'influence des conditions d'exposition sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire, le protocole TpC a été appliqué à des échantillons après exposition en milieu naturel. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III.3 et comparés à ceux obtenus par analyse des faciès de rupture et ceux résultant des observations en MO.

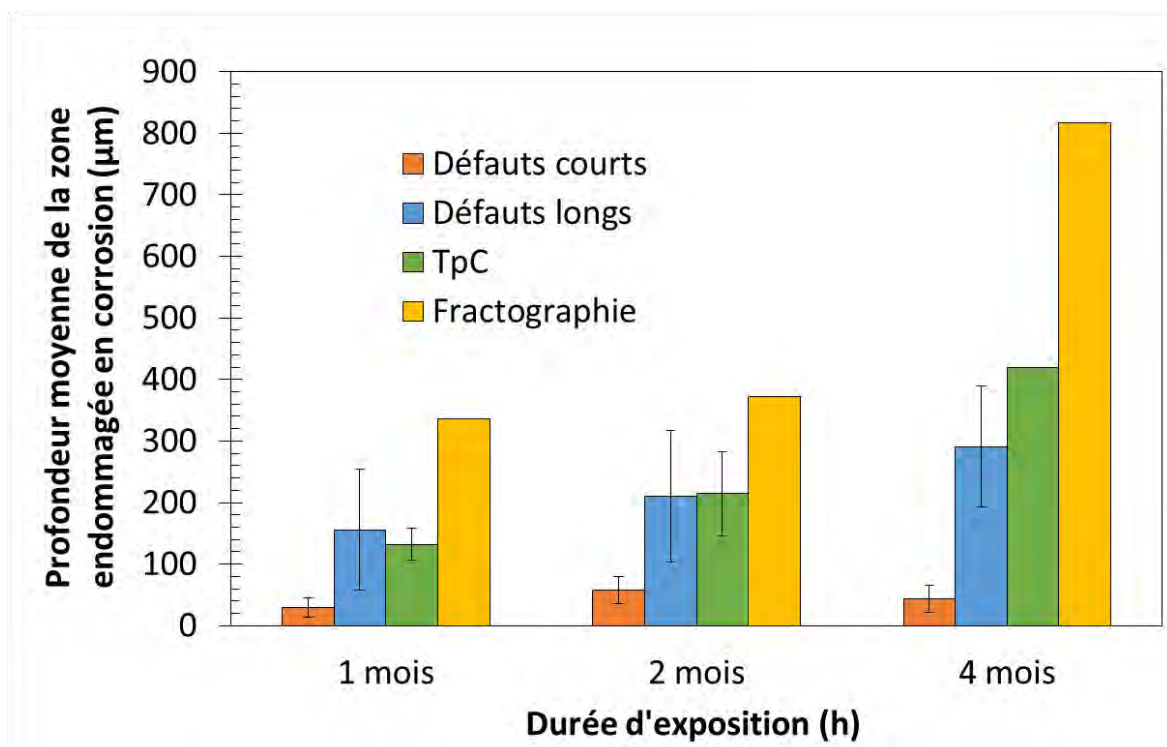


Figure III.3 : Comparaison des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par application du protocole TpC, par analyse des faciès de rupture et par observation en MO pour des expositions en milieu naturel.

Pour des expositions de 1 à 2 mois en milieu naturel, la profondeur moyenne de la zone endommagée en corrosion obtenue en appliquant le protocole TpC correspond à la profondeur moyenne des défauts longs mesurée par MO alors qu'elle est légèrement supérieure pour 4 mois d'exposition. Dans tous les cas, la profondeur moyenne de la zone endommagée en corrosion obtenue par analyse des faciès de rupture est supérieure aux autres profondeurs mesurées. Ainsi, pour les deux premières durées d'exposition, les phénomènes sont semblables à ceux observés pour des durées d'exposition courtes (inférieures ou égales à 168h) au test du Brouillard Salin Neutre. La zone non portante mécaniquement mesurée par TpC est majoritairement due aux défauts longs de corrosion qui représentent environ 32 % de la population des défauts de corrosion. Néanmoins, la différence avec la valeur obtenue par analyse fractographique montre un enrichissement en hydrogène au niveau des défauts de corrosion très important. Cet enrichissement en hydrogène est confirmé par les valeurs obtenues pour des temps d'exposition plus importants (4 mois). En effet, comme dans le cas des durées d'exposition longues (> 168h) au test du Brouillard Salin Neutre, pour 4 mois d'exposition en milieu naturel, la validation de TpC via l'examen des faciès de rupture est hasardeuse. Comme pour les essais de type BSN, la forte ramification observée sur les défauts de corrosion est en adéquation avec un rôle majeur joué par l'hydrogène dans les mécanismes et cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire pour ce type d'exposition.

III.2. Discussion sur la morphologie des défauts de corrosion développés lors d'essais de corrosion avec cyclages, d'essais de type BSN et d'exposition naturelle : effet de l'hydrogène et cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire

L'ensemble des résultats énoncés précédemment tendent à montrer que l'hydrogène est un facteur du premier ordre pour ce qui concerne les mécanismes et cinétiques de corrosion intergranulaire.

En effet, il a été montré, lors de l'exposition en milieu salin de matériaux modèles préalablement chargés en hydrogène, que la présence d'hydrogène entraînait une diminution du potentiel de corrosion du matériau par rapport à un échantillon non chargé en hydrogène et cela quelle que soit la durée d'exposition. Cette différence de potentiel de corrosion pourrait, d'une part être associée à une réactivité électrochimique accrue de nouvelles interfaces au niveau de la zone enrichie en hydrogène et, d'autre part générer un couplage galvanique entre un matériau riche en hydrogène et un matériau sans hydrogène, la partie chargée en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle. A l'échelle d'un défaut de corrosion intergranulaire, les processus électrochimiques ayant lieu au sein du défaut lui-même peuvent conduire à une production d'hydrogène qui peut ensuite diffuser dans la matrice adjacente : un couplage galvanique entre parois du défaut / matrice adjacente et la matrice loin du défaut peut donc être envisagé. L'enrichissement

en hydrogène observé influencerait donc sur les mécanismes de propagation des défauts de corrosion intergranulaire ce qui expliquerait notamment le changement de morphologie observé lors des essais d'immersion continue.

Par ailleurs, les expertises réalisées sur le comportement mécanique du matériau après exposition en milieu agressif, laissent également pressentir l'importance de l'hydrogène sur la réponse mécanique du matériau, notamment par le biais des analyses des faciès de rupture. En effet, les analyses des faciès de rupture ainsi que l'évolution de la forme des courbes de traction montrent que les seuls défauts de corrosion ne peuvent expliquer les pertes de propriété mécanique observées : l'influence de l'hydrogène sur la réponse mécanique du matériau pré-corrodé doit nécessairement être prise en compte afin de donner du sens aux résultats obtenus par application du protocole TpC.

III.2.1. Morphologie et propagation des défauts de corrosion intergranulaire : focus sur l'hydrogène

Lors des essais d'immersion continue, un changement de la morphologie des défauts de corrosion a été observé à partir d'une certaine durée d'exposition, ce qui constitue un indicateur de l'intensité des phénomènes de corrosion. A partir d'une certaine durée d'exposition, les processus de corrosion vont entraîner une pénétration importante d'hydrogène au sein du matériau ce qui a été vérifié par des dosages de la teneur en hydrogène des échantillons pré-corrodés (Figure II.2.) : ce phénomène est localisé au niveau des parois et de la pointe des défauts de corrosion de par la présence d'une couche enrichie en cuivre (site préférentiel de la réduction des protons) recouvrant les parois du défaut comme indiqué par les analyses MET précédemment décrites. Cet hydrogène ainsi présent dans le matériau va sensibiliser de nouvelles interfaces tels que les sous-joints de grains générant, dans un premier temps une ramification intense des défauts puis, dans un second temps, la coalescence et donc l'élargissement de ceux-ci. Ce mécanisme sera développé en détail dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Ainsi, l'influence de l'hydrogène sur les mécanismes de propagation des défauts de corrosion intergranulaire dans le cas d'immersion continue est indéniable et se traduit macroscopiquement par un changement de la morphologie des défauts (élargissement).

Dans le cas des essais de corrosion avec cyclages, l'influence de l'hydrogène est également à prendre en compte afin d'expliquer l'évolution de la morphologie des défauts et leur cinétique de propagation mais d'autres facteurs tels que la « chimie » de l'électrolyte ou la température sont des paramètres majeurs à ne pas négliger. Ainsi, les observations réalisées au MET sur les défauts de corrosion générés par des essais de corrosion avec cyclages montrent la présence d'une couche enrichie en cuivre comme pour les défauts de corrosion générés par immersion continue. Comme nous l'avons vu précédemment, cette couche serait un lieu préférentiel de la réduction des protons et permettrait ainsi la pénétration d'hydrogène au sein du matériau. Afin de vérifier cette hypothèse dans le cas

des essais de corrosion avec cyclages, des dosages de la teneur en hydrogène sur des échantillons ayant subi des essais de ce type ont donc été réalisés. Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure III.4 et comparées à la valeur obtenue pour une immersion continue de 24h (durée totale d'immersion réalisée lors des essais de corrosion avec cyclages).

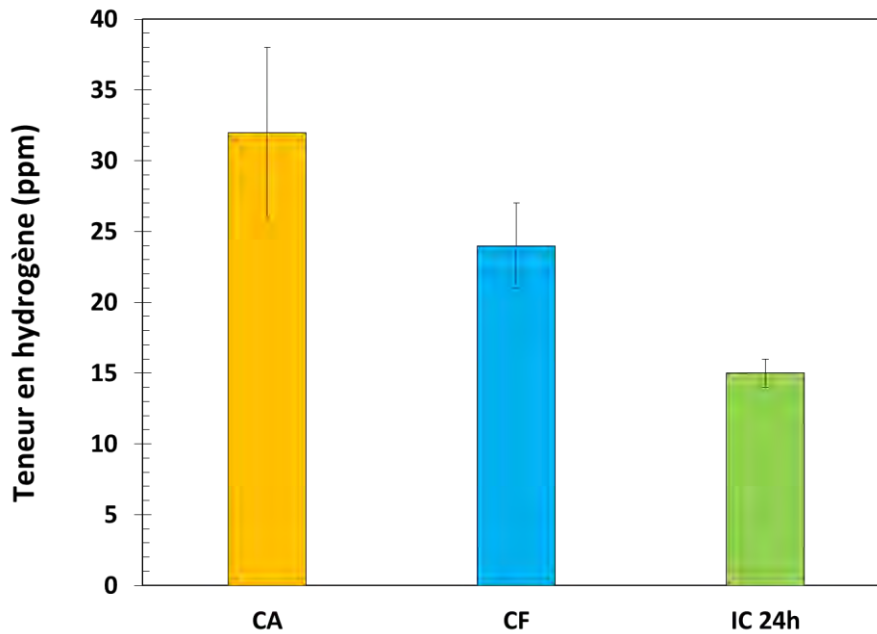


Figure III.4 : Evolution de la teneur en hydrogène au sein du matériau en fonction du type d'exposition

Quel que soit le type d'essais de corrosion avec cyclages (à froid ou à température ambiante), la teneur en hydrogène est plus importante que pour une immersion continue. Cette forte teneur en hydrogène devrait se traduire d'un point de vue macroscopique par un changement de la morphologie des défauts de corrosion (élargissement) si l'hydrogène était le seul facteur responsable des cinétiques de propagation des défauts de corrosion pour ce type d'exposition. Or, les observations réalisées suggèrent que la problématique est loin d'être triviale.

Dans le cas des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, des études ultérieures menées dans le cadre de la thèse de Céline Larignon (Larignon, 2011) ont montré une très forte augmentation de la concentration en ions chlorures de l'électrolyte piégé en pointe de défaut expliquée en grande partie par l'alternance des phases d'immersion et d'émersion. Ainsi, la pointe du défaut de corrosion pourrait être considérée comme une zone confinée caractérisée par un électrolyte très riche en ions agressifs (Cl^-) au sein de laquelle la réduction des ions H^+ est la principale réaction cathodique. Cette forte teneur en ions chlorures contribuerait à expliquer pourquoi la densité de défauts de corrosion présentée dans le chapitre II est trois fois plus grande dans le cas des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante par comparaison avec une immersion continue de 24h (respectivement 75 et 22 défauts/cm).

Ce film d'électrolyte très concentré en ions chlorures favoriserait l'amorçage de défauts de corrosion dans un premier temps et la propagation des défauts déjà initiés dans un deuxième temps. En effet, si l'on compare les profondeurs moyennes pour les défauts longs après essais de corrosion avec cyclages à température ambiante à celles mesurées après 24h d'immersion continue, on remarque une légère augmentation (respectivement 160 μm et 150 μm). On note également une augmentation de la population de défauts longs (32 % de défauts longs pour des essais de corrosion avec cyclages à comparer à 29 % pour les immersions continues) mais surtout, une densité de défauts totale beaucoup plus grande lors des essais de corrosion avec cyclages. Ce changement de concentration de l'électrolyte associé à une intensification des phénomènes de corrosion pourrait aussi mener à un enrichissement en hydrogène tel qu'il entrainerait une évolution de la morphologie des défauts de corrosion (élargissement) comme observé lors des immersions continues. Ceci n'a pas été observé dans notre étude. A l'opposé, lors de ses travaux, Céline Larignon a observé une évolution de la morphologie des défauts de corrosion après essais de corrosion avec cyclage à température ambiante : ceux-ci devenaient plus ramifiés. Cette ramification pourrait correspondre au premier stade du mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire que nous avons déjà évoqué et qui sera détaillé au chapitre 4. En effet, l'enrichissement en hydrogène permettrait, dans un premier temps, de sensibiliser à la corrosion de nouvelles interfaces et de conduire ainsi à la ramification du défaut de corrosion, avant son élargissement. Toutefois, le fait de réaliser une émergence à température ambiante peut générer des processus de désorption de l'hydrogène introduit au sein du matériau ce qui expliquerait pourquoi la coalescence et l'élargissement des défauts de corrosion peuvent ne pas être observés pour ce type d'exposition. Ceci pourrait aussi expliquer les différences observées entre les résultats de cette étude et celle de Céline Larignon. Cependant, les teneurs finales en hydrogène mesurées semblent incompatibles avec des processus de désorption. Ainsi, en l'état, la faible ramification des défauts de corrosion pour ce type d'exposition semble surprenante. Pour mieux comprendre, des essais de dosage en hydrogène pourraient être réalisés après chaque cycle de 8h immersion et 16h d'émergence, et cela pour un nombre beaucoup plus important de cycles que ce qui a été fait ici, afin de voir l'évolution de la teneur en hydrogène au cours des cycles. Il s'agirait de compléter cette étude par une analyse de la morphologie des défauts de corrosion générés sur un grand nombre de cycles.

Pour ce qui concerne les essais de corrosion avec cyclages à froid, l'augmentation de la concentration en ions chlorures de l'électrolyte piégé en fond de défauts de corrosion n'est certainement pas le facteur majeur à coupler avec la teneur en hydrogène pour expliquer la morphologie des défauts de corrosion. En effet, dans le cas de ces essais, les processus de corrosion sont stoppés lors des phases d'émergence, la température étant trop basse (température de l'ordre de -20 / -25 °C). Cette observation pourrait expliquer pourquoi la densité de défauts de corrosion est deux fois plus faible pour des essais de corrosion avec cyclages à froid par comparaison avec des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante (respectivement 35 et 75 défauts/cm). En revanche,

cette exposition à température négative conduit à la solidification de l'électrolyte piégé en pointe de défaut associée à une expansion volumique de ce dernier. Ces processus entraineraient la rupture locale du film passif ce qui augmenterait la surface d'échange entre l'électrolyte riche en hydrogène et le matériau, favorisant ainsi la corrosion de nouvelles interfaces tels que les sous joints de grains et la création de nouveaux chemins de propagation de la corrosion lors des phases d'immersion ultérieures. Ceci pourrait expliquer la plus grande densité de défauts de corrosion observée par rapport à des immersions continues et la faible ramification observée. Les contraintes mécaniques générées par l'expansion volumique de l'électrolyte gelé conduiraient également à une plastification locale en pointe de défaut. Cette plastification, synonyme de création et de mouvement de dislocations, permettrait d'incorporer plus d'hydrogène que lors des essais d'immersion continue. Par ailleurs, il n'est pas raisonnable d'exclure la possibilité de la propagation mécanique du défaut provoquée par ces contraintes locales, cette propagation pouvant être plus ou moins importante en fonction du niveau de contrainte atteint et de la cohésion du joint de grains qui pourrait avoir été affectée par des processus de dissolution sélective lors de l'immersion ou par la présence d'hydrogène. Ceci pourrait expliquer les valeurs moyennes des défauts de corrosion longs plus importantes (190 μm) par rapport aux essais de corrosion avec cyclages à température ambiante (160 μm) et aux immersions continues (150 μm). Cette propagation du défaut de corrosion, assistée par les contraintes, pourrait alors induire un déplacement plus en profondeur de la source de production d'hydrogène lors de l'immersion suivante et supporterait alors l'hypothèse d'un phénomène de dégradation en volume en relation avec la teneur en hydrogène mesurée (Figure III.4). Néanmoins, ceci n'explique pas pourquoi nous n'observons pas une ramification intense des défauts de corrosion. L'hypothèse proposée précédemment, et qui repose sur la désorption d'au moins une partie de l'hydrogène lors des phases d'émersion, pourrait expliquer que le taux d'hydrogène présent dans l'échantillon ne soit alors plus suffisant pour observer cette ramification intense. Cependant, comme précédemment, compte tenu des teneurs en hydrogène mesurées, l'hypothèse de la désorption paraît surprenante. De plus, cela paraît difficile d'envisager une forte cinétique de désorption de l'hydrogène à -20°C . Une autre hypothèse consiste à considérer que la propagation du défaut de corrosion assistée par les contraintes lors de la phase d'émersion induirait un déplacement plus en profondeur de la source de production d'hydrogène lors de l'immersion suivante si bien que l'hydrogène serait présent en faible quantité à une distance donnée de la surface exposée à l'électrolyte mais présent sur une très grande profondeur en revanche. Un suivi de l'évolution de la teneur en hydrogène après chaque étape de ces essais de corrosion avec cyclages pourrait amener des éléments de réponses à ces différentes questions.

Pour les essais réalisés au BSN et en exposition naturelle, la morphologie des défauts de corrosion est similaire à celle obtenue dans le cas des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante mais avec un taux de ramifications beaucoup plus important. Par comparaison avec les essais de corrosion avec cyclages de laboratoire, le nombre bien plus important de cycles pour ces essais industriels pourrait expliquer les différences de

morphologie tant du point de vue de la densité de défauts que de leur longueur moyenne ou encore de leur ramification, la quantité d'hydrogène introduite pouvant être encore plus importante du fait de la durée des essais.

Ainsi, les résultats obtenus pour ce qui concerne la nature de l'endommagement en corrosion selon le type d'exposition et commentés ci-dessus suggèrent que la réponse mécanique du matériau pré-corrodé va être très différente selon le type d'exposition considérée, en partie du fait de l'influence de l'hydrogène présent au sein du matériau. Il est donc nécessaire de revenir sur l'analyse des résultats obtenus par application du protocole TpC aux différents types d'exposition.

III.2.2. Evaluation de l'endommagement en corrosion : analyses des valeurs TpC

Les résultats présentés dans le paragraphe II et basés sur des essais d'immersion continue ont montré que, dans le cas d'un endommagement en corrosion n'induisant pas une pénétration en hydrogène trop importante au sein du matériau (durée d'exposition <168h), l'évaluation de l'abattement des propriétés mécaniques permettait de remonter à la profondeur moyenne des défauts de corrosion majoritaires à savoir les défauts de corrosion courts. En effet, il paraît utile de rappeler ici que le protocole TpC permet d'estimer la profondeur de la zone uniforme non portante mécaniquement générée par l'endommagement en corrosion. Dans ce cas précis, cette zone est uniquement due aux défauts de corrosion courts car ils sont suffisamment nombreux, pour générer un endommagement uniforme comme le montre l'adéquation des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion estimées par microscopie optique, protocole TpC et analyse des faciès de rupture.

Pour des durées d'immersion continue plus longues, l'augmentation de la teneur en hydrogène au sein du matériau va engendrer un élargissement des défauts de corrosion. La zone uniforme non portante mécaniquement dont la profondeur est mesurée par application du protocole TpC correspond donc à la zone constituée des défauts de corrosion longs sur leur base élargie du fait de la présence d'hydrogène et des couplages galvaniques induits ; la profondeur de cette zone est accrue quand l'hydrogène diffuse en pointe de défaut mais seule la zone correspondant au front de pénétration uniforme de l'hydrogène au sein du matériau est prise en compte. Bien entendu, les défauts courts sont inclus dans cette zone endommagée.

Cet effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 a été vérifié en réalisant des tests de traction uniaxiale sur des matériaux pré-chargés en hydrogène par voie cathodique (Figure III.5).

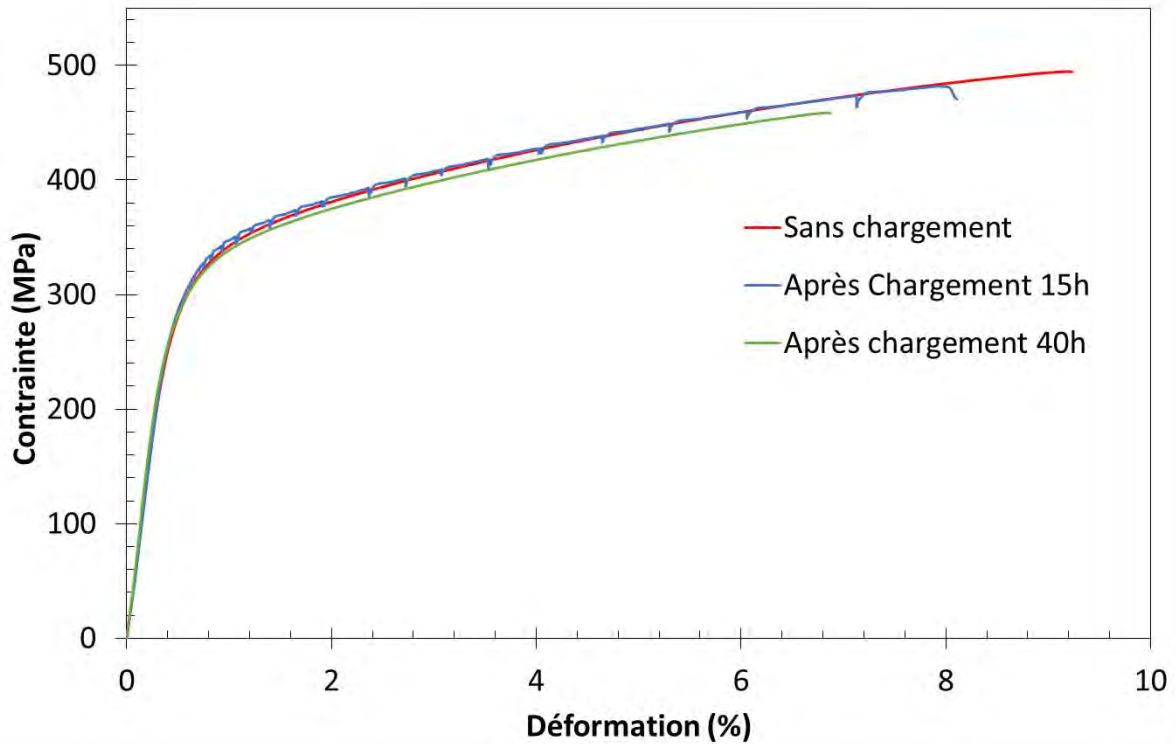


Figure III.5 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024 T351 en fonction de la durée de chargement en hydrogène par voir cathodique lors d'un test de traction uniaxiale

Pour une teneur en hydrogène faible au sein du matériau (15h de chargement), l'impact de cet élément sur les propriétés mécaniques de l'alliage évaluées par un test de traction uniaxiale se traduit uniquement par une diminution de l'allongement à rupture. En revanche, pour une teneur en hydrogène plus importante (40h de chargement), un léger décalage de la courbe de traction vers des contraintes plus basses est également observé. La profondeur de la zone affectée par l'hydrogène a été estimée à 32 μm par comparaison des valeurs de contrainte pour une déformation donnée entre échantillon non chargé et échantillon chargé en hydrogène. Cette valeur est beaucoup plus faible que la profondeur de la zone chargée en hydrogène estimée à 400 μm par des mesures en AFM/KFM (détail donné dans le chapitre IV). Des phénomènes de désorption de l'hydrogène au cours des essais de traction pourraient expliquer ces résultats. Par ailleurs, on notera que ces évolutions de la contrainte maximale et de la limite d'élasticité observées pour un échantillon chargé en hydrogène pendant 40h sont en accord avec certaines données de la littérature notamment les travaux d'El-Amoush (El-Amoush, 2007) (El-Amoush, 2007), de Kannan et Raja (Kannan, et al., 2006) ainsi que de Takano (Takano, 2008) qui montrent, pour des alliages des séries 5xxx et 7xxx, que l'introduction d'hydrogène diminue la contrainte maximale et la limite d'élasticité. Alexopoulos et ses collaborateurs ont également montré qu'une synergie entre les microfissures induites par la corrosion et la fragilisation par l'hydrogène avait un impact sur la tenue mécanique de l'alliage d'aluminium 2024 (Alexopoulos, et al., 2017). Enfin, a priori, aucune diminution de la section utile de l'éprouvette n'a été observée après chargement en hydrogène, du fait

d'éventuels processus de dissolution susceptibles de se produire en milieu acide sulfurique malgré le fait que l'échantillon soit polarisé cathodiquement.

Ainsi, les résultats précédents semblent corroborer le fait qu'un front uniforme de pénétration de l'hydrogène peut générer un décalage des courbes de traction vers des valeurs de contrainte plus basses. Cependant, dans le cas des essais de corrosion avec immersion/émersion alternées (essais de corrosion avec cyclages, BSN, exposition naturelle), la zone uniforme non portante mécaniquement ne peut pas toujours s'expliquer en faisant référence au front de pénétration de l'hydrogène. Néanmoins, la perte de propriétés mécaniques observée est plus importante que dans le cas des immersions continues.

Ainsi, dans le cas des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, l'adéquation de la profondeur moyenne des défauts de corrosion longs avec la profondeur de la zone endommagée en corrosion estimée par le protocole TpC ainsi que celle obtenue par analyse des faciès de rupture tend à montrer que, dans ce cas-là, les défauts longs sont suffisamment nombreux – ils représentent 32% de la population totale sachant que la densité de défauts de corrosion est plus grande dans ce cas que pour des immersions continues - pour générer à eux seuls une zone non portante mécaniquement. Le cas est en fait similaire aux immersions continues pour des durées d'immersion courtes mais cette fois-ci ce sont les défauts de corrosion longs qui vont piloter la réponse mécanique du matériau. Ceci ne signifie absolument pas qu'il n'y a pas d'hydrogène généré dans la zone endommagée en corrosion ; toutefois, cet élément ne semble pas diffuser suffisamment dans la matrice adjacente aux défauts pour provoquer la ramification puis l'élargissement de ces derniers.

Pour les essais de corrosion avec cyclages à températures négatives, la différence entre la profondeur moyenne de la zone endommagée en corrosion estimée par le protocole TpC et les profondeurs moyennes des défauts de corrosion courts ou longs tend à montrer que, dans ce cas, la zone non portante mécaniquement serait plus représentative du front de pénétration de l'hydrogène, qui pénétrerait plus facilement dans le matériau et diffuserait de manière plus importante dans la direction perpendiculaire au sens de propagation du défaut menant ainsi à une zone affectée par l'hydrogène plus uniforme, du moins sur une certaine longueur de défaut. Effectivement, comme évoqué précédemment, la propagation des défauts assistée par la contrainte induirait un déplacement rapide de la source de production de l'hydrogène si bien que le front de pénétration uniforme de l'hydrogène serait loin d'être présent sur toute la longueur du défaut de corrosion.

Dans le cas d'une exposition de type BSN, dans un premier temps, les mécanismes peuvent être considérés comme similaires à ceux observés lors des essais de corrosion avec cyclages à température ambiante. En effet, pour les durées d'exposition courtes (<168h), les profondeurs moyennes de la zone endommagée estimées via le protocole TpC sont en bonne adéquation avec les profondeurs moyennes des défauts longs montrant ainsi que la zone non portante mécaniquement est due à cette population de défauts devenus suffisamment nombreux pour mener à une zone uniforme non portante mécaniquement.

Néanmoins, l'hydrogène généré lors de ce type d'exposition est également à prendre en compte comme nous l'avons vu précédemment et comme le laisse penser la différence entre les profondeurs moyennes de la zone endommagée estimées par application du protocole TpC (égales à la profondeur moyenne des défauts longs) et celles obtenues par analyse des faciès de rupture. Pour des durées courtes d'exposition, l'hydrogène généré en pointe de défaut n'impacte pas significativement les propriétés mécaniques, le front de pénétration uniforme de l'hydrogène ne dépassant pas en moyenne les défauts de corrosion longs. Au contraire, pour des durées d'exposition plus longues, il n'est pas pertinent d'appliquer le protocole TpC.

L'endommagement obtenu après exposition en milieu naturel est similaire à celui obtenu après BSN mais pour des durées d'exposition plus longues. En effet, pour les premières durées d'exposition, les profondeurs moyennes estimées par TpC et les profondeurs moyennes des défauts de corrosion longs sont relativement similaires montrant que les défauts de corrosion longs sont en nombre suffisant (50% de la population) pour générer une zone uniforme non portante mécaniquement. Cependant, la différence avec les profondeurs moyennes obtenues par analyse des faciès de rupture montre la présence de l'hydrogène au sein du matériau. Pour des durées d'immersion courtes, la quantité et la distribution de l'hydrogène ne permet pas de créer une zone uniforme de pénétration de l'hydrogène plus profonde que celle générée par les défauts de corrosion longs. Plus la durée d'exposition augmente et plus la zone uniforme de pénétration du front de l'hydrogène progresse si bien qu'elle finit par affecter significativement la réponse mécanique du matériau.

Les différents résultats obtenus montrent donc que, dans le cas des essais de corrosion avec immersion/émersions alternées à température ambiante (essais en laboratoire ou essais industriels), le protocole TpC permet d'estimer la profondeur moyenne des défauts de corrosion longs, suffisamment nombreux pour être responsables de la zone non portante mécaniquement pour des durées d'exposition assez courtes. Quand la durée des essais augmente, l'hydrogène participe aussi significativement voire peut devenir seul responsable de la perte de propriétés mécaniques. Le cas des essais avec émergence à température négative est plus complexe du fait du rôle de la contrainte sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion et, par voie de conséquence, sur la distribution de l'hydrogène.

Afin de compléter ces essais et, notamment de mieux comprendre l'impact de l'hydrogène sur la morphologie des défauts de corrosion générés lors d'essais de corrosion avec cyclages, différents essais pourraient être réalisés. On peut citer par exemple des essais de corrosion avec cyclages sur des matériaux pré chargés en hydrogène et couplés à une analyse de la morphologie des défauts de corrosion après chaque cycle d'immersion – émergence. Des essais de corrosion avec cyclages couplés à des essais de désorption pourraient également permettre de mieux comprendre l'influence de l'hydrogène sur la propagation des défauts de corrosion. Il serait aussi intéressant d'identifier les différents sites de piégeage mis en jeu.

Conclusions

Lors des processus de corrosion intergranulaire affectant l'alliage 2024, du fait de l'hydrolyse des cations, un processus d'acidification a lieu au sein des défauts de corrosion intergranulaire. Cette acidification locale induit la production d'hydrogène dans le défaut de corrosion, sa pénétration dans le matériau ainsi que sa diffusion au sein de la matrice adjacente aux défauts de corrosion.

L'introduction d'hydrogène au sein de l'alliage 2024 se traduit par une diminution du potentiel de corrosion de celui-ci.

Ainsi, les mécanismes de propagation des défauts de corrosion intergranulaire impliquent un couplage galvanique entre la zone enrichie en hydrogène et la matrice adjacente non affectée, la zone affectée par l'hydrogène jouant un rôle d'anode sacrificielle.

Quand la durée d'immersion continue augmente, on remarque alors une augmentation de la longueur des défauts de corrosion intergranulaire ainsi qu'un élargissement de la base de ceux-ci. Ces évolutions peuvent être reliées à des phénomènes de coalescence de la base des défauts de corrosion en relation avec la forme du front de pénétration de l'hydrogène. Effectivement, quand on considère la distance de diffusion de l'hydrogène perpendiculairement à l'axe de propagation du défaut de corrosion, celle-ci augmente avec le temps si bien que la zone affectée par l'hydrogène est plus importante à la base du défaut qu'en pointe. Le front de pénétration de l'hydrogène n'est donc pas plan. Pour des durées d'immersion longues, deux populations de défauts de corrosion sont donc observées, à savoir des défauts courts et fins représentant des phénomènes d'amorçage de la corrosion intergranulaire toujours présents et des défauts de corrosion longs et plus larges traduisant ces phénomènes de propagation de la corrosion intergranulaire.

Afin de caractériser l'endommagement en corrosion de l'alliage 2024 et plus précisément de déterminer des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire, un test basé sur l'évaluation des propriétés mécaniques résiduelles en traction uniaxiale d'échantillons pré-corrodés a été optimisé. Ce test avait été préalablement développé dans le cadre des thèses de C. Augustin et C. Larignon qui avaient montré qu'il permettait d'estimer la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire pour des immersions continues en milieu NaCl de courte durée. Les travaux réalisés ici montrent que le protocole TpC est en fait applicable pour d'autres types d'exposition mais que les données obtenues pour ce qui concerne l'endommagement en corrosion dépendent du type d'exposition.

Ainsi, pour des immersions continues de courte durée, pour lesquelles la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau est faible, la réponse mécanique du matériau pré-corrodé, caractérisée par un décalage de la partie plastique de la courbe de traction vers des niveaux de contrainte plus faibles, permet de mesurer précisément la longueur moyenne des défauts les plus nombreux, à savoir les défauts de corrosion courts. Pour des

durées d'immersion plus longues, l'application du protocole TpC permet d'accéder à la profondeur de la zone uniformément endommagée, comprenant le défaut de corrosion intergranulaire lui-même ainsi que la zone uniformément affectée par l'hydrogène. La pointe des défauts de corrosion n'est pas considérée car non inclus dans le front de pénétration uniforme de l'hydrogène. La profondeur moyenne obtenue par le protocole TpC est donc comprise entre les profondeurs moyennes des défauts courts et des défauts longs. L'analyse des faciès de rupture des éprouvettes pré-corrodées permet d'estimer la profondeur moyenne de la zone endommagée par la corrosion globale (y compris la zone affectée par l'hydrogène en pointe de défaut).

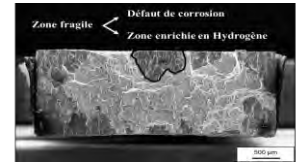
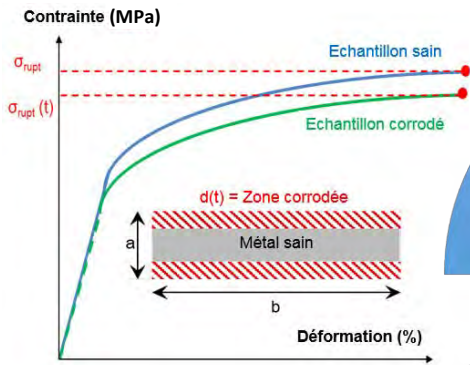
Dans le cas d'essais de corrosion avec immersion/émersion alternées, que ce soient des essais en laboratoire, industriels ou en milieu naturel, la morphologie des défauts de corrosion change. Ceux-ci sont plus longs, plus nombreux et, dans certains cas, plus ramifiés par comparaison à ce qui est obtenu avec des immersions continues. Dans ces conditions d'exposition, pour des essais courts, le protocole TpC permet d'estimer la profondeur moyenne des défauts de corrosion longs devenus suffisamment nombreux pour être à l'origine de la zone uniforme non portante mécaniquement. Néanmoins, au bout d'une certaine durée d'exposition, variable suivant le type d'essais, le front de pénétration uniforme de l'hydrogène est tellement conséquent qu'il contribue significativement à l'abatement des propriétés mécaniques mesuré.

En conclusion, la réponse de l'alliage 2024 à un test de traction uniaxiale, après exposition à un milieu générant de la corrosion, va dépendre d'un certain nombre de paramètres, parmi lesquels les plus influents sont : la morphologie (en trois dimensions) des défauts de corrosion, leur densité mais également la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau et sa distribution. Ainsi, cette réponse traduit une compétition entre la progression d'un front de pénétration de l'hydrogène et l'intensité des phénomènes de dissolution anodique. Dans tous les cas, les résultats obtenus dans ce travail montrent que l'on peut estimer, via ce test, la gravité de l'endommagement en corrosion, dans sa globalité. De plus, ces résultats peuvent alimenter une base de données qui pourra être utilisée pour aider au dimensionnement de pièces de structures sollicitées en traction uniaxiale. Bien entendu, pour des pièces soumises à des chargements plus complexes, il serait intéressant d'estimer les propriétés mécaniques résiduelles de pièces pré-corrodées dans ces conditions de chargement. Dans ce cas, il est probable que l'analyse soit différente de celle conduite ici et que les paramètres retenus pour quantifier la gravité de l'endommagement en corrosion puissent eux aussi être différents.

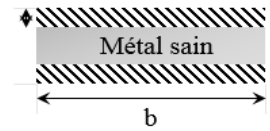
Il est cependant probable que, quel que soit le chargement mécanique que puisse subir une pièce de structure, la quantité d'hydrogène introduite ainsi que sa distribution soient des paramètres majeurs pour qualifier l'endommagement en corrosion. Or, dans ce travail en particulier, les résultats obtenus ont mis en évidence un véritable couplage : les processus de dissolution anodique génèrent de l'hydrogène qui peut ultérieurement modifier les cinétiques de ces mêmes processus. C'est la raison pour laquelle, le chapitre suivant propose une étude détaillée du couplage hydrogène / processus de dissolution

anodique pour aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire dans l'alliage 2024.

Les points importants de ce chapitre sont résumés sur le graphical abstract de la page suivante.

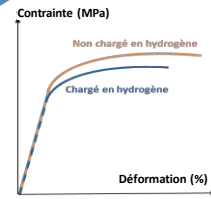


$X_s(t) = \text{Zone fragilisée}$

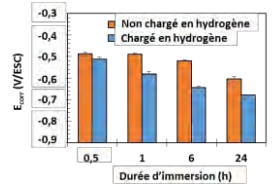


TpC +
Fractographie

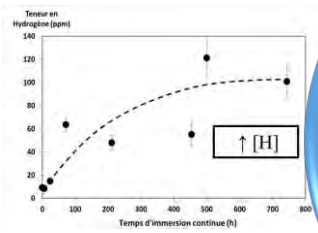
Hydrogène à
prendre en
compte pour
analyser les
résultats



H → ↓ propriétés
mécaniques

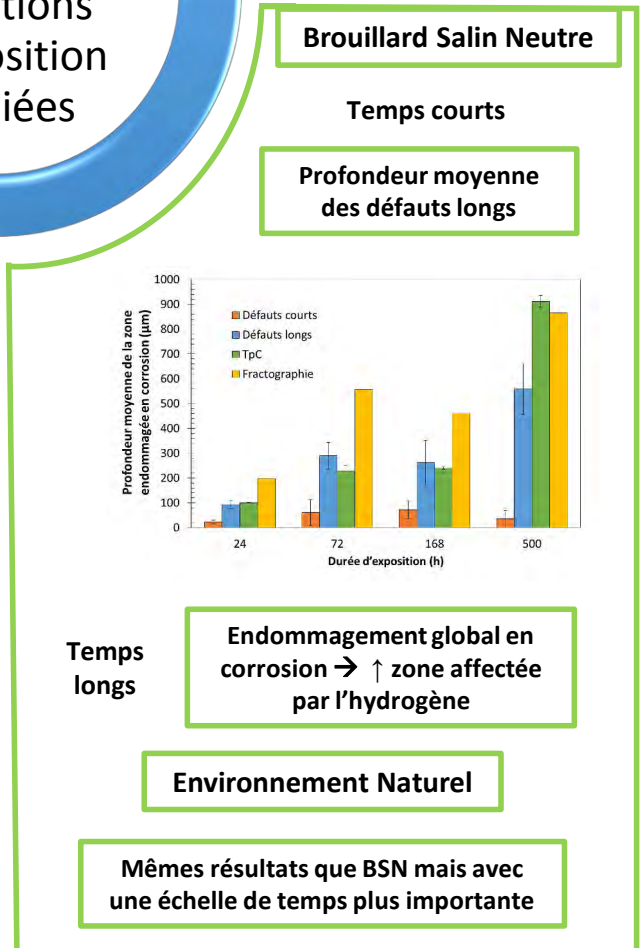
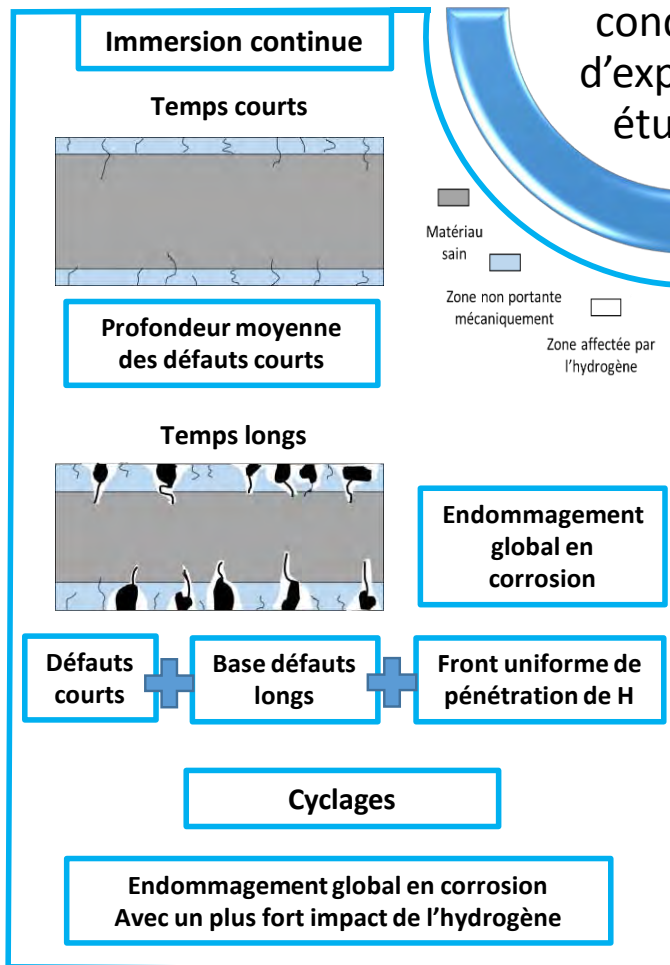


Influence H sur
la réactivité



Augmentation
de la teneur en
hydrogène

Applicabilité de
TpC à toutes les
conditions
d'exposition
étudiées



IV. Références

- Alexopoulos, N.D., Charalampidou, C., Skarvelis, P. et Kourkoulis, K. 2017.** Synergy of corrosion-induced micro-cracking and hydrogen embrittlement on the structural integrity of aluminium alloy (Al-Cu-Mg) 2024. *Corrosion Science*. 2017, Vol. 121, pp. 32-42.
- Augustin, C. 2008.** Préviation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2008.
- Birnbaum, H.K., Buckley, C. E., Zeides, F., Sirois, E., Pozenak, P., Spooner, S. et Lin, J. S. 1997.** Hydrogen in aluminium. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997, Vol. 253-254, 260-264.
- El-Amoush, A. S. 2007.** Investigation of corrosion behaviour of hydrogenated 7075-T6 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 443, pp. 171-177.
- El-Amoush, A.S. 2007.** An investigation of mechanical degradation of AlMg1SiCu aluminum alloy by hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 438, pp. 222-231.
- Fang, X.Y., Wang, W. G., Guo, H., Zhang, X. et Zhou, B. X. 2007.** Corrosion behaviors of random and special grain boundaries in a sensitized 304 stainless steel. *Proceeding of Sino-Swedish Structural Materials*. 2007.
- Gertsmann, V.Y. et Bruemmer, S.M. 2001.** Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys. *Acta Materialia*. 2001, Vol. 49, pp. 1589-1598.
- Guérin, M., Alexis, J., Andrieu, E., Laffont, L., Lafebvre, L., Odemer, G. et Blanc, C. 2016.** Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy. *Corrosion Science*. 2016, Vol. 102, pp. 292-300.
- Kannan, M.B. et Raja, V.S. 2006.** Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy. *Journal of Materials Science*. 2006, Vol. 41, 17, pp. 5495-5499.
- Kim, S.H., Erb, U. et Aust, K.T. 2001.** Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum. *Scripta Materialia*. 2001, Vol. 44, pp. 835-839.
- Knight, S.P., Salagaras, M. et Trueman, A.R. 2011.** The study of intergranular corrosion in aircraft aluminium alloys using X-ray tomography. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp. 727-734.
- Lafouresse, M.C., de Bonfils-Lahovary, M. L., Charvillat, C., Oger, L., Laffont, L. et Blanc, C. 2017.** A Kelvin probe force microscopy study of hydrogen insertion and desorption into 2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, Vol. 722, pp. 760-766.

Larignon, C. 2011. Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2011.

Larignon, C., Alexis, J., Andrieu, E., odemer, G. et Blanc, C. 2014. Propagation of intergranular corrosion defect in AA 2024-T351 evaluated by a decrease in mechanical resistance. *Journal of the Chemical Society*. 2014, Vol. 161, 6, pp. C339-C348.

Luo, C., Zhou, X., Thompson, G. E. et Hughes, A. E. 2012. Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: influence of grain stored energy. *Corrosion Science*. 2012, Vol. 61, pp. 35-44.

Oxley, E.S. 2011. product Spotlight: G8 GALILEO ON/H Rapid assessment of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in Steels, Alloys and other Materials . *Brucker Newsletter*. 2011, Vol. October.

Takano, N. 2008. Hydrogen diffusion and embrittlement in 7075 aluminium alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2008, Vol. 483-484, pp. 336-339.

Zhou, X., Luo, C., Ma, Y., Hashimoto, T., Thompson, G. E., Hugues, A. E. et Skeldon, P. 2013. Grain stored energy and the propagation of intergranular corrosion in AA 2xxx aluminium alloys. *Surface and Interface Analysis*. 2013, Vol. 45, pp. 1543-1547.

IV. REFERENCES

**CHAPITRE IV : INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LES
CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE
CORROSION INTERGRANULAIRE**

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LES CINETIQUES DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I.	LOCALISATION DE L'HYDROGENE : MISE EN CEUVRE DE TECHNIQUES DE DETECTION LOCALE....	180
I.1.	Microscope à force atomique en mode Kelvin : SKPFM.....	180
I.1.1	Mise au point de la procédure sur des échantillons modèles chargés cathodiquement en hydrogène.....	181
I.1.1.1.	Procédure et conditions expérimentales	181
I.1.1.2.	Résultats : détection de l'hydrogène.....	183
I.1.2	Application aux défauts de corrosion intergranulaire.....	190
I.2.	Microscope Electrochimique à Balayage : SECM	196
I.2.1	Procédure et conditions expérimentales	196
I.2.2	Résultats : influence de l'hydrogène sur la réactivité électrochimique locale	197
II.	IDENTIFICATION DES INTERFACES SOLLICITEES LORS DES MECANISMES DE CORROSION – INFLUENCE DE L'HYDROGENE	204
II.1.	Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire sur matériau pré-chargé en hydrogène 204	
II.2.	Influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion des interfaces (joints de grains / sous- joints de grains)	207
II.2.1	Microstructure du matériau sain.....	207
II.2.2	Identification des interfaces corrodées.....	211
II.2.3	Influence de l'hydrogène sur la sensibilité des interfaces.....	213
III.	PROPOSITION DE MECANISME DE PROPAGATION DES DEFAUTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE DANS L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 T351.....	219
IV.	REFERENCES.....	227

Dans le chapitre précédent, les analyses de la teneur en hydrogène dans des échantillons corrodés ont montré une augmentation de la concentration globale en hydrogène au fur et à mesure que la durée d'exposition au milieu agressif augmentait. Cet enrichissement en hydrogène, fortement dépendant des conditions d'exposition, impacte à la fois les propriétés mécaniques et la réponse électrochimique globale des échantillons comme l'ont montré les études réalisées sur les matériaux modèles (pré-chargés en hydrogène) précédemment décrites. Néanmoins, la question de l'influence de l'hydrogène tant d'un point de vue des mécanismes de dissolution anodique que des cinétiques de propagation des défauts de corrosion (morphologie) nécessite d'être analysée à un niveau local afin de comprendre finement les mécanismes de corrosion intergranulaire.

Les observations réalisées au microscope optique des défauts de corrosion générés sur des échantillons chargés cathodiquement en hydrogène ont permis de relier la ramification des défauts de corrosion, menant à leur coalescence et à leur élargissement progressif au fur et à mesure d'une exposition au milieu agressif, à l'enrichissement local en hydrogène : cet enrichissement jouerait un rôle sur la réactivité électrochimique du matériau et par conséquent sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire.

Les techniques utilisées jusqu'à présent ont permis d'interpréter la propagation des défauts de corrosion, par analogie avec le comportement de matériaux modèles (pré-chargés en hydrogène). Ceci sur la base notamment d'un couplage galvanique entre des zones riches en hydrogène, par exemple la matrice directement adjacente au défaut, mais aussi des interfaces percolant avec le joint de grains corrodé et des zones sans hydrogène, en l'occurrence la matrice au voisinage du défaut, la partie riche en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle. Bien que cette approche permette d'expliquer les changements de morphologie des défauts de corrosion suivant les conditions d'exposition, la nécessité d'une approche locale au niveau du défaut de corrosion lui-même est indispensable à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire. Effectivement, les preuves expérimentales dont on dispose pour l'instant sont des mesures globales de potentiel de corrosion sur des échantillons pré-chargés en hydrogène, des observations de la morphologie de défauts de corrosion sur des échantillons pré-chargés en hydrogène ou encore des faits expérimentaux montrant indirectement la présence d'hydrogène par la variabilité des propriétés mécaniques d'échantillons pré-corrodés.

Ainsi, il paraît crucial de disposer de méthodes permettant de détecter et de localiser l'hydrogène à une échelle très locale, au niveau du défaut de corrosion intergranulaire lui-même. Pour répondre à cette problématique, des méthodes telles que la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin ou la microscopie électrochimique à balayage (SECM) ont été mises en œuvre.

Par la suite, notre attention s'est focalisée sur l'identification précise des interfaces sollicitées lors des mécanismes de corrosion intergranulaire et plus particulièrement sur l'influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion de celles-ci. Pour cela, une caractérisation fine des défauts de corrosion sur des matériaux chargés en hydrogène a

été réalisée par MET puis un protocole basé sur des analyses EBSD a été mis en place et appliqué à des matériaux chargés et non chargés en hydrogène après exposition au milieu agressif.

L'ensemble des résultats obtenus dans les précédents chapitres ont été ré-exploités à la lumière de ceux présentés dans ce chapitre ce qui nous a permis de proposer un mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire au sein de l'alliage d'aluminium 2024.

I. Localisation de l'hydrogène : mise en œuvre de techniques de détection locale

Comme dit précédemment, il est nécessaire de développer des techniques locales de détection et localisation de l'hydrogène pour affiner notre compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024. Pour répondre à cette problématique, la microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin (SKPFM) a été utilisée afin d'étudier à l'échelle du défaut de corrosion lui-même l'enrichissement en hydrogène. En effet, des études préliminaires réalisées lors de la thèse de C. Larignon ont montré le potentiel de cette technique pour répondre à ce genre de questionnement (Larignon, 2011), (Larignon, et al., 2013). Par ailleurs, sur la base des travaux réalisés par Schaller et ses collaborateurs sur les aciers (Schaller , et al., 2015), la microscopie électrochimique à balayage (SECM) a aussi été développée pour détecter l'hydrogène et étudier ses effets sur le comportement électrochimique du matériau. Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre sur le développement et l'utilisation du SKPFM et du SECM sont issus des travaux de Manon Chloé Lafouresse obtenus lors de son stage post doctoral dans le cadre de l'ANR M-SCOT.

I.1. Microscopie à force atomique en mode Kelvin : SKPFM

Dans une première étape, il a été nécessaire de démontrer l'intérêt de la technique SKPFM quant à la détection et la localisation de l'hydrogène. La première partie de la démarche a consisté à appliquer cette technique à des matériaux chargés en hydrogène par voie cathodique selon la procédure décrite dans le chapitre précédent : de tels échantillons offraient l'avantage de présenter une distribution homogène de l'hydrogène au sein de la matière.

1.1.1 Mise au point de la procédure sur des échantillons modèles chargés cathodiquement en hydrogène

1.1.1.1. Procédure et conditions expérimentales

Les échantillons modèles ont été chargés en hydrogène par voie cathodique à 25°C en milieu H₂SO₄ (10mM) comme expliqué de manière détaillée dans le chapitre précédent (paragraphe I.3). Différentes durées de chargement ont été testées : 5h30, 15h, 27h et 48h.

Comme cela a été précisé précédemment, la direction de propagation préférentielle des défauts de corrosion étant la direction de laminage (L), la face de chargement a été choisie pour être perpendiculaire à cette direction (plan TL-TC).

La face TL-TC de parallélépipèdes rectangles d'environ 2 x 2 x 20 mm³ a donc été exposée à l'électrolyte, les autres faces étant revêtues de silicone comme illustré sur la Figure I.1.

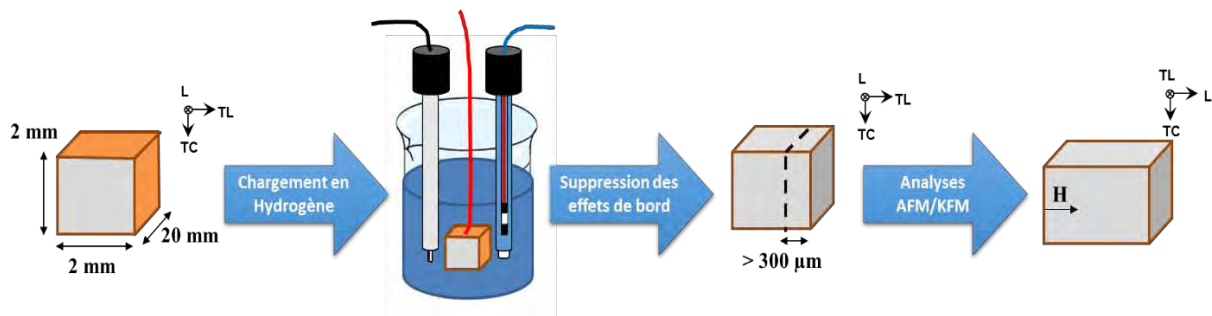


Figure I.1 : Protocole de préparation des échantillons avant analyse SKPFM

Ainsi, avant chargement en hydrogène, la face exposée est polie à la pâte diamantée jusqu'à 3 µm et, les autres faces sont recouvertes de silicone afin d'être protégées pendant la phase de chargement.

Après chargement, le silicone est enlevé, la face adjacente à la face de chargement (face L-TC) est alors polie jusqu'à la pâte diamantée 0,25 µm avant d'être imagée en SKPFM. Afin d'éviter les effets de bords, une épaisseur d'au moins 300 µm selon la direction TL est enlevée par polissage (Figure I.1). D'autres échantillons, préparés dans les mêmes conditions, sont stockés dans l'azote liquide avant d'être analysés par dosage par fusion pour déterminer leur teneur en hydrogène comme expliqué dans le chapitre 3 (paragraphe I.2).

Les analyses en microscopie à force atomique en mode kelvin (SKPFM) ont été réalisées sur un AFM Agilent 5500 en mode single pass (la topographie de surface ainsi que le

potentiel de surface sont mesurés en même temps). Les pointes utilisées pour les mesures sont des pointes conductrices en silicium recouvertes de platine.

En mode single pass, la pointe vibre selon deux fréquences différentes au-dessus de la surface de l'échantillon : une fréquence proche de la fréquence de résonance de la pointe (~ 300 kHz) par excitation mécanique afin de contrôler la distance pointe-échantillon, ainsi qu'une fréquence plus basse (10 kHz) contrôlée par excitation électrique permettant de mesurer le potentiel de surface (Nonnenmacher, et al., 1991).

Pour réaliser les mesures du potentiel de surface par sonde Kelvin (KFM), le mode modulation d'amplitude a été choisi. Ce mode consiste à l'application d'un potentiel à la pointe de la forme : $V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t)$. La différence de potentiel oscillant résultant entre la pointe et l'échantillon entraîne une modification de la force électrostatique entre la pointe et l'échantillon se caractérisant par une oscillation de la pointe. V_{dc} est alors ajusté jusqu'à ce que les oscillations de la pointe deviennent minimales. La valeur de V_{dc} est alors égale à la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon (Lacroix, 2008).

Afin de pallier la limitation de la taille des scans réalisables par l'appareil ($90 \mu\text{m}$), des images séquentielles ($6 \times 90 \mu\text{m}^2$) ont été acquises puis superposées afin d'obtenir un profil de l'évolution du potentiel de surface sur plusieurs centaines de microns comme décrit dans la Figure I.2, cette procédure nous permettant ainsi d'estimer la profondeur de pénétration de l'hydrogène au sein du matériau durant la phase de chargement.

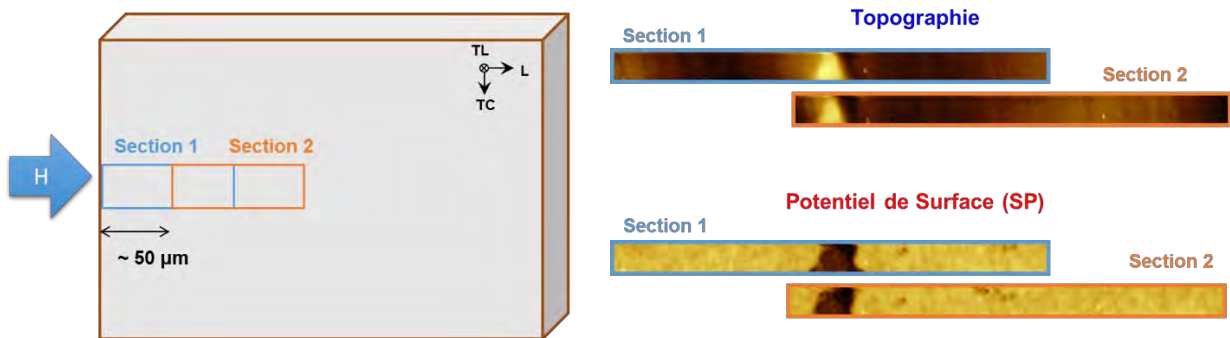


Figure I.2 : Procédure de montage des images SKPFM. Les deux premières images SKPFM sont représentées pour expliquer la procédure de superposition des images.

La première image est prise en partant du bord proche de la face exposée durant le chargement (TC-TL) et balaie une aire de $90 \times 6 \mu\text{m}^2$. L'échantillon est ensuite décalé de $\sim 50 \mu\text{m}$ à l'aide d'une vis micrométrique selon la direction L puis une autre image est alors prise. Un montage des images ainsi acquises est ensuite réalisé permettant d'obtenir des données sur une profondeur totale d'environ $600 \mu\text{m}$.

I.1.1.2. Résultats : détection de l'hydrogène

Une fois les images acquises, le potentiel de surface est mesuré depuis la surface chargée en hydrogène jusqu'au cœur du matériau. Le potentiel de surface étant une valeur extrêmement dépendante des conditions d'expérimentation (température de la pièce, humidité de l'air, etc...), il nous a paru plus rigoureux de raisonner en différence de potentiel de surface ΔV . La grandeur ΔV correspond à la différence entre le potentiel V_∞ mesuré dans la zone non chargée, très loin de la surface exposée à l'acide sulfurique, et le potentiel mesuré en un point x (V_x). Le suivi de ΔV en fonction de la distance x par rapport à la surface chargée (du bord de la face exposée vers l'intérieur de l'échantillon) doit permettre de mettre en évidence l'influence de l'hydrogène sur le potentiel de surface. Les profils obtenus pour les échantillons chargés en hydrogène ont été comparés avec celui tracé pour un échantillon non chargé en hydrogène. La Figure I.3 illustre le cas d'un échantillon chargé pendant 15 h.

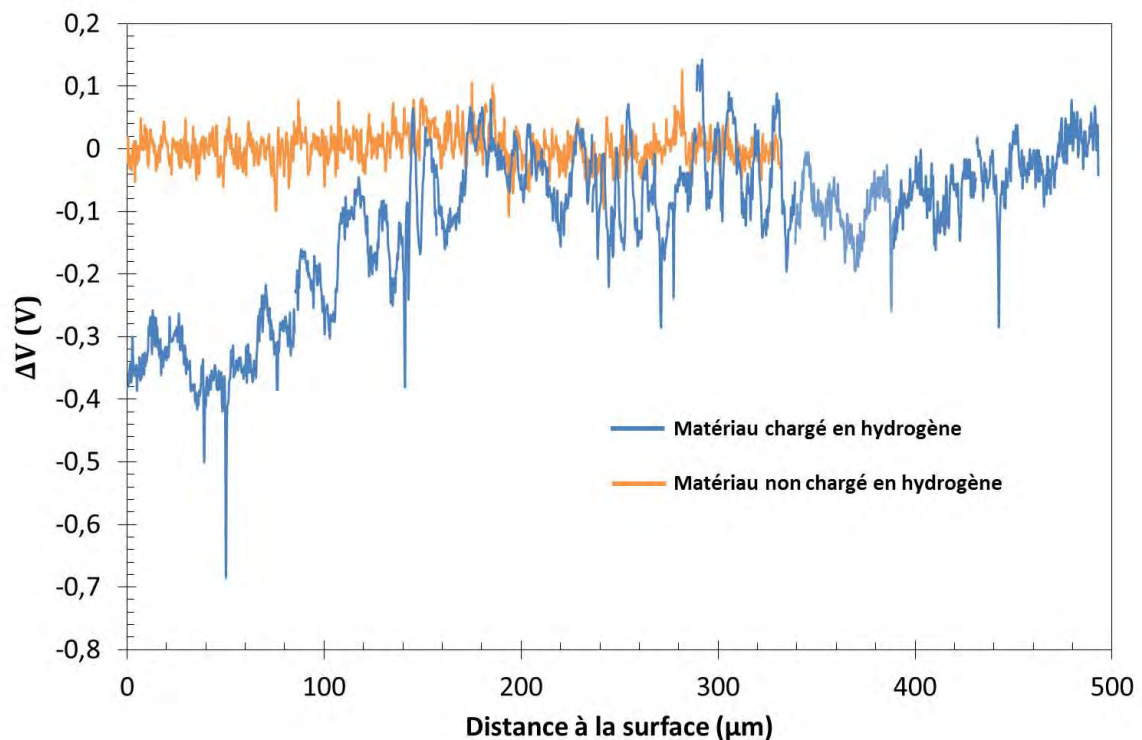


Figure I.3 : Evolution de la différence de potentiel $\Delta V = V_\infty - V_x$ en fonction de la distance à la surface chargée pour un matériau non chargé en hydrogène et un matériau chargé pendant 15h. V_∞ est la valeur du potentiel de surface mesurée sur l'échantillon loin de la surface de chargement.

Ainsi, la Figure I.3 montre que ΔV est constant sur une profondeur de 500 μm pour un matériau non chargé en hydrogène. Des pics en ΔV sont observés pour des distances de 50, 150, 270 et 450 μm en relation avec la présence d'intermétalliques.

Au contraire, pour le matériau chargé en hydrogène pendant 15 h, un gradient de ΔV apparaît clairement avec une augmentation progressive du potentiel depuis la surface de

chargement vers le cœur du matériau ; une stabilisation de ΔV est observée aux alentours de 200 μm de profondeur. La valeur maximale de ΔV mesurée, ΔV_{max} , est de l'ordre de 350 mV. Des gradients de potentiel de surface similaires avaient déjà été observés par analyses SKPFM lors des travaux de C. Larignon. Ces travaux avaient montré le potentiel de la technique SKPFM pour la détection de l'hydrogène sur un échantillon d'alliage d'aluminium 2024 chargé de manière différente (Larignon, et al., 2013). En effet, dans cette étude, C. Larignon et ses collaborateurs ont couplé ces analyses à des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) qui ont mis en évidence un gradient d'hydrogène au sein du matériau comparable au gradient de potentiel détecté par SKPFM.

Dans le cadre du travail décrit ici, la présence d'hydrogène au sein des échantillons analysés par SKPFM a été confirmée en réalisant des dosages par fusion. Après un chargement de 15h, la teneur en hydrogène moyenne au sein des échantillons est de l'ordre de 14 ppm. Pour des échantillons non chargés, une valeur moyenne proche de 7 ppm a été mesurée.

Ainsi, la comparaison entre l'évolution des profils de potentiel de surface des échantillons chargés et non chargés en hydrogène complétée par les dosages par fusion qui permettent d'attester de la présence d'hydrogène au sein des échantillons chargés, montre que l'hydrogène peut être détecté par SKPFM. De plus, sa profondeur de pénétration au sein de l'échantillon peut également être mesurée grâce à cette technique.

Ainsi, l'évolution du potentiel de surface pour différentes durées de chargement a ensuite été étudiée (Figure I.4 a) pour évaluer la profondeur de pénétration de l'hydrogène au sein du matériau en fonction de la durée de chargement et déterminer, sur la base de ces données, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage (Figure I.4 b).

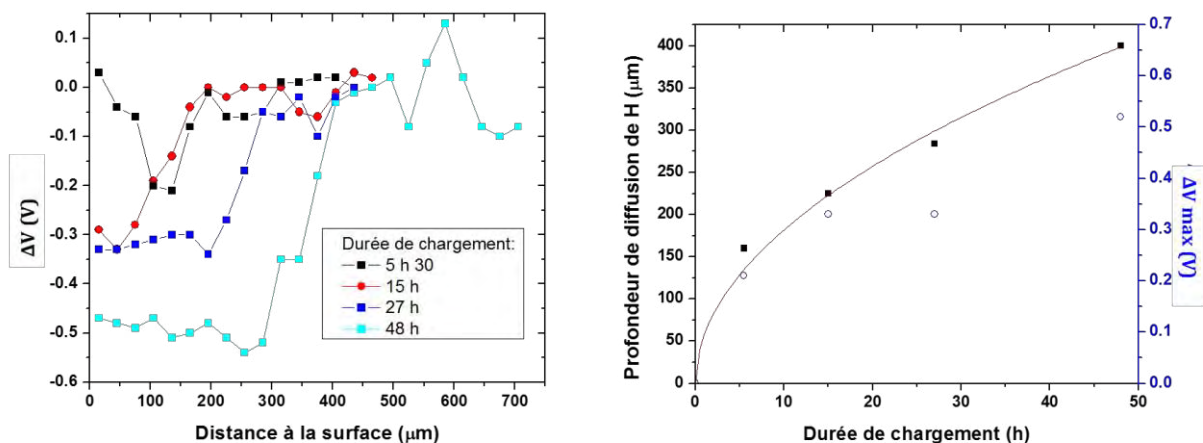


Figure I.4 : a) Evolution du potentiel de surface ΔV en fonction de la distance à la face de chargement pour un matériau chargé en hydrogène pendant différentes durées ; b) Evolution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène (carré noire) et du ΔV_{max} (ronds blancs) en fonction de la durée de chargement. La ligne continue représente les résultats obtenus en appliquant l'équation de diffusion de Fick.

La profondeur de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau a été assimilée à la distance correspondant au retour à la ligne de base sur les courbes $\Delta V = f(\text{distance à la surface chargée})$ ($\Delta V \rightarrow 0$). La Figure I.4 b montre une nette augmentation de la profondeur de pénétration de l'hydrogène quand la durée de chargement augmente. On relève également en parallèle une augmentation significative de la valeur de ΔV_{\max} qui est reliée à une augmentation de la teneur en hydrogène introduite dans le matériau quand la durée de chargement augmente.

De façon à déterminer un coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène dans l'alliage 2024, le profil de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau a été simulé à l'aide de la solution analytique de la seconde loi de Fick (Balluffi, et al., 2005). Les conditions aux limites utilisées sont les suivantes :

$$c(x > 0, t = 0) = c_0 \quad (1)$$

$$c(x = 0, t) = c_s \quad (2)$$

Avec c_0 représentant la concentration initiale en hydrogène au sein du matériau à une distance $x > 0$ par rapport à la surface et au temps $t = 0$, et c_s la concentration à la surface au temps t .

Or,

$$\frac{c(x,t) - c_s}{c_0 - c_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3)$$

Avec $c(x,t)$ la concentration en hydrogène à une distance x par rapport à la surface de chargement et au temps de chargement t , et D le coefficient de diffusion de l'hydrogène.

En supposant que les concentrations c_0 et c_s sont respectivement égales à 0 et 1, l'équation (3) peut être réarrangée ce qui conduit à l'équation 4 :

$$x \approx \left(2 \sqrt{D} \left(\frac{-\ln(c(x,t))}{1,9} \right)^{\frac{1}{1,3}} \right) \times \sqrt{t} \quad (4)$$

Sur la base de cette dernière équation, il est possible de calculer des valeurs théoriques de profondeur de diffusion de l'hydrogène et d'extraire le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau en essayant d'obtenir la meilleure corrélation possible entre ces valeurs analytiques (courbe rouge tracée sur la Figure I.4 b) et les valeurs expérimentales.

Le coefficient de diffusion effectif, D_{eff} , de l'hydrogène obtenu est égal à $(1,7 \pm 0,9) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; cette valeur est proche de celle calculée sur la base d'essais de thermodésorption, pour de l'aluminium 2024 à 25°C ($10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) par (Kamoutsi, et al., 2006). Larignon et ses collaborateurs ont quant à eux trouvé une valeur de $1-14 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur la base d'analyses SIMS et une valeur de $(7 \pm 2) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en couplant des mesures de potentiel libre et des mesures de SKPFM (Larignon, et al., 2013). La différence de valeurs entre ces études peut s'expliquer par une méthode de chargement en hydrogène différente. Dans le cas des travaux de C. Larignon par exemple, les chargements étaient réalisés en bain de sels fondus à 150 °C.

Pour compléter ces analyses, des dosages par fusion sur des échantillons préalablement chargés en hydrogène pour différentes durées de chargement ont également été réalisés (Tableau I.1).

Durée de chargement (h)	0	5,5	15	27	48
Teneur en Hydrogène (ppm massique)	7	12	14	15	17

Tableau I.1 : Evolution de la teneur en l'hydrogène au sein du matériau en fonction de la durée de chargement

Une augmentation de la teneur en hydrogène est observée avec la durée de chargement. Ces résultats couplés à la bonne adéquation observée entre les modèles de diffusion de l'hydrogène et les valeurs expérimentales de profondeur de diffusion de l'hydrogène issues des analyses SKPFM ne font que confirmer que cette dernière technique d'analyse locale permet de détecter la présence d'hydrogène. De plus, ceci montre également que la méthode de chargement cathodique utilisée, qui permet de travailler à température ambiante, est efficace pour faire pénétrer de l'hydrogène au sein du matériau sans générer de changement microstructural.

Dans le but de consolider notre démarche de développement du SKPFM comme moyen de détection local de l'hydrogène, des essais de désorption couplés à des analyses SKPFM ont été ensuite menés.

Des mesures SKPFM ont donc été réalisées sur un échantillon après un chargement de 15h en milieu H_2SO_4 . L'échantillon a ensuite été exposé à température ambiante pendant 24h puis les mesures SKPFM ont été réitérées. Le même protocole a été repris après 48h de désorption à température ambiante (Figure I.5).

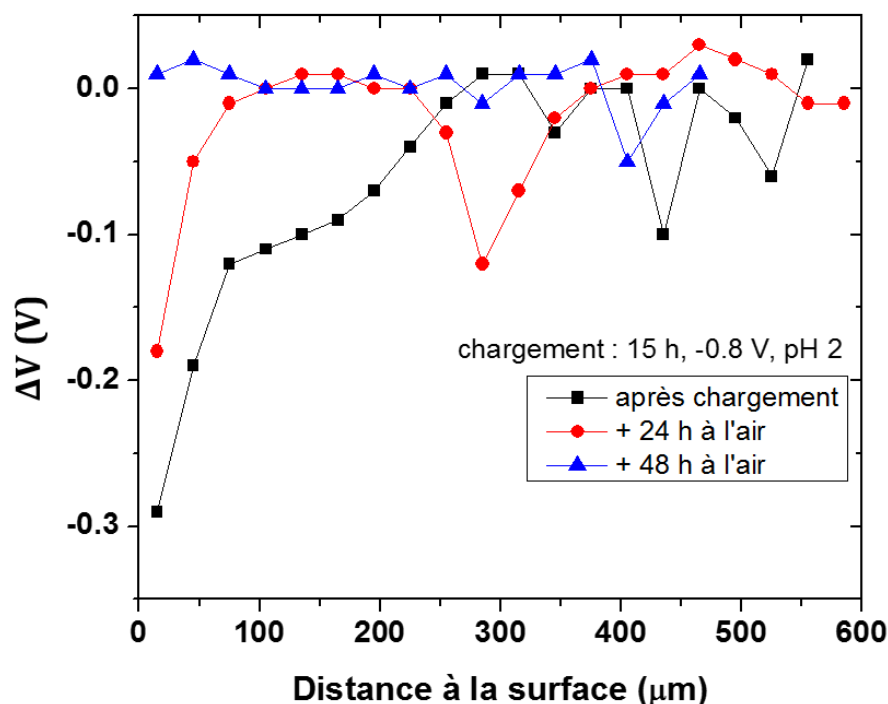


Figure I.5 : Variation du potentiel de surface ΔV en fonction de la distance à la surface de chargement pour un matériau chargé pendant 15h après différentes durées de désorption à l'air ambiant

Dans un premier temps, après un chargement en hydrogène de 15 h, un gradient de potentiel est observé sur une profondeur de l'ordre de 250 μm , en adéquation avec les valeurs présentées précédemment (Figures I.3 et I.4). Après 24 h de désorption à température ambiante, le gradient de potentiel observé n'apparaît plus que sur les 100 premiers microns. Après 48 h d'exposition à température ambiante, aucune différence de potentiel n'est observée tout le long de la ligne analysée. Cette évolution de la différence de potentiel observée avec la durée de maintien à température ambiante suggère que la majorité de l'hydrogène inséré a désorbé au bout de 48 h. Des essais réalisés après désorption à 130 °C viennent compléter ces résultats (Figure I.6).

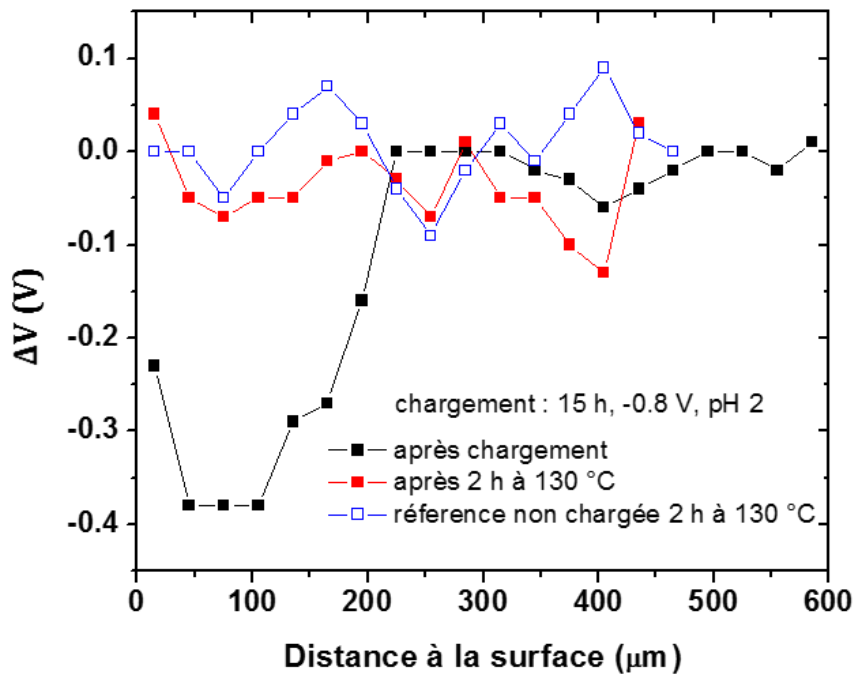


Figure I.6 : Evolution de ΔV en fonction de la distance à la surface de chargement pour un échantillon chargé en hydrogène pendant 15 h et un échantillon chargé pendant 15 h puis maintenu pendant 2 h à 130 °C. Pour comparaison, le profil correspondant à un échantillon non chargé en hydrogène et exposé pendant 2 h à 130 °C est tracé.

Après 2 h d'exposition à 130 °C, le gradient de potentiel disparaît. Pour vérifier que ce résultat n'est pas dû à un changement de microstructure lors du maintien à 130 °C, la variation de potentiel de surface d'un échantillon non chargé en hydrogène et exposé pendant 2 h à 130 °C a été mesurée par le même protocole : aucun gradient de potentiel n'est observé ce qui permet de conclure qu'après 2 h de désorption à 130 °C, l'hydrogène introduit dans l'alliage 2024 lors du chargement cathodique a désorbé complètement.

Le fait que l'hydrogène détecté par SKPFM désorbe à 130 °C, et même à température ambiante, suggère que cet élément est placé dans les sites interstitiels de l'alliage. En effet, des études de thermodésorption réalisées sur l'alliage d'aluminium 2024 après des tests de corrosion accélérée en milieu EXCO (corrosion exfoliante) ont révélé la présence de 4 sites de piégeages potentiels pour l'hydrogène (T1-T4) (Charitidou, et al., 1999). T1 est un site de piégeage réversible ce qui signifie que l'hydrogène peut désorber à température ambiante. T2, T3 et T4 sont eux en revanche des sites de piégeages irréversibles, signifiant qu'une température critique doit être atteinte afin de permettre la désorption de l'hydrogène piégé comme l'illustre la Figure I.7 (Kamoutsi, et al., 2006).

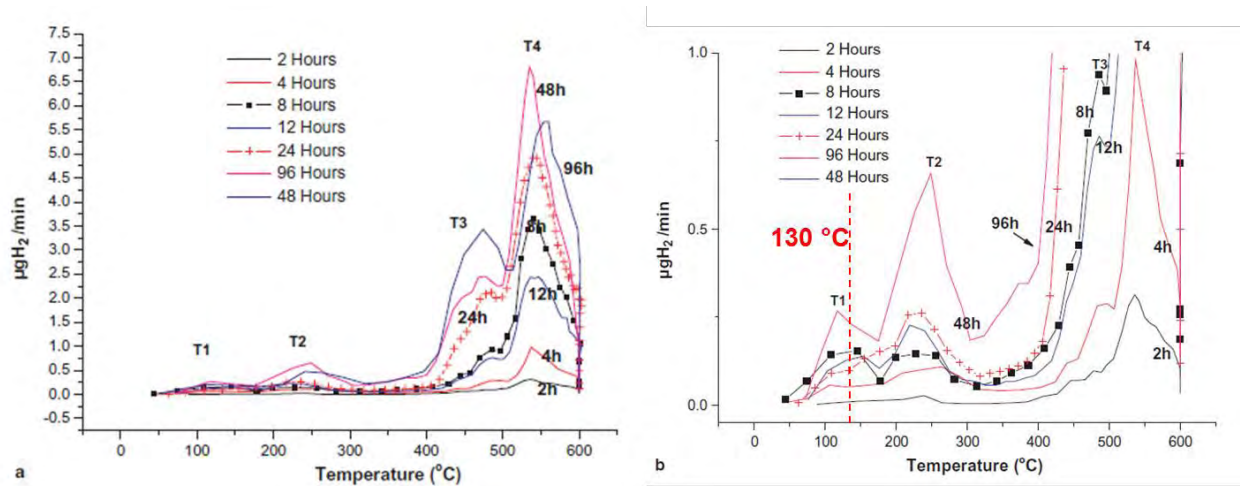


Figure I.7 : a) Désorption de H₂ dans des échantillons d'alliage d'aluminium 2024 T3 pour une montée en température continue jusqu'à 600 °C. Epaisseur des échantillons 1,8 mm ; (b) agrandissement du graphique a) pour les régions allant jusqu'à 1,0 µgH₂/min (Kamoutsi, et al., 2006)

T1 est associé aux sites interstitiels de piégeage de l'hydrogène, T2 à l'interface entre certains intermétalliques et la matrice, T3 aux dislocations et T4 aux précipités S (Al₂CuMg) (Kamoutsi, et al., 2006) (Charitidou, et al., 1999) (Kamoutsi, et al., 2014).

Les températures permettant de désorber l'hydrogène piégé dans les sites irréversibles T2 – T4 étant supérieures à 130 °C (Figure I.7), c'est essentiellement l'hydrogène piégé dans les sites réversibles qui semble donc détecté par analyses SKPFM pour les échantillons pré-chargés en hydrogène. Bien entendu, ceci n'exclut pas la présence potentielle d'hydrogène aux sites de piégeage irréversibles. Effectivement, l'hydrogène interstitiel introduit lors du chargement cathodique peut diffuser de manière très locale sur des sites de piégeage microstructuraux qui n'auraient pas été détectés lors des analyses réalisées. Ceci dit, il est vrai aussi que, durant le chargement cathodique, l'hydrogène introduit ne va pas forcément se piéger aux mêmes endroits que lors des essais réalisés en milieu EXCO. Lors des tests EXCO, l'hydrogène est produit au niveau des joints de grains ce qui n'est pas le cas lors du chargement en hydrogène.

Dans tous les cas, les différentes analyses réalisées montrent clairement que la technique SKPFM permet de détecter localement l'hydrogène au sein de l'alliage d'aluminium 2024. Des mesures ont donc ensuite été réalisées sur des échantillons corrodés afin de déterminer s'il était possible de détecter de l'hydrogène au niveau des défauts de corrosion intergranulaire.

1.1.2 Application aux défauts de corrosion intergranulaire

Afin de générer des défauts de corrosion intergranulaire, des cubes (1 cm de côté) ont été prélevés au cœur de la tôle puis immergés en milieu NaCl 1M pendant 24 h à température ambiante. Tout comme précédemment, seule la face TC-TL a été polie jusqu'à la pâte diamantée 3 μm avant d'être exposée au milieu NaCl, les autres faces étant protégées par du vernis. Après immersion, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée, coupés en deux selon le plan L-TC et la face d'observation (L-TC) a été polie jusqu'à la pâte diamantée 0,25 μm avant d'être imagée en SKPFM (Figure I.8).

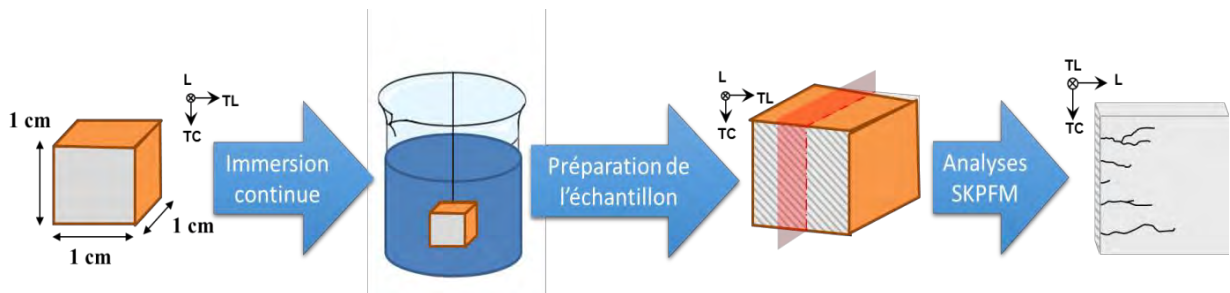


Figure I.8 : Protocole de préparation des échantillons corrodés avant les analyses SKPFM

Une zone présentant des défauts de corrosion intergranulaire a d'abord été repérée à l'aide d'une caméra optique ; ensuite, les cartographies en topographie et en différence de potentiel de cette zone ont été réalisées. A titre d'exemple, la différence de potentiel observée lors de l'analyse d'un défaut de corrosion intergranulaire est présentée sur la Figure I.9 b ; celle-ci est accompagnée de la réponse en topographie mesurée sur la Figure I.9 a). Les cartographies de potentiel de surface présentées ont été lissées de telle sorte que le ΔV correspond à la différence de potentiel entre la matrice et le potentiel mesuré aux coordonnées (x, y) .

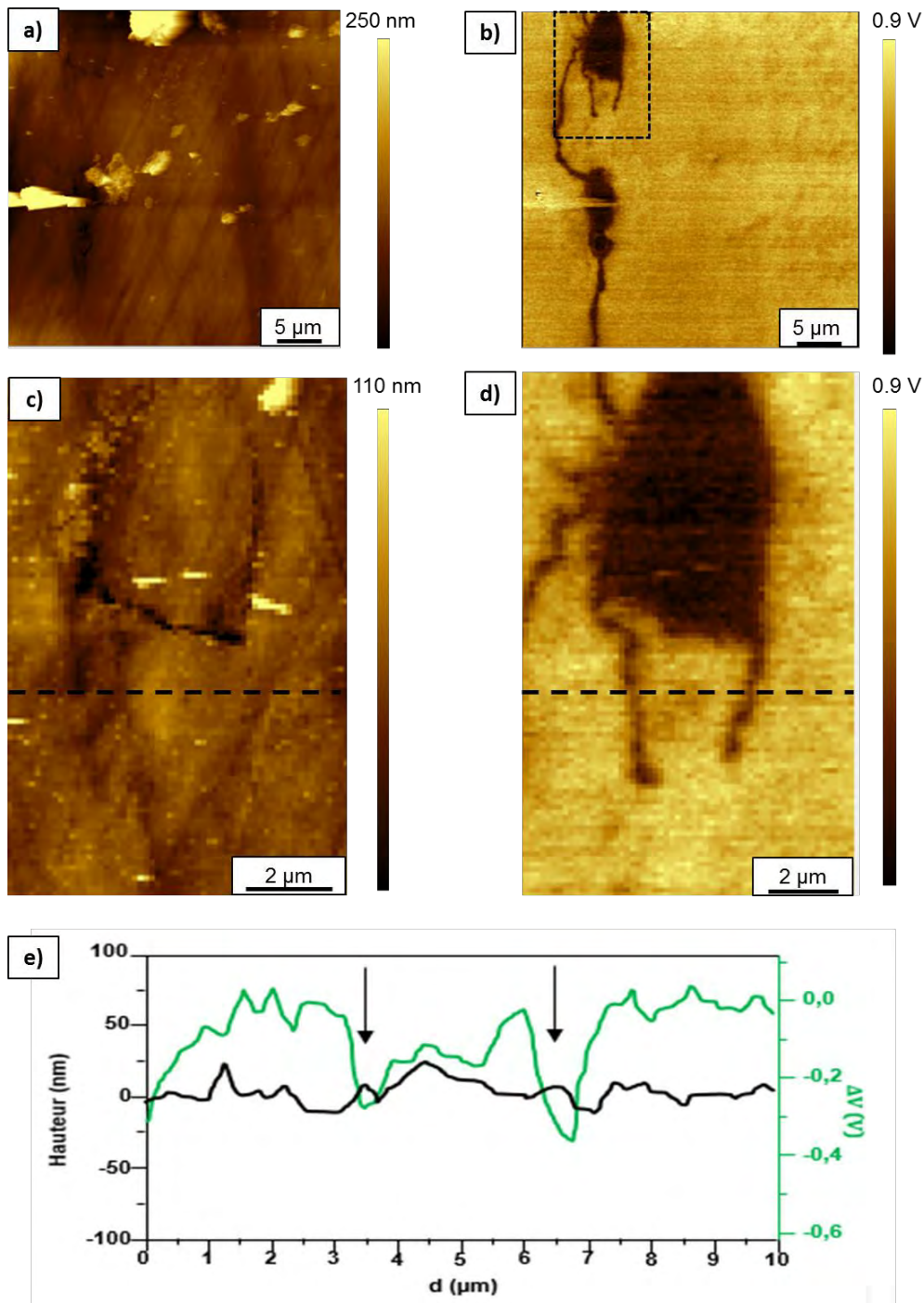


Figure I.9 : Images AFM d'un défaut de corrosion intergranulaire généré après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante a) en topographie et b) en potentiel de surface ; les images c) en topographie et d) en potentiel sont des agrandissements de la zone sélectionnée représentée par le carré en pointillés noirs sur l'image b). La Figure e) représente l'évolution de la topographie ainsi que du potentiel de surface le long de la ligne tracée en pointillés sur les Figures c) et d)

La comparaison des images en topographie (Figures I.9 a et c) et en potentiel (Figures I.9 b et d) montre clairement que le défaut de corrosion est associé à un potentiel de surface plus bas que celui de la matrice. Toutefois, en analysant plus finement une zone précise

du défaut de corrosion (Figures I.9 c et d), on peut remarquer que le défaut de corrosion observé sur le signal topographique n'est pas superposable avec celui détecté sur la cartographie de potentiel de surface. En effet, le défaut de corrosion lui-même, tel que l'on peut l'observer par analyse optique et sur l'image topographique puisqu'il est associé à une perte de matière, est constitué de trois ramifications assez fines. Sur la cartographie en potentiel, toute la matière comprise entre ces ramifications correspond à un potentiel plus bas que celui de la matrice. De plus, de nouvelles ramifications apparaissent sur le défaut de corrosion central. Ces résultats suggèrent que la différence de potentiel mesurée, qui crée cette impression d'élargissement et de ramification du défaut de corrosion, n'est pas uniquement liée à une perte de matière entre les trois ramifications mises en évidence sur l'image topographique. D'ailleurs, les profils tracés au niveau de certaines ramifications (Figure I.9 e) montrent clairement que le signal en potentiel n'est pas associé à une perte de matière. Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas des matériaux modèles chargés en hydrogène, cet élargissement du signal en potentiel de surface par rapport au signal caractéristique de la topographie serait associé à un enrichissement en hydrogène du au processus de corrosion. Ceci traduirait ainsi une diffusion de l'hydrogène autour des défauts de corrosion, dans la matrice voisine mais aussi au niveau de joints de grains percolant avec les joints de grains corrodés.

Afin de confirmer cette hypothèse, des essais de désorption ont été réalisés à différentes températures permettant de désorber l'hydrogène piégé sur les différents sites de piègés identifiés par Charitidou et ses collaborateurs (Charitidou, et al., 1999).

Ainsi, un défaut de corrosion formé après 24 h d'immersion continue en milieu NaCl 1 M à température ambiante a été repéré puis imagé en SKPFM. La Figure I.10 a donne la cartographie en potentiel obtenue immédiatement après rinçage et séchage de l'échantillon. Comme précédemment, le défaut de corrosion est aisément repérable car il correspond à un potentiel de surface plus bas que celui de la matrice : une différence de potentiel est observée sur environ 1,5-2 μm de large avec un ΔV_{max} (ΔV au pic sur le profil tracé) de 550 mv (Figures I.10 e et f). Ce même défaut a été de nouveau analysé après différents traitements thermiques (Figures I.10 b, c, et d) : en accord avec les résultats de Charitidou, l'échantillon corrodé a été soumis à des traitements thermiques successifs de 2h à 130, 200 puis 400 °C. La température permettant de libérer l'hydrogène piégé en T4 étant voisine de 500 °C, le traitement thermique correspondant n'a pas été réalisé car trop proche de la température de remise en solution (495°C). Notons ici qu'après chaque traitement thermique, les échantillons ont été polis à la pâte diamantée jusqu'au quart de micron afin de ne pas mesurer la réponse de l'oxyde de surface (Muster, et al., 2006).

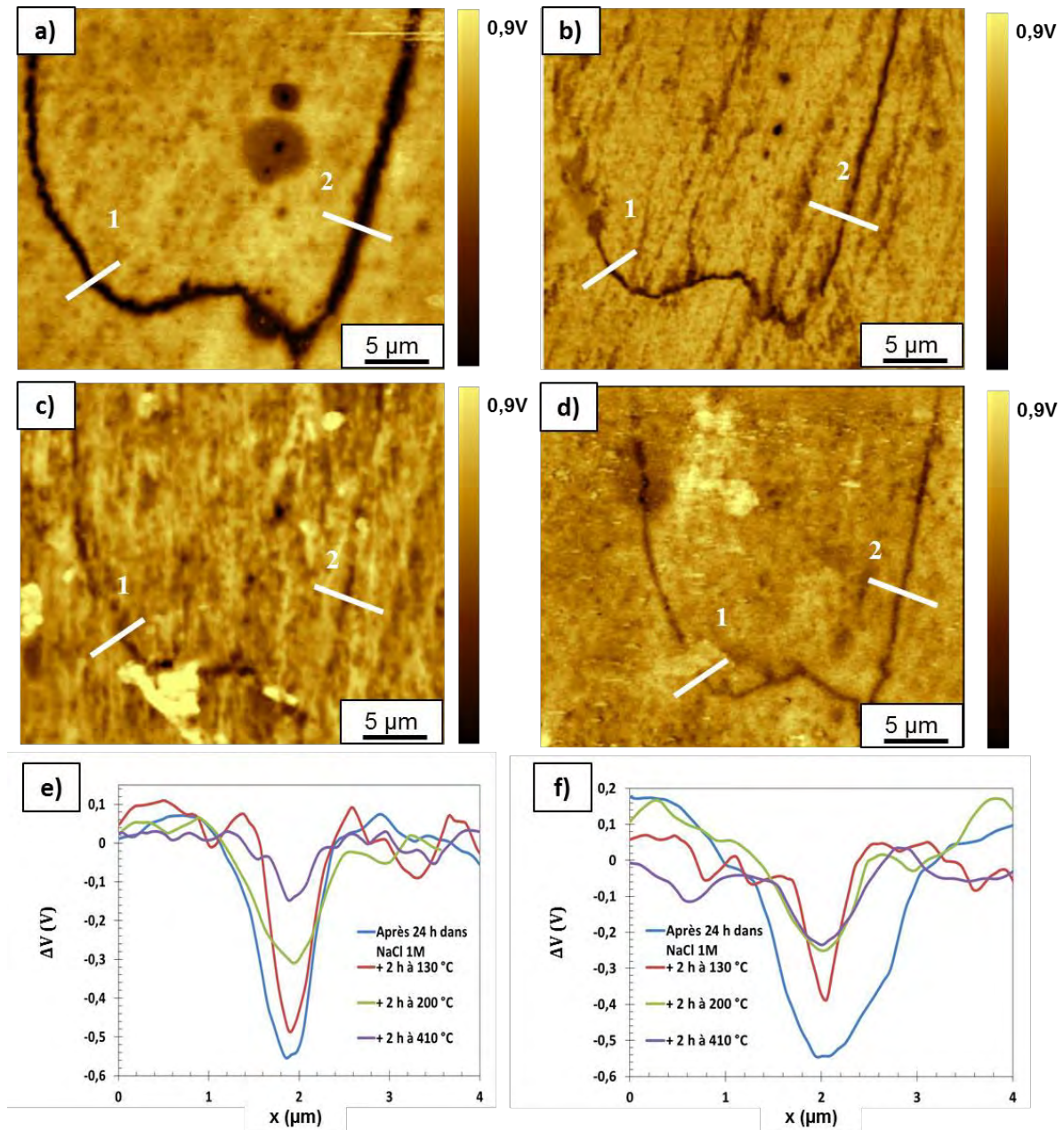


Figure I.10 : Cartographie du potentiel de surface obtenue par SKPFM de la même zone d'un échantillon d'alliage d'aluminium 2024 : a) après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1M et après un traitement thermique supplémentaire de 2h à 130°C (b) puis 200°C en c) et 410°C en d). Profils de ΔV après différents traitements thermiques le long des segments 1 (e) et 2 (f). Les segments 1 et 2 correspondent aux traits blancs sur les Figures a), b), c) et d).

Après 2h à 130 °C, une zone avec un plus faible potentiel de surface est toujours observée (Figure I.10 b). Néanmoins, la diminution du ΔV_{\max} , qui passe de 550 mV à 480mV pour le tracé 1 (Figure I.10 e) et de 550 mV à 380 mV pour le tracé 2 (Figure I.10 f), laisse sous-entendre qu'une partie de l'hydrogène piégé a désorbé. De plus, la largeur de la zone affectée par l'hydrogène (zone à plus faible potentiel) a également diminué. Compte tenu de la température du traitement thermique, l'hydrogène ayant désorbé correspondrait à de l'hydrogène présent dans les sites T1, c'est-à-dire de l'hydrogène réversible.

La persistance d'une différence de potentiel dans cette zone après traitement à 130 °C suggère qu'une partie de l'hydrogène inséré au sein du matériau pendant les processus de corrosion est toujours présente au niveau de sites de piégeage forts.

Suite à un traitement thermique additionnel de 2h à 200 °C puis de 2h à 410 °C, la valeur de ΔV_{\max} diminue : de 310 mV à 200 °C puis 150 mV à 410 °C pour le tracé 1 et de 250 mV à 200 °C puis 235 mV à 410 °C pour le tracé 2. A ces températures plus élevées, l'hydrogène piégé en T2 et T3 est supposé avoir désorbé (Figure I.7). La chute de ΔV_{\max} observée entre la valeur mesurée à 130°C et 210°C est associée à l'hydrogène piégé en T2 et celle entre 210°C et 410 °C au reste de l'hydrogène piégé en T2 et une partie de celui piégé en T3 (Figure I.7).

L'hydrogène piégé en T2 est associé à l'hydrogène présent aux interfaces semi-cohérentes entre les phases durcissantes et la matrice et/ou aux interfaces incohérentes entre les dispersoïdes et la matrice. L'alliage étant à l'état T351, il s'agit certainement ici du second type d'interfaces. Le site T3 est quant à lui associé à l'hydrogène piégé au niveau des dislocations (Kamoutsi, et al., 2006) (Kamoutsi, et al., 2014). Une forte quantité de dislocations étant attendue au niveau des défauts de corrosion (Luo, et al., 2012), l'évolution du potentiel de surface mesurée en SKPFM associée à la désorption de l'hydrogène présent au site T3 n'est pas surprenante.

Notons aussi qu'après les différents traitements thermiques réalisés, un ΔV non nul est toujours observé. Comme expliqué précédemment, les traitements thermiques réalisés ne permettent pas de désorber l'hydrogène piégé aux sites T4, c'est-à-dire l'hydrogène piégé au niveau des précipités S (Al_2CuMg). Par ailleurs, cette différence de potentiel résiduelle pourrait également être due à des produits de corrosion tel que l'alumine, l'hydroxyde d'aluminium ou à un enrichissement en cuivre menant à la formation d'une couche enrichie en cuivre à l'interface défaut de corrosion/matrice comme cela a été montré dans le chapitre 2 en accord avec la littérature (Buchheit, et al., 1997)(Guillaumin, et al., 1998)(de Bonfils-Lahovary, et al., 2017).

Enfin, il est intéressant de remarquer les différences entre les profils 1 et 2 d'une part ainsi que les écarts concernant leurs évolutions au cours des différents traitements thermiques d'autre part. Celles-ci suggèrent une différence de teneur en hydrogène le long du défaut de corrosion ainsi qu'une hétérogénéité dans le défaut de corrosion lui-même concernant la densité de dislocations ou la présence d'intermétalliques.

Ainsi, les résultats obtenus montrent clairement que de l'hydrogène est piégé au niveau des défauts de corrosion intergranulaire, cet élément occupant différents sites de piégeage. Par ailleurs, après les traitements thermiques réalisés à 200°C puis 410°C, la zone présentant un potentiel de corrosion plus faible (caractérisant la zone affectée par l'hydrogène) semble devenir plus large tout en restant moins étendue que dans la cas où il n'y a pas eu de traitement de désorption (Figures I.10 e et f). En effet, on observe une diminution des « pics » sur les profils tracés comme cela a déjà été expliqué précédemment mais également un étalement de ceux-ci pour ces deux températures,

étalement ne dépassant tout de même pas les limites du signal obtenu sans traitement thermique. Cet « élargissement » du pic suggère la diffusion et la redistribution de l'hydrogène au sein du matériau suite aux traitements thermiques. Au lieu de désorber complètement, une partie de l'hydrogène piégé pourrait ainsi diffuser de part et d'autre du défaut de corrosion pour être ensuite piégé sur des sites adjacents plus forts.

Pour conclure, les analyses en SKPFM ainsi réalisées ont permis de démontrer que cette technique est tout à fait intéressante pour détecter localement l'hydrogène à la fois sur des matériaux modèles (pré-chargés en hydrogène) mais également et surtout à l'échelle des défauts de corrosion eux-mêmes. De plus, les résultats obtenus suggèrent que la présence d'hydrogène va générer une réactivité différente au sein du matériau caractérisé ici par un potentiel de surface différent. Cette différence de potentiel de surface peut être reliée à une différence de potentiel de corrosion comme illustré dans le chapitre 3 (Figure II.3) où les matériaux modèles chargés en hydrogène présentaient un potentiel de corrosion plus faible dans le milieu d'étude que des échantillons non chargés. A l'échelle du défaut de corrosion, cette différence de potentiel de surface reliée à la présence d'hydrogène suggère la possibilité d'occurrence de couplage galvanique entre la partie adjacente au défaut de corrosion (partie riche en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle) et la matrice avoisinante non affectée par l'hydrogène. En ce sens, les résultats obtenus ici confirment les hypothèses proposées dans le chapitre 3 pour interpréter les résultats obtenus par application du protocole TpC. De plus, cet enrichissement en hydrogène, localisé au niveau des défauts de corrosion est indiscutablement mis en évidence par SKPFM et pose la question de la sensibilisation à la corrosion de nouvelles interfaces au fur et à mesure de l'exposition au milieu agressif. En effet, comme cela a été noté précédemment, la Figure I.9 illustre bien le fait que les joints de grains qui percolent avec le joint de grains corrodé sont enrichis en hydrogène. Se pose alors la question de la nature des interfaces sollicitées lors des phénomènes de corrosion intergranulaire et plus précisément de l'impact de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion de celles-ci. Ce point sera abordé en détail dans la partie suivante, par le biais d'une étude EBSD.

Avant cela, il nous a semblé intéressant de développer une méthode locale permettant de quantifier l'influence de l'hydrogène sur le comportement électrochimique de l'alliage 2024. Dans ce but, des mesures électrochimiques locales ont été réalisées en utilisant un microscope électrochimique à balayage.

1.2. Microscopie Electrochimique à Balayage : SECM

La microscopie électrochimique à balayage est une technique émergente pour ce qui concerne la détection locale de l'hydrogène. Celle-ci a notamment été utilisée dans le cadre d'une étude réalisée sur des aciers (Schaller, et al., 2015). Dans cette étude, Schaller et ses collaborateurs ont mesuré la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de la sonde lors de son passage à la surface de régions chargées et non chargées en hydrogène. Une diminution du courant de réduction a été observée au niveau des zones chargées en hydrogène. La sonde utilisée était de 10 μm et la résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Afin d'améliorer la résolution de la mesure, une autre technique a été développée dans des études portant sur les phénomènes de corrosion associés à divers alliages tels que les alliages à mémoire de forme NiTi (Schulte, et al., 2004) (Katemann, et al., 2003) : il s'agit de la microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif ou AC-SECM. Pour cette technique, l'utilisation d'un médiateur redox n'est pas nécessaire tout comme la polarisation de la surface ce qui permet d'étudier plus librement le comportement en corrosion des matériaux. La valeur du courant mesuré ne dépend ainsi que de la distance sonde – échantillon, de la force ionique de l'électrolyte ainsi que de la conductivité de la surface de l'échantillon (Eckhard, et al., 2008). Cette technique permet donc d'obtenir des informations sur les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface échantillon/électrolyte.

Les travaux présentés ci-après sont innovants car il s'agit de la première fois où la technique d'AC-SECM a été utilisée afin de détecter à l'échelle micrométrique la présence d'hydrogène au sein de l'alliage d'aluminium 2024 chargé en hydrogène. Le mode contact intermittent (IC) a été utilisé afin de decorréler l'effet de la topographie de surface de celui de l'hydrogène sur le courant de sortie mesuré par la sonde AC-SECM (Mac Kelvey, et al., 2010).

1.2.1 Procédure et conditions expérimentales

L'objectif de cette partie du travail est de quantifier l'influence de l'hydrogène sur le comportement électrochimique de l'alliage 2024 en utilisant la technique AC-SECM. Toutefois, compte-tenu du peu de données existant aujourd'hui pour ce qui concerne l'application de l'AC-SECM à l'étude de la fragilisation par l'hydrogène des matériaux métalliques, il a, dans un premier temps, été nécessaire de vérifier la pertinence de l'AC-SECM pour détecter localement la présence d'hydrogène dans l'alliage d'aluminium 2024. Dans cette partie du travail, tous les essais ont été réalisés sur des matériaux modèles, pré-chargés en hydrogène de façon à avoir une distribution homogène de l'hydrogène dans le matériau. La procédure de chargement est la même que celle utilisée pour la

préparation des échantillons analysés en SPKFM (paragraphe I.1.1) et détaillée dans le chapitre 3 (paragraphe I.2).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un AC-SECM M 470 de la marque Biologic en mode contact intermittent comme précisé précédemment. Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte de faible conductivité (1mM Na₂SO₄). La fréquence de perturbation appliquée à la sonde en mode alternatif a été fixée à une valeur comprise entre 5 et 8 kHz. L'amplitude de perturbation était de ± 100 mV afin d'optimiser le ratio signal sur bruit. Aucun courant continu n'a été appliqué à la sonde : celle-ci a été laissée au potentiel de corrosion E_{corr} . Une microélectrode de platine de 10 μm de diamètre enrobée dans du verre a été utilisée comme sonde avec un rayon adimensionnel environ égal à 10 selon le fournisseur (Biologic). La résolution spatiale de la mesure est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. La distance entre la sonde et la surface de l'échantillon est de l'ordre de 4 μm . Avant les chargements en hydrogène, les échantillons ont été polis à la pâte diamantée comme indiqué dans le chapitre 3 de telle sorte que la rugosité de surface de l'échantillon, qui est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, n'affecte pas les mesures AC-SECM. Afin d'éviter d'éventuels artéfacts de mesure, après chargement en hydrogène, le silicone est retiré des échantillons et toutes les faces, excepté celles (TC-L) où sont effectuées les mesures en AC-SECM, sont recouvertes de vernis. Les mesures AC-SECM sont réalisées immédiatement après la fin du chargement en hydrogène des échantillons.

1.2.2 Résultats : influence de l'hydrogène sur la réactivité électrochimique locale

Dans un premier temps, l'étude a consisté à réaliser des cartographies de courant sur les échantillons chargés en hydrogène : la zone analysée s'étendait de la face chargée en hydrogène au cœur du matériau. L'objectif était ici de vérifier si l'on obtenait des gradients de courant analogues aux gradients de potentiel de surface mesurés en SKPFM sur des échantillons similaires de façon à valider l'utilisation de l'AC-SECM pour détecter l'hydrogène. Ainsi, la Figure I.12 représente l'évolution de l'amplitude du courant alternatif mesurée en AC-SECM lors du balayage de la zone décrite ci-dessus sur des échantillons chargés en hydrogène pendant 48h.

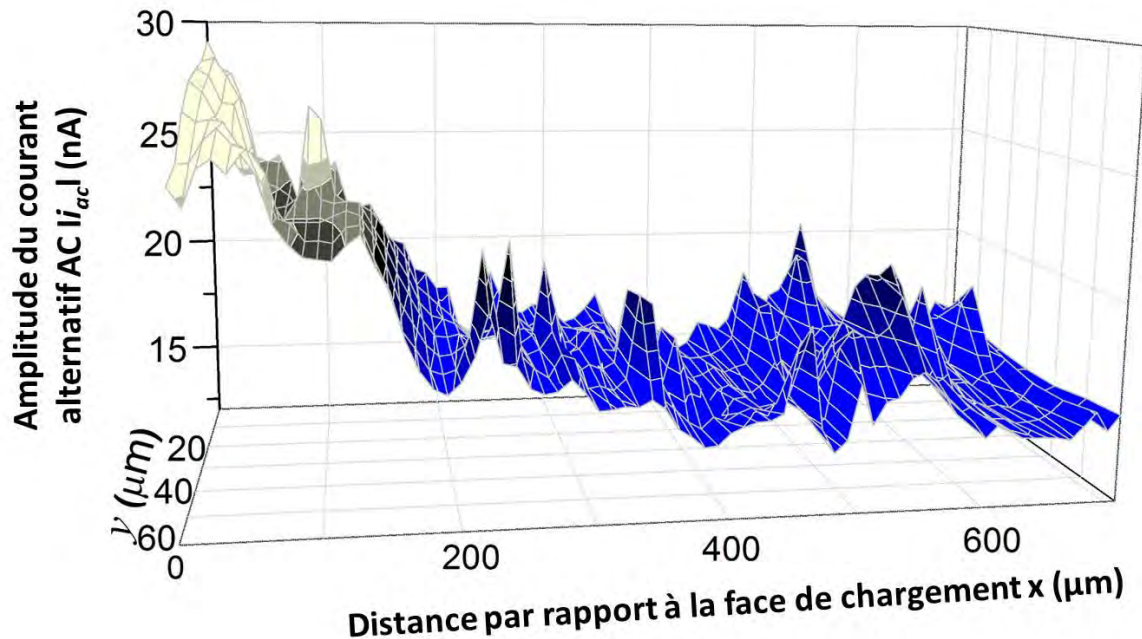


Figure I.12 : Scan 2D de l'amplitude du courant alternatif (AC) mesuré pour un échantillon d'aluminium 2024 chargé en hydrogène pendant 48h. Les mesures AC-SECM ont été réalisées en milieu Na_2SO_4 1mM avec un potentiel appliqué à la sonde de $E_{\text{corr}} \pm 100\text{mV}$ et une fréquence de perturbation de 8 kHz appliquée à la sonde.

Les résultats montrent que, au voisinage de la face de chargement en hydrogène ($x=0$), l'amplitude du courant alternatif mesurée ($|i_{ac}|$) est approximativement égale à 28 nA. Plus la distance par rapport à la face de chargement (x) augmente, plus cette valeur diminue jusqu'à se stabiliser à une valeur d'environ 15 nA à une distance comprise entre 300 et 400 μm de la face de chargement ($x \sim 300\text{-}400\mu\text{m}$). Les résultats obtenus suggèrent que le gradient de courant mesuré pourrait être attribué au gradient de teneur en hydrogène dans l'alliage.

Pour plus de lisibilité et afin de confirmer que l'évolution du courant local est réellement liée à la présence d'hydrogène, le courant normalisé $|i_{\text{norm}}|$ (profil moyen selon la direction y) a été tracé pour des échantillons non chargés et chargés pendant 48h (Figure I.13). Pour la normalisation, l'amplitude du courant alternatif mesuré à la sonde $|i_{ac}|$ est divisée par l'amplitude du courant mesuré loin de la face de chargement $|i_{\infty}|$. De plus, les résultats obtenus en AC-SECM sont comparés à ceux obtenus sur un échantillon similaire en SKPFM.

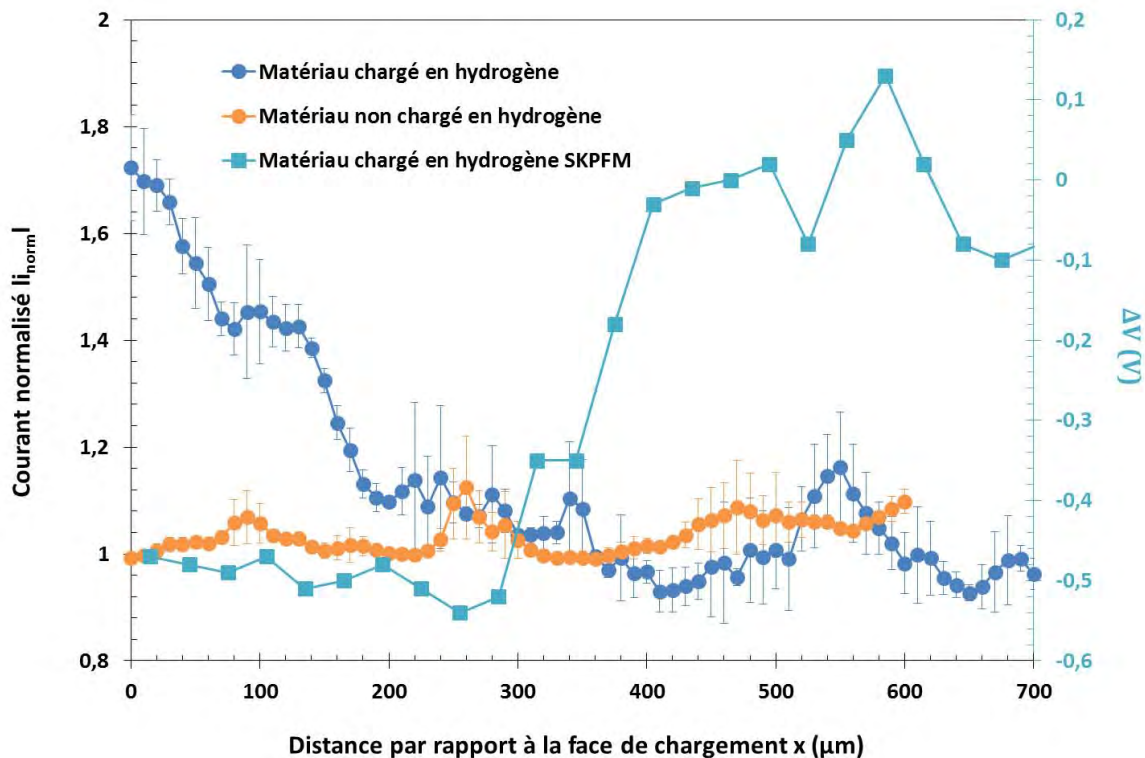


Figure I.13 : Evolution de l'amplitude du courant alternatif normalisé moyenné selon y en fonction de la distance à la face de chargement (x) pour des matériaux non chargés et chargés pendant 48h en hydrogène. Pour comparaison, les valeurs obtenues en SKPFM (évolution de la différence de potentiel de surface ΔV) pour des matériaux chargés pendant 48h sont également représentées.

On peut ainsi remarquer que, pour des échantillons non chargés en hydrogène, $|i_{norm}|$ reste constant sur une distance analysée de 700 μm . En revanche, pour les échantillons chargés en hydrogène, une diminution du courant est observée depuis la face chargée jusqu'au cœur du matériau. En effet, la valeur maximale du courant mesuré est atteinte sur la zone la plus proche de la face de chargement ; elle est environ 1,8 fois supérieure à celle mesurée plus en profondeur au sein du matériau. Le courant décroît ensuite progressivement au fur et à mesure que la distance à la face de chargement (x) augmente suggérant ainsi, comme dit précédemment, que ce gradient de courant peut être relié au gradient d'hydrogène au sein du matériau.

De plus, on peut remarquer que le courant se stabilise à une valeur très faible à environ 300-400 μm de profondeur ; ainsi, le gradient de courant est observé sur une profondeur du même ordre de grandeur que le gradient de différence de potentiel de surface pour les analyses SKPFM. Cette similitude de comportement confirme que l'hydrogène peut être également détecté à une échelle micrométrique par analyse AC-SECM. En SKPFM, la présence d'hydrogène est caractérisée par une baisse du potentiel de surface tandis que cela se traduit en AC-SECM par l'augmentation de l'amplitude du courant alternatif. Cela laisse donc entendre que la présence d'hydrogène induit un changement de réactivité

locale du matériau, et plus précisément augmente la réactivité du matériau dans le milieu d'étude.

Afin de mieux comprendre le rôle de l'hydrogène sur le changement de réactivité électrochimique locale mesurée par AC-SECM, des scans en fréquence ont été réalisés pour des fréquences variant de 100 kHz à 500 kHz. Les scans ont été réalisés sur des zones contenant de l'hydrogène (échantillon chargé pendant 15h) et sur des zones non chargées. Les mesures ont été répétées plusieurs fois et à différents endroits dans chacune des deux zones. Une réponse type de chacune de ces deux zones est représentée sur la Figure I.14. Les diagrammes d'impédance ont été « fittés » avec le circuit électrique équivalent représenté sur la Figure I.14 L représente une inductance modélisant l'effet du potentiostat à haute fréquence. Le reste du circuit équivalent est similaire au circuit équivalent utilisé par Schumann et ses collaborateurs dans leurs travaux (Bandarenka, et al., 2014) (Kuznetsov, et al., 2014). $C'_{dl,probe}$ représente la capacité de double couche de l'interface sonde – électrolyte. Celle-ci est mise en parallèle avec R_{ad} (résistance d'adsorption) et $C_{ad,probe}$ (capacité d'adsorption) illustrant la possible adsorption à la surface de la sonde des ions SO_4^{2-} (Bandarenka, et al., 2014). Dans le circuit électrique équivalent, la partie associée à l'interface échantillon/électrolyte est représentée par un condensateur double couche $C_{dl,sample}$ en parallèle avec une résistance effective $R_{eff,sample}$. Cette dernière résistance est une combinaison de la résistance de l'électrolyte ($R_{electrolyte}$) et de la résistance locale au transfert de charge de l'échantillon ($R_{ct,sample}$), qui sont connectées en parallèle et dont les contributions ne peuvent pas être distinguées (Bandarenka, et al., 2014).

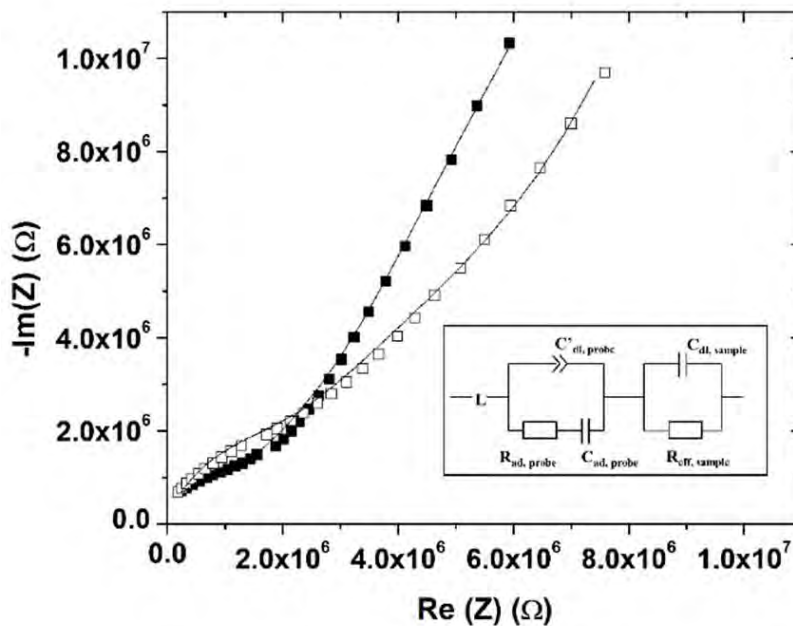


Figure I.14 : Spectre d'impédance locale type obtenu sur une région ne contenant pas d'hydrogène (carrés blancs) et sur une région contenant de l'hydrogène (carrés noirs) (échantillon chargé pendant 15h).

Les résultats mettent clairement en évidence une différence de comportement entre les deux régions (zone contenant de l'hydrogène et zone sans hydrogène). L'analyse des diagrammes d'impédance réalisée sur la base du circuit électrique équivalent précédemment décrit indique que $C_{dl, sample}$ passe de 4,4 pF pour une zone contenant de l'hydrogène à 6,1 pF pour une zone n'en contenant pas. Ces valeurs de la capacité relativement faibles indiquent que la réponse de l'échantillon mesurée en AC-SECM, avec la fréquence utilisée, dépend majoritairement de la résistance effective de l'échantillon $R_{eff, sample}$. Or, la valeur de $R_{eff, sample}$ varie de 0,93 M Ω pour une zone chargée en hydrogène à 1,34 M Ω pour une zone sans hydrogène : on a donc une résistance effective 1,5 fois plus petite pour une zone contenant de l'hydrogène par rapport à une zone sans hydrogène. Ces valeurs sont en adéquation avec l'augmentation (d'environ 1,8 fois) du courant normalisé $|i_{norm}|$ observée dans une zone contenant de l'hydrogène. La différence entre les rapports mesurés, 1,5 pour les résistances effectives et 1,8 pour les valeurs de courant, peut être expliquée par une différence dans la durée de chargement pour les échantillons observés (respectivement 15h sur ces dernières mesures et 48h pour les cartographies de courant).

La diminution de la valeur de la résistance effective $R_{eff, sample}$ peut être expliquée par une diminution de la résistance au transfert de charge due à la présence d'hydrogène et/ou par une diminution de la résistance de l'électrolyte $R_{electrolyte}$ en relation avec une augmentation des produits de corrosion au sein de la solution proche de la zone chargée en hydrogène. Dans tous les cas, cela traduit une augmentation de la réactivité en milieu sulfate de l'alliage 2024 quand il est chargé en hydrogène. En bref, les différentes mesures réalisées en AC-SECM sur des zones contenant et ne contenant pas d'hydrogène ont permis de mettre en évidence une augmentation de la vitesse de corrosion en présence d'hydrogène qui se traduit par une augmentation du courant normalisé $|i_{norm}|$ et une diminution de la résistance effective de l'échantillon $R_{eff, sample}$.

La technique AC-SECM permettant ainsi de détecter l'hydrogène dans l'alliage d'aluminium 2024, des études de désorption, basées sur le même protocole expérimental que celui suivi dans le cadre de l'étude SKPFM, ont été menées afin de voir s'il était également possible de différencier les différents sites de piégeage de l'hydrogène grâce à cette technique.

Des échantillons ont donc été chargés en hydrogène pendant 15h puis chauffés pendant 2h à 130°C avant que ne soient réalisées les analyses AC-SECM. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I.15 et comparés à ceux obtenus pour des échantillons chargés pendant 15h sans post traitement (pas d'étape de désorption).

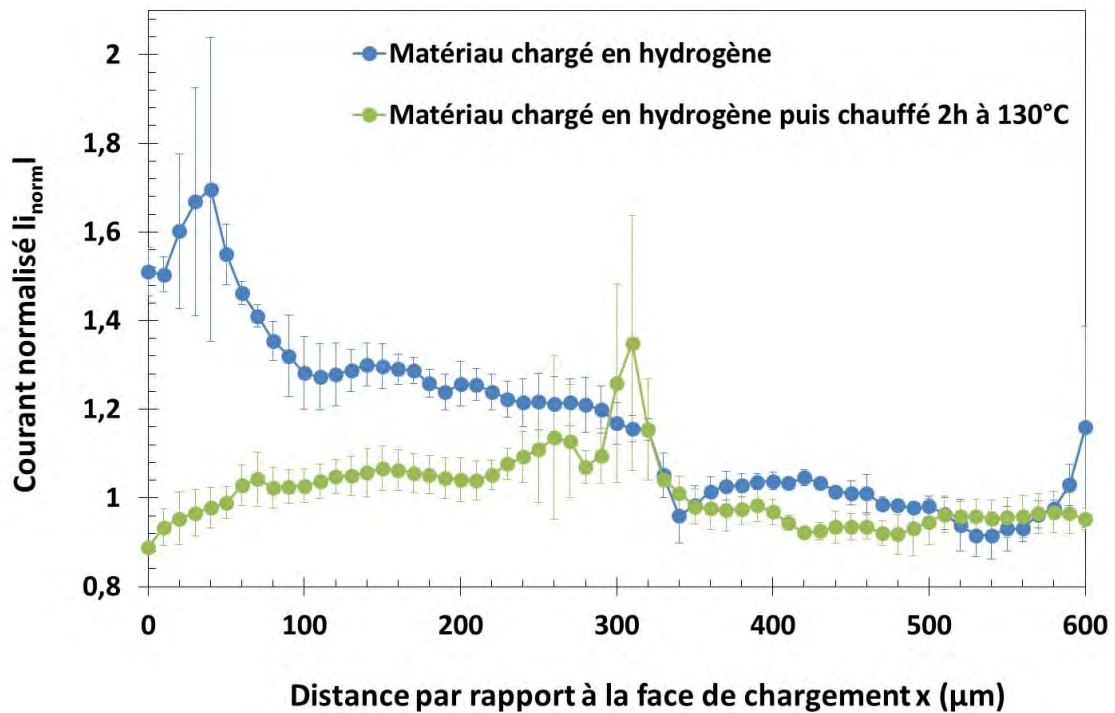


Figure I.15 : Evolution du courant normalisé $|i_{norm}|$ en fonction de la distance à la face de chargement (x) d'échantillons chargés pendant 15 h en hydrogène juste après chargement et après avoir été chauffés à 130°C pendant 2h.

Pour l'échantillon analysé juste après chargement, on retrouve le gradient observé sur la Figure I.13 avec une valeur du courant de normalisation $|i_{norm}|$ maximale au plus près de la face de chargement ($x \sim 0$). Toutefois, par rapport à ce qui a été observé sur la Figure I.13, le gradient s'étend sur une zone légèrement moins grande ($\sim 300 \mu\text{m}$ au lieu de 300-400 μm) et la valeur du courant de normalisation maximale ne représente que 1,5 fois la valeur du courant mesurée dans une zone sans hydrogène au lieu de 1,8 fois. Ces différences peuvent s'expliquer par une durée de chargement plus courte, 15h au lieu de 48h. On notera d'ailleurs que l'on trouve ici un rapport de courant de 1,5 entre zones chargée et non chargée : ce rapport peut être mis en relation avec le rapport calculé précédemment pour les résistances effectives des zones non chargée et chargée en hydrogène pendant 15h.

Si l'on analyse maintenant les résultats obtenus pour les échantillons après 2h de post traitement à 130°C, le gradient de courant observé précédemment disparaît ce qui est en parfaite adéquation avec un phénomène de désorption de l'hydrogène lors du traitement thermique. De plus, compte-tenu de la valeur de la température de désorption, en l'occurrence 130°C, et compte-tenu du fait que le gradient de courant disparaît complètement après traitement thermique, on peut supposer que l'hydrogène détecté par AC-SECM correspond à de l'hydrogène diffusible piégé aux sites de type T1, hydrogène majoritairement présent du fait de la procédure de chargement. Ces résultats sont en

parfaite adéquation avec les résultats SKPFM décrits précédemment. Il serait maintenant intéressant de déterminer si la technique AC-SECM pourrait être appliquée sur des défauts de corrosion réels afin, dans un premier temps, de mettre en avant la différence de réactivité électrochimique locale au sein du défaut de corrosion lui-même du fait de la présence d'hydrogène, et, dans un second temps, d'identifier les différents sites de piégeage de l'hydrogène présents au sein du matériau et d'étudier leur rôle sur la réactivité des échantillons. Cette étude n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse par manque de temps.

Il n'en reste pas moins que le développement de techniques d'analyse locales telles que SKPFM et AC-SECM nous a permis, non seulement, de mettre au point des moyens de détection de l'hydrogène, mais également et surtout de souligner la présence importante d'hydrogène au niveau du défaut de corrosion lui-même (SKPFM). Cet hydrogène est majoritairement situé sur des sites de piégeage faibles mais également présent sur des sites de piégeage forts. De plus, il a été clairement montré par analyse AC-SECM que la présence de cet hydrogène va générer une différence de réactivité électrochimique locale entre les parties contenant ou non de l'hydrogène, les zones riches en hydrogène étant des zones présentant une réactivité locale plus forte (environ 1.5-1.8 fois plus importante). L'augmentation de la réactivité électrochimique de l'alliage 2024 en relation avec la présence d'hydrogène pose alors la question de la nature exacte des interfaces sollicitées lors des mécanismes de corrosion selon les quantités d'hydrogène introduites dans le matériau au cours des processus de corrosion.

II. Identification des interfaces sollicitées lors des mécanismes de corrosion – Influence de l'hydrogène

La présence d'hydrogène au voisinage des défauts de corrosion intergranulaire, dans un premier temps suspectée (chapitre 3) puis clairement mise en évidence dans le paragraphe précédent, amène des questionnements quant à l'influence de cet élément sur la sensibilisation à la corrosion des différentes interfaces lors d'une exposition de l'alliage 2024 à un milieu agressif.

En effet, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, la présence d'hydrogène au niveau local va augmenter la sensibilité à la corrosion de la zone riche en hydrogène. Les phénomènes de corrosion intergranulaire se produisant aux interfaces entre deux « grains », il paraît donc indispensable de caractériser dans un premier temps la nature précise des interfaces rentrant en jeu dans ces mécanismes de corrosion (joints de grains, sous joints de grains). Dans un deuxième temps, il s'agira d'analyser l'influence de la présence d'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion de ces interfaces.

Mais avant de réaliser cette étude, un défaut de corrosion généré sur un échantillon pré-chargé en hydrogène a été caractérisé au MET de façon à révéler d'éventuelles différences de morphologie par rapport à un défaut généré sur un matériau non chargé en hydrogène. De telles différences pourraient effectivement suggérer des évolutions dans les mécanismes de base de la corrosion intergranulaire.

II.1. Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire sur matériau pré-chargé en hydrogène

Dans le chapitre 3, nous avons déjà souligné que la présence d'hydrogène au sein du matériau se traduisait par une augmentation du nombre de défauts de corrosion intergranulaire ainsi que par une augmentation de la ramification de ceux-ci (paragraphe II, Figure II.4).

De façon à compléter ces analyses, une lame mince a été prélevée par FIB pour observation au MET d'un défaut de corrosion généré sur un échantillon chargé cathodiquement en hydrogène (Figure II.1).

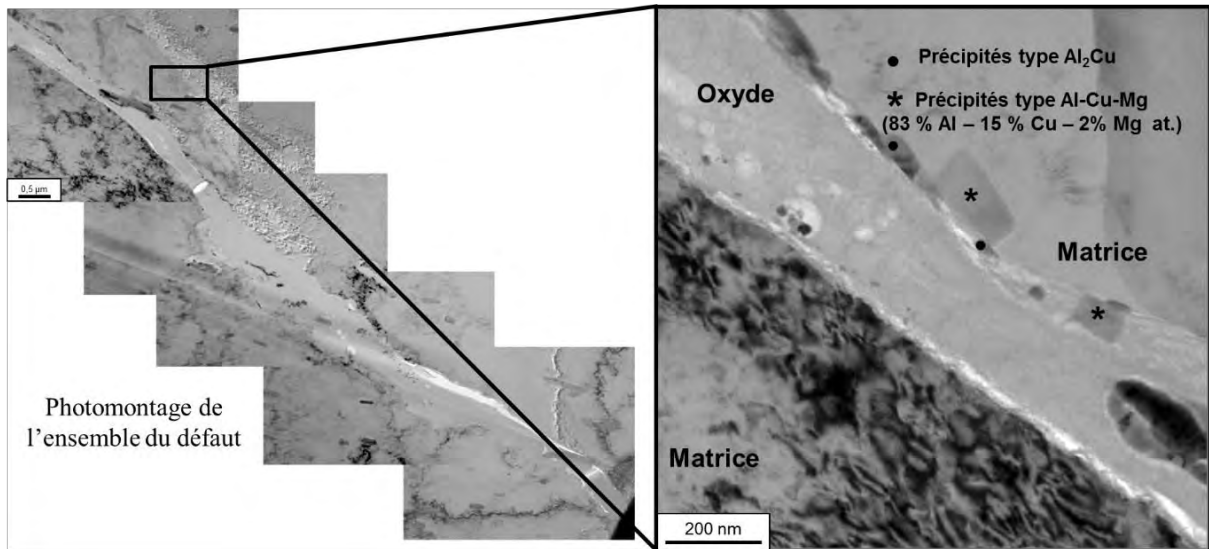


Figure II.1 : Photomontage en champ clair d’images MET montrant un défaut de corrosion intergranulaire dans l’alliage d’aluminium 2024 T351 après 24h d’immersion continue en milieu NaCl 5mM à température ambiante. L’échantillon avait été préalablement chargé en hydrogène pendant 40h.

Le défaut observé mesure approximativement 700 nm de largeur et 12 μm de longueur. Il est bordé sur toute la longueur de précipités de type Al_2Cu et Al-Cu-Mg comme l’illustre la Figure II.1. Comme observé précédemment pour des défauts générés sur des échantillons non chargés en hydrogène, ces précipités sont partiellement dissous en relation avec les mécanismes classiquement décrits dans la littérature pour expliquer la corrosion intergranulaire.

De plus, une fine couche de contraste différent est également observée à l’interface défaut de corrosion/matrice (Figure II.2).

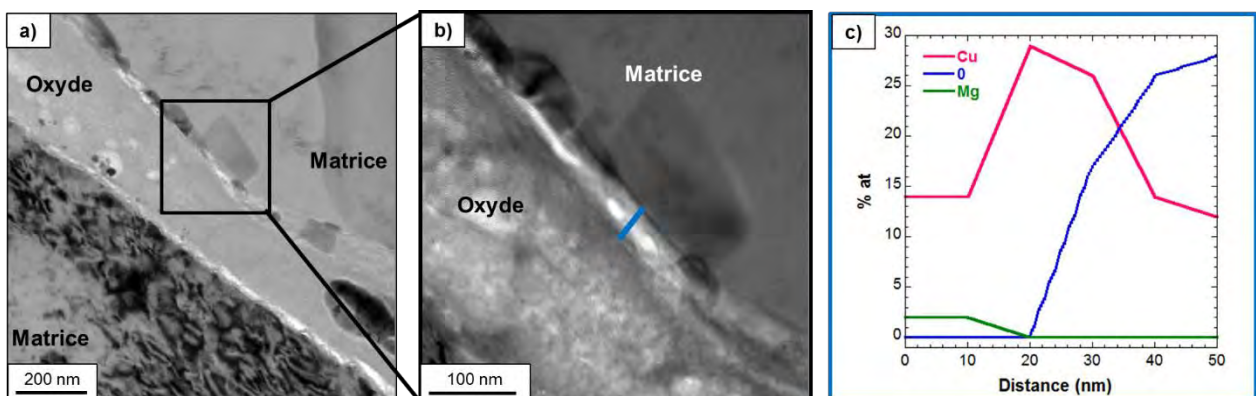


Figure II.2 : a) et b) Image MET avec c) le profil ligne EDX réalisé à l’interface matrice (contenant un précipité) / défaut de corrosion intergranulaire

Le profil ligne EDX réalisé permet de montrer qu'il s'agit d'une couche enrichie en cuivre d'environ 10 nm d'épaisseur. Par ailleurs, lors de cette étude, une ramification du défaut de corrosion a pu être observée en accord avec les observations en microscopie optique (Figure II.3).

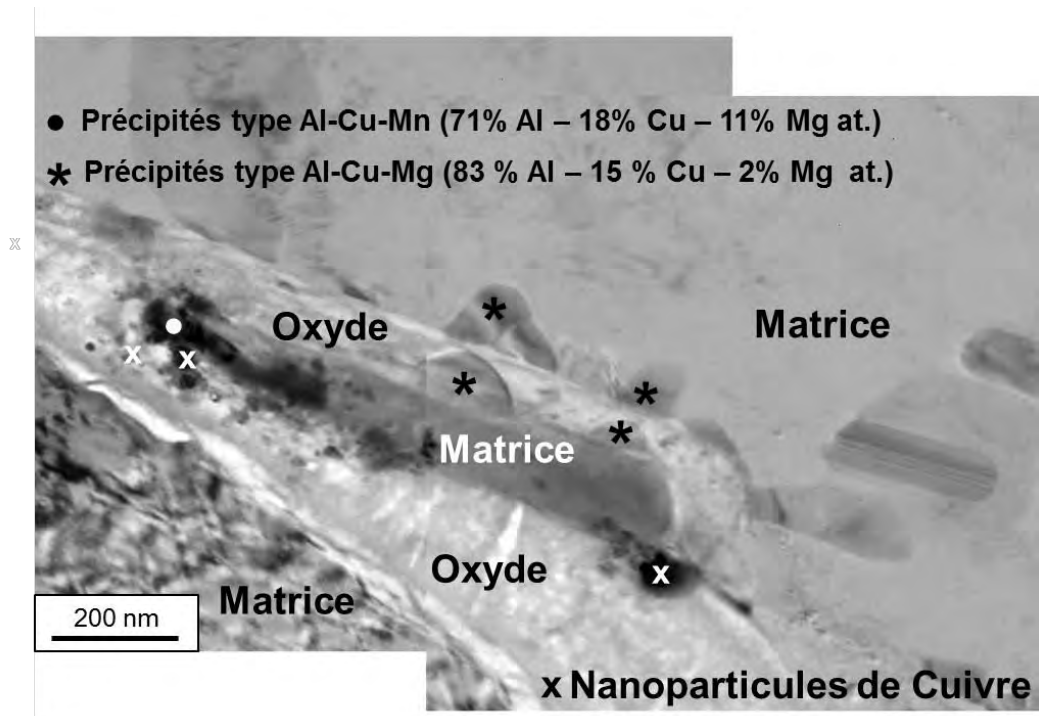


Figure II.3 : Photomontage d'images MET montrant une ramification d'un défaut de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 5mM à température ambiante. L'échantillon avait été préalablement chargé en hydrogène pendant 40h.

On pourra remarquer que la présence d'une précipitation continue le long des ramifications aide à les délimiter. Des analyses EDX révèlent que ces précipités sont de types Al-Cu-Mn et Al-Cu-Mg et que, comme précédemment, ils sont partiellement dissous. La présence d'un film riche en cuivre à l'interface défaut de corrosion/matrice n'a pas pu être observée à ce niveau-là. Néanmoins, la présence de nanoparticules de cuivre à l'interface matrice/précipités/oxyde a été relevée. La présence de ces nanoparticules peut correspondre aux premières étapes de la formation de la couche enrichie en cuivre comme l'ont expliqué Thompson et ses collaborateurs dans le cadre d'une étude sur l'anodisation de matériaux modèles (binaires Al-Cu) (Garcia-Vergara, et al., 2003).

Ainsi, les résultats obtenus suggèrent que l'hydrogène n'influe pas sur les mécanismes élémentaires de corrosion intergranulaire ; en revanche, il est probable que cet élément modifie les cinétiques de corrosion en augmentant la sensibilité à la corrosion des différentes interfaces présentes au cœur du matériau. Cela expliquerait l'augmentation de la densité de défauts de corrosion en présence d'hydrogène et la forte ramification observée.

II.2. Influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion des interfaces (joints de grains / sous-joints de grains)

Différents travaux décrits dans la littérature ont montré que l'orientation des grains avait une incidence sur la sensibilité à la corrosion des matériaux y compris l'aluminium (Gertsman, et al., 2001) (Kim, et al., 2001) (Randle, 2001) (Guérin, et al., 2016). Les joints de grains de forte énergie, c'est-à-dire ceux établissant la frontière entre deux grains avec un grand angle de désorientation θ l'un par rapport à l'autre, sont plus sensibles à la corrosion dans certains métaux. Cette forte réactivité des interfaces caractérisées par un niveau de désorientation important est souvent associée au fait que ces interfaces servent de sites de précipitation préférentielle. Davenport et ses collaborateurs ont par exemple montré, dans l'alliage d'aluminium 5182, que les joints de grains dont la désorientation était inférieure à 20° étaient plus résistants à la corrosion intergranulaire (Davenport, et al., 2006), ceci étant dû à l'absence de précipitation de phase β au niveau de ces joints de grains. Dans une autre étude réalisée sur l'alliage d'aluminium 2050, Guérin et ses collaborateurs ont montré que, malgré une forte proportion de sous-joints de grains ($\theta < 10^\circ$), la majorité des interfaces corrodées étaient des joints de grains (Guérin, et al., 2016).

Ainsi, nous allons nous intéresser ici à la réactivité des différentes interfaces présentes dans l'alliage 2024 et à l'influence de l'hydrogène sur cette sensibilité à la corrosion des interfaces. Cela demande, dans un premier temps, d'étudier la nature des interfaces présentes dans l'alliage ce qui a été réalisé à l'aide d'analyses EBSD sur le matériau sain. Les cartographies EBSD ont été réalisées au centre de microcaractérisation Raimond Castaing avec l'aide de Mme Claudie Josse.

II.2.1 Microstructure du matériau sain

Les échantillons prévus pour les analyses EBSD ont subi une préparation de surface particulière. Il s'agit de cubes de 1 cm^3 qui ont été enrobés dans une résine conductrice puis polis de manière automatique suivant le protocole décrit dans le tableau II.1. A partir de l'étape 3, les échantillons ont été mis dans un bac à ultrasons dans de l'eau distillée pendant environ 30s - 1min entre chaque étape. Après les 9 étapes de polissage, les échantillons ont été mis dans un bac à ultrasons dans de l'eau savonneuse pendant 1 minute puis dans de l'eau distillée pendant également 1 minute avant d'être séchés à l'air sec.

Etape	Type de support	Lubrifiant	Vitesse de rotation	Force	Durée
1	Papier SiC grade 1200	Eau	150 tr/min	10 N	10 min
2	Papier SiC grade 2400	Eau	150 tr/min	10 N	5 min
3	Papier SiC grade 4000	Eau	150 tr/min	10 N	5 min
4	Drap MD-Dac et pâte diamantée 3 μ m	Eau distillée	150 tr/min	10 N	12 min
5	Drap MD-Mol et pâte diamantée 1 μ m	Eau distillée	150 tr/min	10 N	2 min
6	Drap Escil magnet ALD et pâte diamantée ¼ μ m	Eau distillée	150 tr/min	10 N	2 min
7	Drap MD-Chem et OPS	OPS	150 tr/min	10 N	7min30s
8	Drap MD-Nap et OPS	OPS	150 tr/min	10 N	1 min
9	Drap MD-Nap	Eau distillée	150 tr/min	10 N	30 s

Tableau II.1 : Protocole de préparation des échantillons d'alliage d'aluminium 2024 avant les analyses EBSD

Une fois les échantillons polis, une zone de 1,5 mm x 3 mm a été délimitée à l'aide d'indents de microdureté sur chaque échantillon. Cette zone constitue la zone d'étude au niveau de laquelle les cartographies EBSD ont été obtenues.

Pour chaque échantillon, 27 cartographies ont été réalisées pour couvrir toute la zone d'étude puis assemblées en mosaïque de champs à l'aide du logiciel CHANNEL 5 afin d'obtenir une seule et unique cartographie finale à analyser. Le pas d'acquisition choisi est de 1,5 μ m. Pour éviter les erreurs de mesure, seuls les grains dont l'aire est supérieure à 9 μ m² ont été comptabilisés. L'angle de désorientation critique θ choisi pour différencier

les joints de grains et les sous joints de grains est $\theta=10^\circ$. En effet, comme le décrit Louissette Priester dans son ouvrage « Les joints de grains : de la théorie à l'ingénierie » (Priester, 2006), un joint de grains peut être défini comme une interface entre deux cristaux de même structure cristallographique présentant un degré de désorientation plus ou moins marqué. Pour décrire et classer les joints de grains, plusieurs variables existent. La première variable utilisée est l'angle de rotation θ pour lequel on passe d'un cristal à l'autre. En général, les joints de grains de faible désorientation (LAGB) sont ceux pour lesquels $\theta < 15^\circ$. Les joints de grains de forte désorientation (HAGB) sont quant à eux ceux pour lesquels $\theta > 15^\circ$. Dans le cas de l'aluminium pur, la transition LAGB/HAGB se produit pour un angle θ compris entre $8,6^\circ$ et $14,4^\circ$ (transition basée sur une différence d'énergie de mobilité des joints de grains LAGB et HAGB) (Winning, et al., 2005).

Dans le cadre de cette étude, la zone analysée est d'environ $4,5 \text{ mm}^2$: elle compte plus de 1000 grains.

La distribution des interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024 étudié est présentée sur la Figure II.4

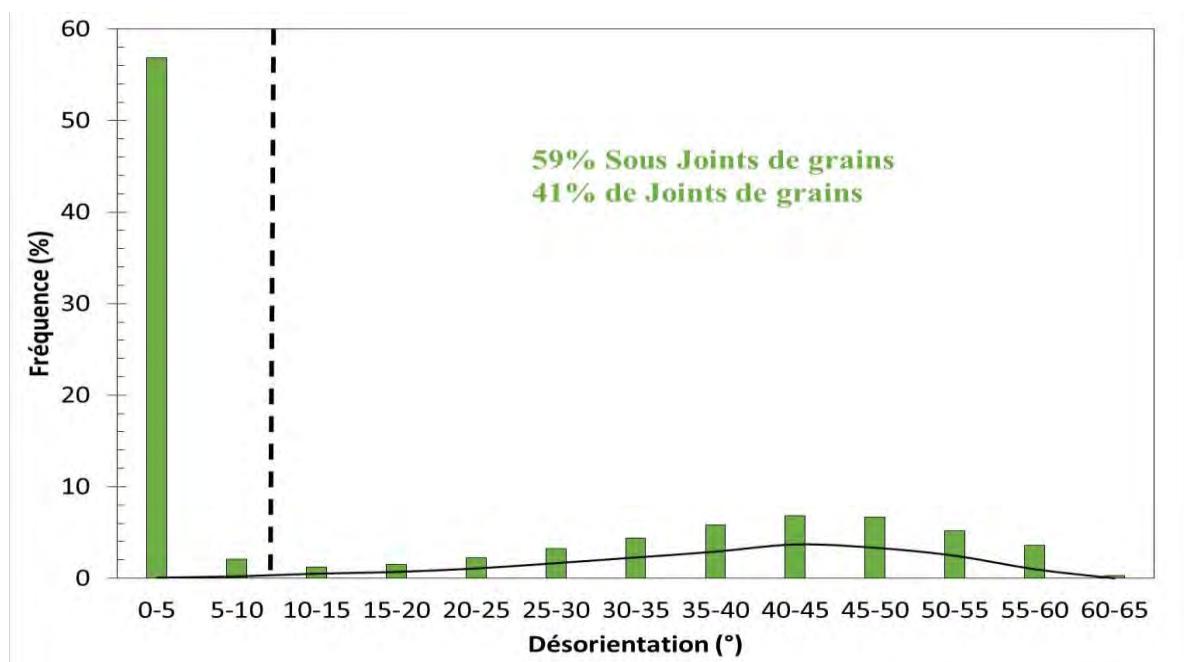


Figure II.4 : Répartition des différentes interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024 étudié. La courbe noire représente la distribution caractéristique de désorientation des frontières d'un ensemble de grains répartis de manière totalement aléatoire et possédant une symétrie cubique (Humphreys, et al., 2004).

Les résultats montrent que la majorité des interfaces présentes au sein du matériau étudié sont des sous-joints de grains (environ 59% des interfaces). De plus, si l'on compare la distribution obtenue avec les données de la littérature (Humphreys, et al., 2004), en particulier la distribution caractéristique de désorientation des frontières d'un ensemble

de grains répartis de manière totalement aléatoire et possédant une symétrie cubique (ligne noire Figure II.4), on remarque que, malgré une tendance similaire pour ce qui concerne la répartition de la distribution des joints de grains ($\theta > 10^\circ$), la distribution mesurée ne correspond pas à une répartition totalement aléatoire. Ceci montre l'impact des traitements de mise en forme subis lors de la fabrication de la tôle. D'ailleurs, la présence en forte proportion de sous-joints de grains pourrait laisser penser à des processus de restauration liés au laminage.

Pour compléter cette analyse, la taille des grains a été considérée. La Figure II.5 présente ainsi la répartition de l'aire des grains observés lors des analyses EBSD.

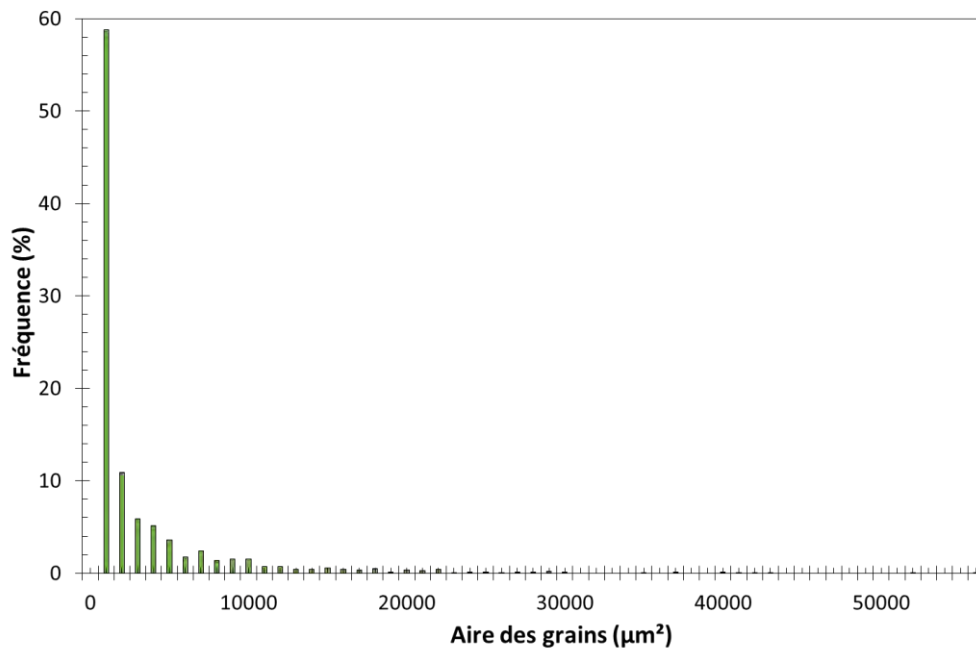


Figure II.5 : Répartition de l'aire des grains présents au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351 étudié

Les résultats montrent qu'environ 60% des grains ont une aire inférieure à $1000 \mu\text{m}^2$. On notera ici que l'étude de la microstructure conduite en microscopie optique et présentée dans le chapitre 2, avait permis de déterminer des dimensions moyennes des grains de $300 \mu\text{m}$ dans la direction TL et $100 \mu\text{m}$ dans la direction TC, ce qui représentait une aire moyenne pour un grain de $30\,000 \mu\text{m}^2$. Cette remarque montre tout l'intérêt des analyses EBSD pour décrire finement les microstructures. La présence de très petits grains suggèrent des phénomènes de recristallisation, qui comme précédemment pour les processus de restauration, peuvent être mis en relation avec le procédé de mise en forme du matériau.

Par ailleurs, pour analyser plus finement la nature des interfaces présentes dans l'alliage, nous avons également tracé la distribution en fréquence des joints de grains spéciaux présents au sein du matériau (Figure II.6). Ces derniers représentent environ 7% des

interfaces présentes au sein de l’échantillon, les joints de grains spéciaux majoritaires étant ceux de type $\Sigma 3$.

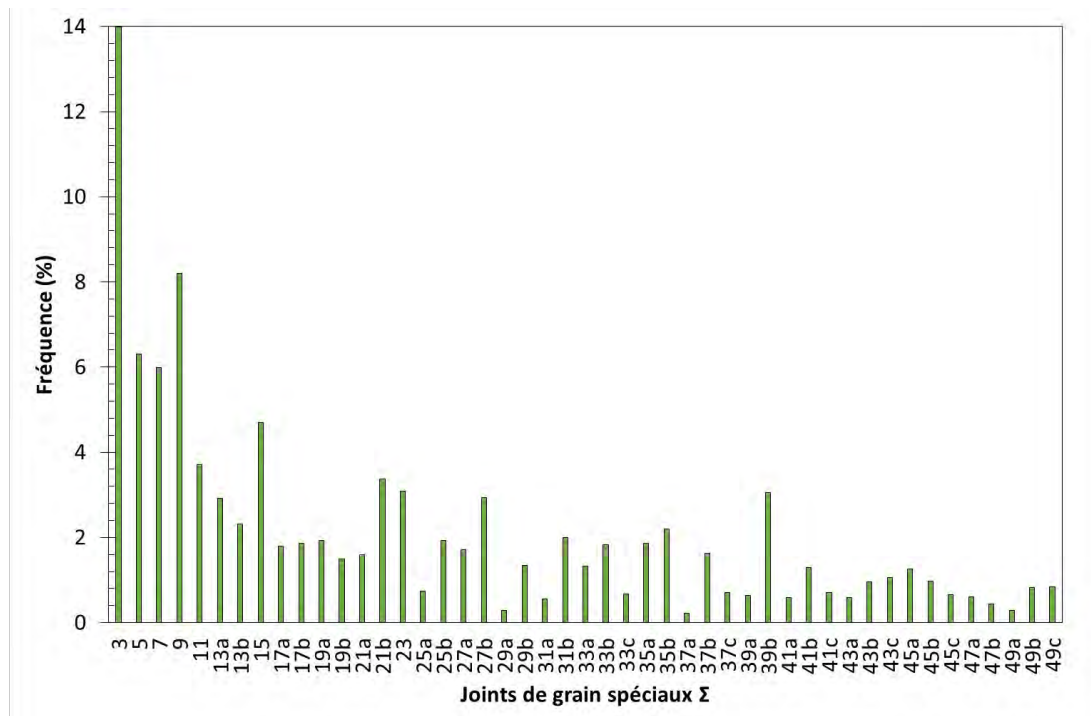


Figure II.6 : Répartition des joints de grains spéciaux présents au sein du matériau d’étude

II.2.2 Identification des interfaces corrodées

La nature des interfaces présentes au sein du matériau retenu pour l’étude ayant été identifiée, il s’agit maintenant d’étudier leur comportement lors d’une exposition en milieu agressif.

Dans ce but, après les analyses EBSD, les échantillons ont été extraits de la résine conductrice, protégés par un vernis sur toutes leurs faces sauf la face TC-TL puis exposés pendant 24h à température ambiante en milieu NaCl 5mM. Après exposition, ils ont été rincés à l’eau distillée, passé 1 min au bac à ultrasons puis séchés avant d’être analysés au MEB. Une cartographie de la zone analysée en EBSD a été réalisée en mode électrons rétrodiffusés afin de visualiser les zones corrodées en se basant sur la différence de composition chimique entre les zones corrodées et non corrodées (Figure II.7). Cette cartographie est ensuite superposée aux données EBSD ce qui permet d’identifier précisément les interfaces corrodées.

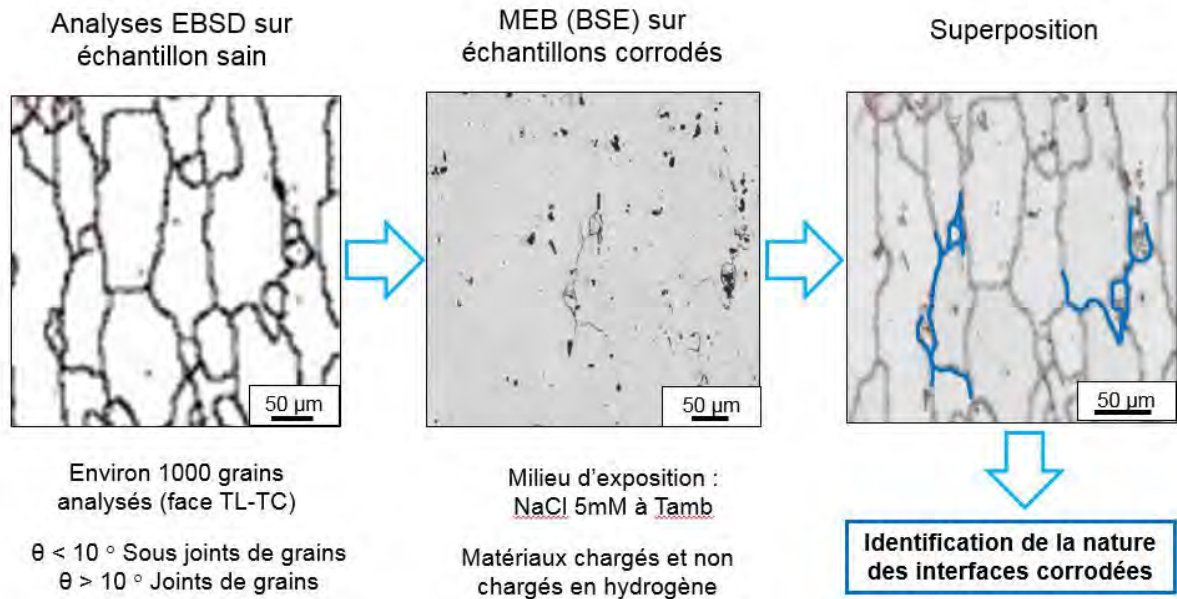


Figure II.7 : Principe d'exploitation des analyses EBSD couplées à des observations MEB (BSE) afin d'identifier de manière précise les interfaces corrodées.

Après 24h d'immersion continue à température ambiante en milieu NaCl 5mM, sur une zone étudiée d'environ $4,5 \text{ mm}^2$, 22 interfaces corrodées ont été repérées et analysées. La distribution de la désorientation de celles-ci est présentée sur la Figure II.8.

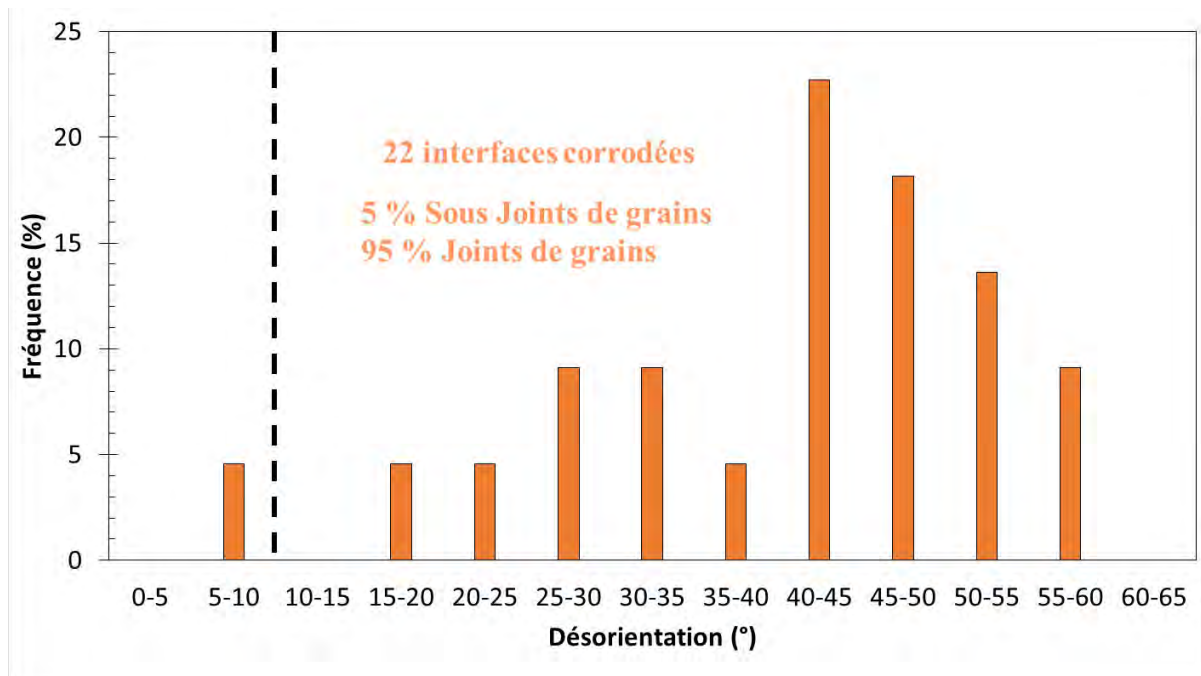


Figure II.8 : Distribution de la désorientation des interfaces corrodées après immersion continue pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante

La très grande majorité des interfaces corrodées, c’est-à-dire environ 95% des interfaces, sont des joints de grains ($\theta > 10^\circ$). Ainsi, les sous-joints de grains, qui constituent la majorité des interfaces présentes au sein du matériau (environ 59%), ne représentent que 5% des interfaces corrodées. Ceci est en parfaite adéquation avec la littérature et corrobore le fait que les interfaces de forte énergie sont des zones préférentielles pour la corrosion intergranulaire (Guérin, et al., 2016).

Les interfaces les plus sensibles à la corrosion ayant été identifiées, en l’occurrence les joints de grains, il s’agit maintenant d’étudier l’influence de l’hydrogène sur la sensibilité à la corrosion des interfaces présentes dans l’alliage 2024.

II.2.3 Influence de l’hydrogène sur la sensibilité des interfaces

Afin d’étudier l’influence de l’hydrogène sur la nature et la réactivité des interfaces mis en jeu lors des processus de corrosion intergranulaire, un protocole similaire à celui décrit précédemment a été mis en place sur des échantillons chargés cathodiquement en hydrogène : ainsi, un échantillon sain ayant été cartographié par EBSD, il a été ensuite chargé en hydrogène pendant 40h en milieu H_2SO_4 puis immergé pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante. Des observations MEB (BSE) ont ensuite été réalisées afin de localiser les interfaces corrodées qui ont été identifiées à partir des données EBSD précédemment acquises (Figure II.5).

Une première observation mérite d’être mise en exergue : le nombre de défauts de corrosion observés est tellement important pour cet échantillon que la zone d’analyse a été réduite de moitié par rapport à l’échantillon immergé en milieu NaCl sans pré-chargement en hydrogène. La zone analysée est ici d’environ $2,3 \text{ mm}^2$. En effet, dans cette zone, 336 interfaces corrodées ont été repérées et analysées ; la distribution de leur désorientation est présentée sur la Figure II.9. La distribution de la désorientation des interfaces corrodées tracée pour un échantillon sans pré-chargement en hydrogène est également représentée pour comparaison.

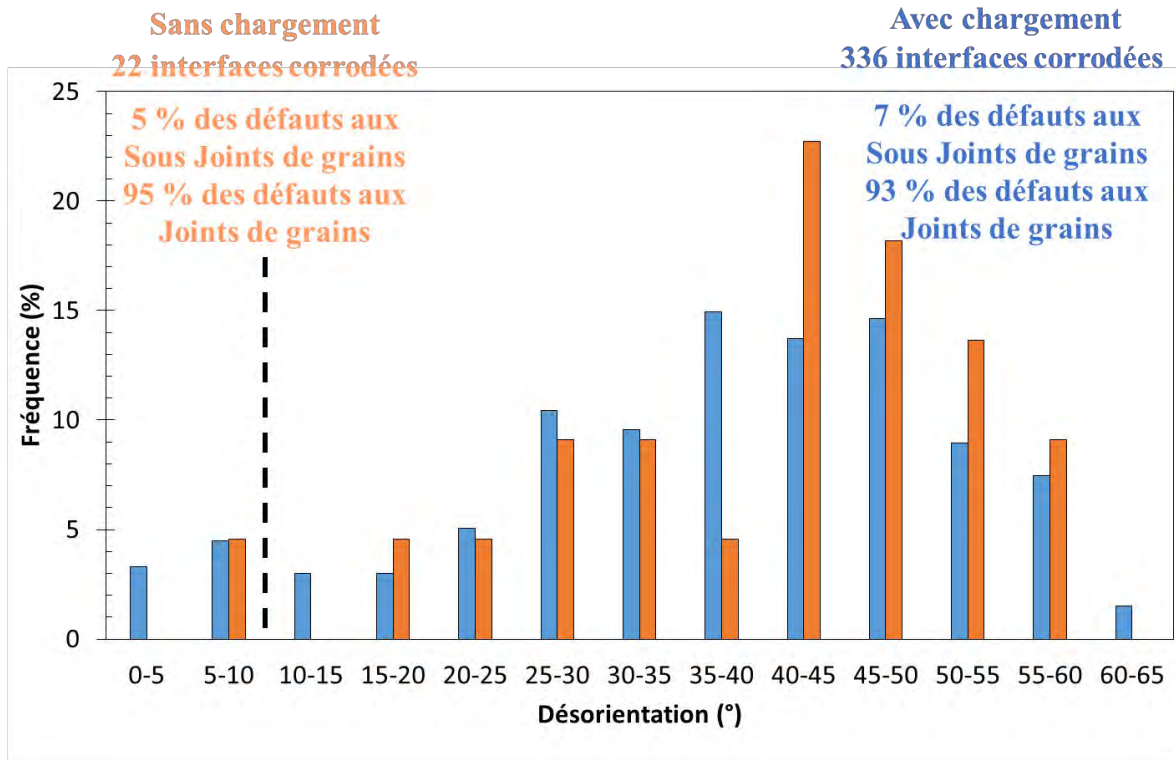


Figure II.9 : Distribution de la désorientation des interfaces corrodées après immersion continue pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante avec et sans pré-chargement en hydrogène de l'échantillon

Les résultats montrent qu'après chargement en hydrogène, le nombre d'interfaces corrodées augmente considérablement : il est environ 15 fois supérieur à celui relevé sur un échantillon non pré-chargé en hydrogène. De plus, si on s'intéresse à la nature de ces interfaces, on remarque que la majorité de celles-ci sont toujours les joints de grains : ils représentent environ 93% des interfaces corrodées après pré-chargement en hydrogène. Le chargement en hydrogène a donc exacerbé la sensibilité à la corrosion de ces interfaces en augmentant de manière significative le nombre de ces interfaces corrodées.

Si l'on s'intéresse maintenant aux sous-joints de grains, on remarque que ceux-ci, après chargement, représentent 7% des interfaces corrodées au lieu de 5% sans chargement. L'hydrogène favoriserait donc la sensibilité à la corrosion des sous-joints de grains au détriment des joints de grains en augmentant leur proportion dans la population totale d'interfaces corrodées. Néanmoins, l'augmentation mesurée n'étant que de 2%, il serait préférable de réaliser des expériences supplémentaires afin de confirmer ce résultat. Il serait effectivement intéressant de réaliser une campagne similaire pour des durées d'immersion en milieu NaCl plus longues. Il n'en reste pas moins que, vu l'augmentation considérable du nombre d'interfaces corrodées, les résultats mettent en évidence une forte augmentation de la sensibilité à la corrosion des sous-joints de grains : 24 sous-joints de grains corrodés sur un échantillon pré-chargé en hydrogène et sur une surface

de 2,3 mm² à comparer à 1 sous-joint de grain corrodé pour un échantillon non pré-chargé et une surface analysée de 4,5 mm².

De façon à compléter cette analyse, et compte-tenu du faible nombre de sous-joints de grains corrodés, nous nous sommes ensuite focalisés sur l’étude de l’influence de l’hydrogène sur les interfaces majoritairement corrodées, à savoir les joints de grains (Figure II.10).

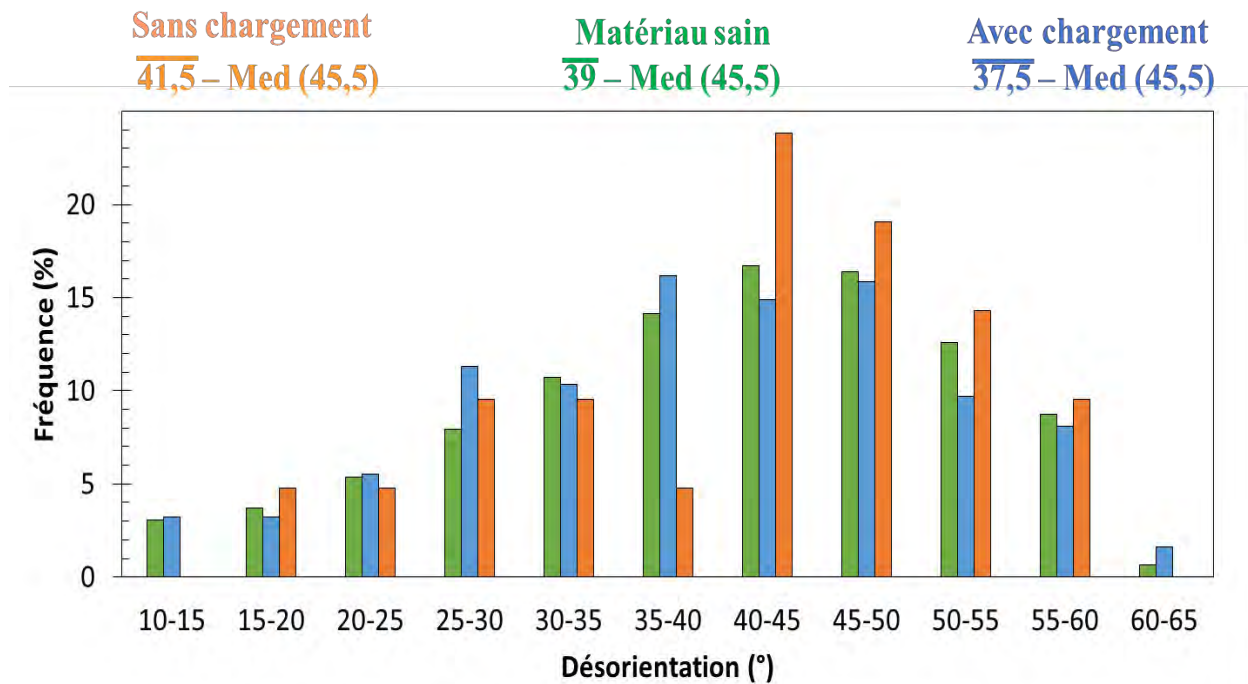


Figure II.10 : Distribution de la désorientation des joints de grains corrodés après immersion continue pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante avec et sans pré-chargement en hydrogène. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour un échantillon sain

Pour ce qui concerne les joints de grains du matériau sain, on retrouve une distribution de forme similaire à celle présentée dans la littérature pour un ensemble de grains répartis de manière aléatoire et présentant une symétrie cubique (Humphreys, et al., 2004). Le degré de désorientation moyen est de 39° et la valeur médiane mesurée est de 45,5°.

Pour ce qui concerne les joints de grains corrodés, on remarque un léger décalage de la distribution vers la droite qui se traduit par une légère augmentation de la valeur moyenne du degré de désorientation : 41,5°. De plus, les joints de grains dont la désorientation est supérieure à 40° représentent 67% des interfaces corrodées alors qu’ils ne représentent que la moitié des interfaces totales. Ceci confirme les résultats précédemment énoncés à savoir que les interfaces qui ont le plus tendance à se corroder sont celles qui présentent un fort degré de désorientation. Si l’on compare maintenant ces résultats avec la distribution des joints de grains corrodés après un pré-chargement en hydrogène, on observe que cette dernière distribution est quasiment superposable avec

la distribution des joints de grains présents au sein du matériau sain. Cette observation montre qu'en présence d'hydrogène, des interfaces peu sensibles à la corrosion, en l'occurrence les interfaces de faible degré de désorientation, deviennent plus réactives. D'ailleurs, la diminution de la valeur moyenne du degré de désorientation des interfaces corrodées confirme que de nouvelles interfaces de faible désorientation ont été sensibilisées à la corrosion. En effet, les joints de grains corrodés de degré de désorientation supérieur à 40° ne représentent plus que 50% de la population totale des joints de grains corrodés après chargement alors que, sans pré-chargement, ils représentaient 67% des interfaces corrodées.

Pour ce qui concernant la réactivité des joints de grains spéciaux majoritaires (les joints de grains $\Sigma 3$), on remarque qu'aucun n'est corrodé dans le cas de matériaux non chargés en hydrogène. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montre que les joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$ présentent une très bonne résistance à la corrosion intergranulaire (Kim, et al., 2001). En revanche, pour des matériaux pré-chargés en hydrogène, les joints de grains $\Sigma 3$ représentent 3% des interfaces corrodées. On retrouve ainsi des conclusions similaires aux précédentes : l'hydrogène introduit dans le matériau accroît la sensibilité à la corrosion des interfaces, quelle que soit leur nature.

En compilant ces résultats, un indice de sensibilité à la corrosion (I_{sc}) a pu être calculé pour les différentes interfaces (joints de grains généraux, joints de grains spéciaux, sous joints de grains). Cet indice est défini pour chaque type d'interface par le ratio entre la proportion (en nombre) d'interfaces corrodées qu'il représente (% c) et la proportion d'interfaces (en longueur) qu'il représente au sein de l'échantillon sain (% e). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II.3 et sur la Figure II.11.

Type d'interfaces	JG généraux ou spéciaux autres que $\Sigma 3$		JG spéciaux ($\Sigma 3$)		Sous JG	
	Sans chargement	Avec Chargement	Sans chargement	Avec Chargement	Sans chargement	Avec Chargement
% e	40	40	1	1	59	59
% c	95	90	0	3	5	7
I_{sc}	2,38	2,25	0	3	0,08	0,12

Tableau II.3 : Analyse statistique de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024 : JG = Joints de grains

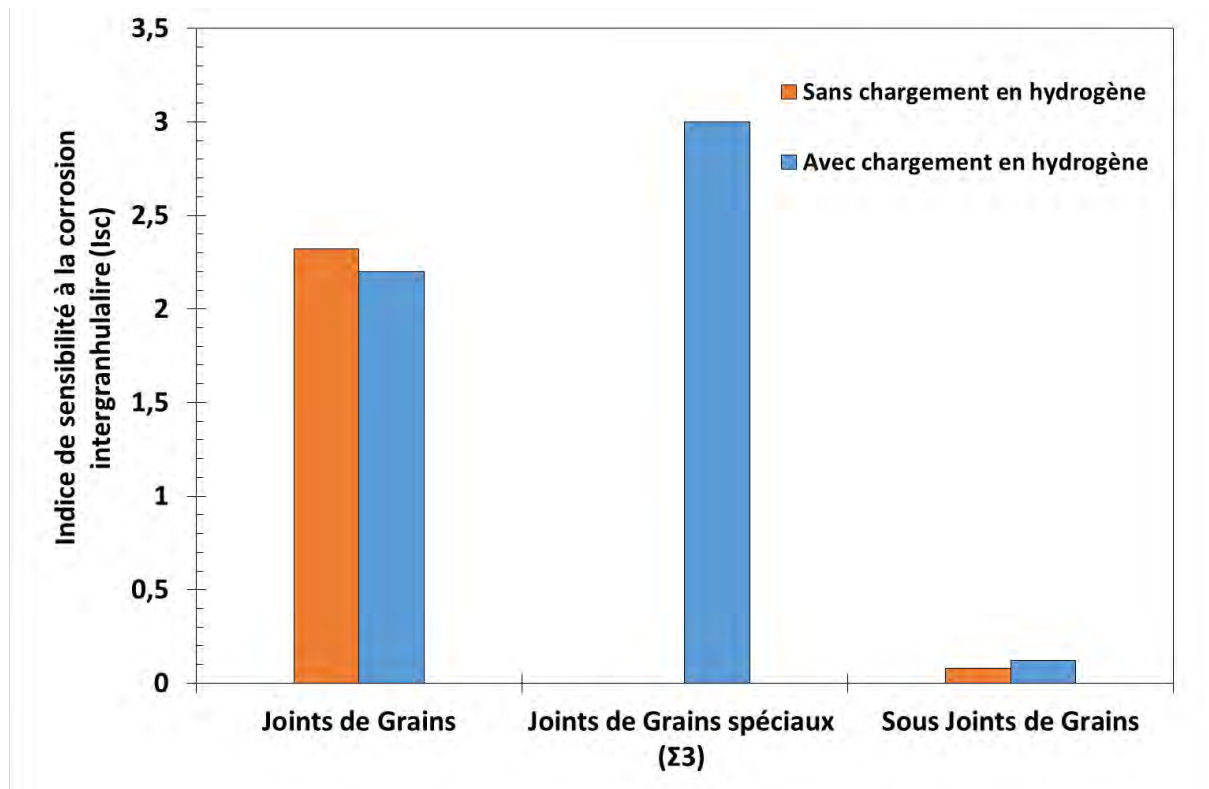


Figure II.11 : Evolution de l'indice de sensibilité à la corrosion intergranulaire des interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024. Comparaison entre un matériaux chargé et non chargé en hydrogène.

Les résultats obtenus confirment que les joints de grains sont beaucoup plus sensibles à la corrosion intergranulaire que les sous-joints de grains. Toutefois, l'introduction d'hydrogène dans le matériau permet d'augmenter légèrement la sensibilité des sous-joints de grains par rapport aux joints de grains. Pour ce qui concerne les joints de grains spéciaux $\Sigma 3$, l'introduction d'hydrogène a permis de les sensibiliser très fortement à la corrosion bien que ces résultats soient néanmoins à prendre avec précaution compte – tenu du faible nombre de joints de grains $\Sigma 3$. Dans tous les cas, si l'on omet la sensibilité particulière de chaque type d'interface, on retiendra la très forte augmentation du nombre total d'interfaces corrodées lorsque de l'hydrogène est introduit dans le matériau.

Pour clôturer cette analyse, les distributions des aires des grains présentant au moins une interface corrodée ont été tracées pour des matériaux chargés et non chargés en hydrogène (Figure II.12). Celles-ci sont comparées à la distribution de l'aire des grains présents dans le matériau sain.

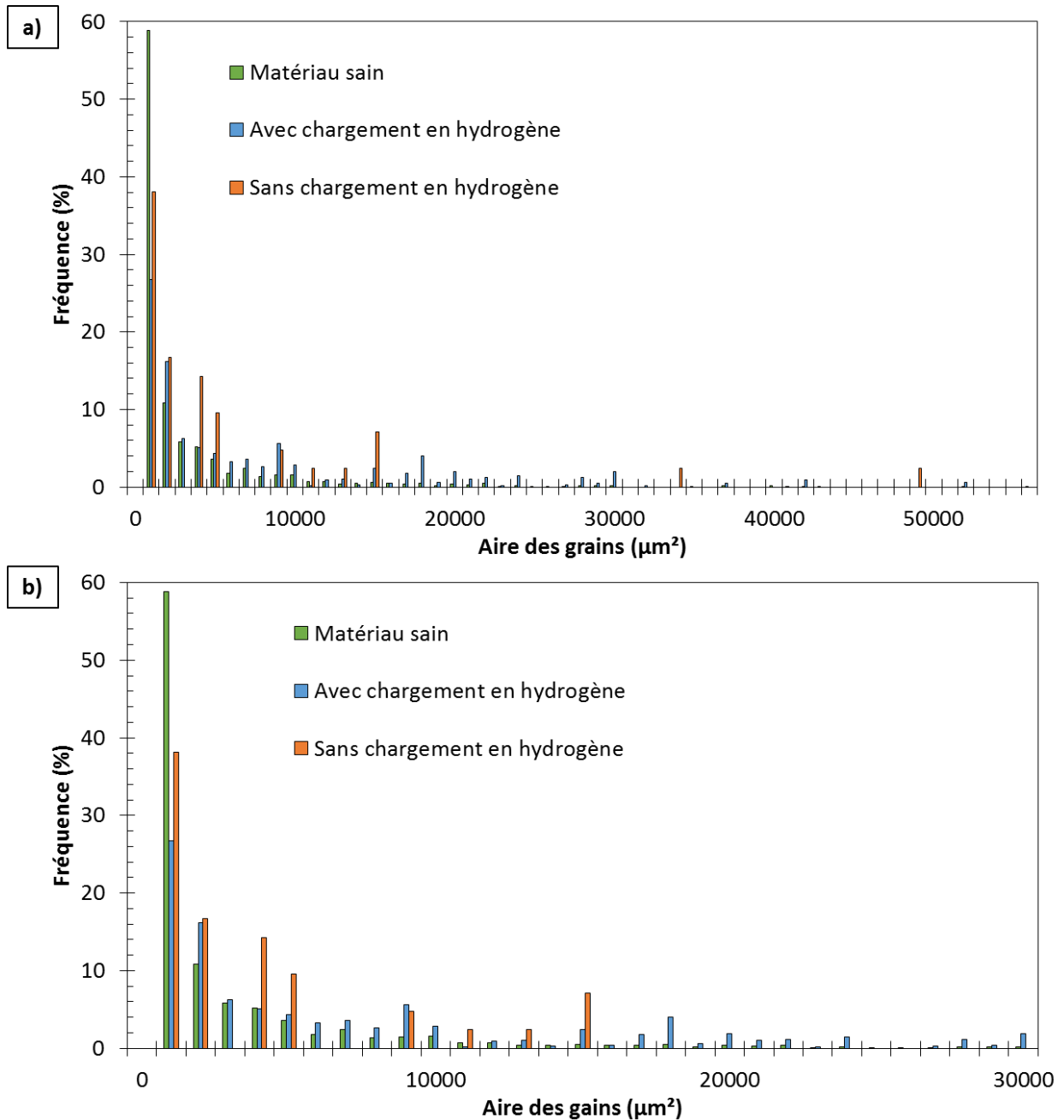


Figure II.12 : a) Distribution de l'aire des grains présentant au moins une interface corrodée avec et sans chargement en hydrogène. Ces distributions sont comparées à celle acquise pour un matériau sain. b) focus sur les grains dont l'aire est inférieure à 30 000 μm^2

On peut observer sur ces distributions que les grains les plus présents dans le matériau à savoir les grains dont l'aire ne dépasse pas 1000 μm^2 , représentent également les grains les plus attaqués lorsque le matériau n'est pas pré-chargé en hydrogène. Lorsque de l'hydrogène est introduit dans l'alliage, la distribution de l'aire des grains corrodés tend à se rapprocher de la distribution de l'aire des grains dans le matériau sain, à savoir que des interfaces corrodées sont observées même dans les gros grains. Ce dernier résultat pourrait être mis en relation avec la sensibilisation à la corrosion des sous-joints de grains majoritairement présents dans les gros grains.

En conclusion, l'introduction d'hydrogène dans l'alliage d'aluminium 2024 va influencer très fortement les cinétiques de corrosion intergranulaire en augmentant la réactivité des interfaces intrinsèquement sensibles à la corrosion à savoir les joints de grains de forte désorientation. La présence d'hydrogène va également jouer sur les mécanismes de corrosion en sensibilisant à la corrosion des interfaces qui n'étaient jusqu'alors pas ou peu susceptibles de se corroder, en l'occurrence les joints de grains de faible désorientation ou sous joints de grains.

Tous les résultats générés dans ce chapitre, qui viennent compléter ceux précédemment acquis, nous permettent d'aboutir à une proposition de mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire permettant d'expliquer le changement de morphologie des défauts de corrosion observés dans le chapitre 2.

III. Proposition de mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 T351

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la présence d'hydrogène localisée au niveau des défauts de corrosion intergranulaire (SKPFM). Cet hydrogène accroît la réactivité électrochimique locale (AC-SECM) : les phénomènes de corrosion sont privilégiés au niveau des zones riches en hydrogène (augmentation du courant local). De plus, les zones riches en hydrogène présentent un potentiel de corrosion plus faible, ce qui laisse supposer l'occurrence de phénomènes de microcouplages galvaniques à proximité des défauts de corrosion, entre la zone enrichie en hydrogène et la zone appauvrie, la zone enrichie jouant le rôle d'anode sacrificielle.

L'étude de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire générés sur des matériaux modèles pré-chargés en hydrogène a également mis en évidence une augmentation du nombre de défauts et une forte ramification de ceux-ci. Une analyse réalisée en Microscopie Electronique à Transmission a permis de montrer que les mécanismes élémentaires de dissolution décrits dans la littérature se produisaient de manière identique en présence d'hydrogène. L'hydrogène agirait en fait sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion notamment en sensibilisant à la corrosion les différentes interfaces présentes dans l'alliage.

Cette hypothèse a été vérifiée par le biais d'une étude EBSD qui a permis d'identifier précisément les interfaces corrodées sur un matériau pré-chargé en hydrogène par comparaison à un matériau non chargé en hydrogène. Les résultats ont montré que la présence d'hydrogène entraîne une augmentation de la sensibilité à la corrosion des interfaces déjà susceptibles de se corroder mais également de celles peu ou pas sensibles intrinsèquement à la corrosion (joints de grains de faible désorientation, sous joints de grains).

L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer un mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire en 4 étapes (Figure II.13).

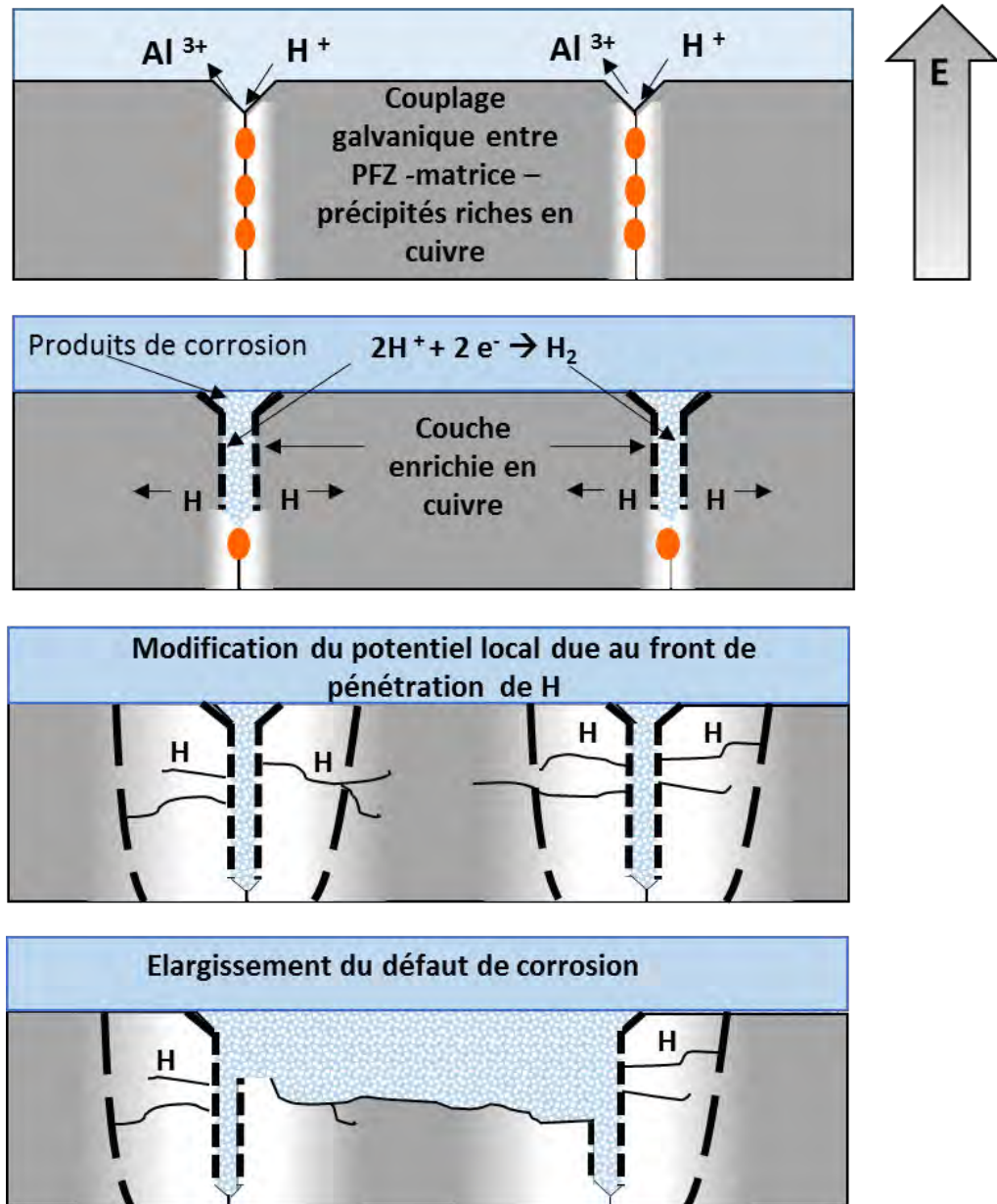


Figure II.13 : Mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351

La première étape consiste en un amorçage de la corrosion intergranulaire au niveau des joints de grains telle qu'elle est décrite largement dans la littérature et mettant en exergue le rôle des particules intermétalliques grossières comme sites d'amorçage préférentiels. Des phénomènes de couplage galvanique entre la PFZ et la matrice d'une part, ainsi qu'entre la PFZ et les précipités intergranulaires riches en cuivre d'autre part, permettent alors la propagation du défaut de corrosion. La dissolution de la PFZ, souvent assimilée à de l'aluminium pur dans la description des mécanismes de corrosion intergranulaire

élémentaires, va conduire à la production de cations Al^{3+} . L'hydrolyse de ces derniers génère des protons qui vont acidifier l'électrolyte piégé au sein du défaut de corrosion.

Ces phénomènes de dissolution s'accompagnent de la formation d'une couche enrichie en cuivre à l'interface défaut de corrosion/matrice. Plusieurs théories peuvent expliquer la formation de cette couche. Thompson et ses collaborateurs expliquent que l'enrichissement observé à l'interface défaut de corrosion / matrice serait dû à la redéposition du cuivre issu de la dissolution des intermétalliques présents aux joints de grains (Luo, et al., 2012). Néanmoins, ces auteurs ont aussi montré qu'une couche enrichie en cuivre se formait à l'interface matrice/oxyde dans le cas de matériaux modèles Al-Cu, exempts de précipités, lors de leur anodisation. Cet enrichissement en cuivre résulterait de la dissolution de la matrice riche en cuivre (Hashimoto, et al., 2015). Dans notre cas, la présence de précipités riches en cuivre aux joints de grains est avérée par l'observation de joints de grains sains et corrodés. La formation de la couche enrichie en cuivre observée proviendrait principalement du couplage galvanique entre la matrice et les précipités conduisant à une dissolution complète ou partielle de ces derniers. Néanmoins, la teneur en cuivre au sein de la matrice étant importante, il n'est pas à exclure qu'une partie de cet enrichissement en cuivre soit due à la dissolution de la matrice. Une fois formée, cette couche enrichie en cuivre va être un site préférentiel de réduction des protons générés par l'hydrolyse des cations au cours de l'étape précédente ; la réduction de l'oxygène piégé en fond de défaut n'est pas à exclure mais il est clair que, pour des défauts longs, la réaction cathodique principale est certainement celle de la réduction des protons. Ces réactions entraînent la pénétration d'hydrogène au sein du matériau le long du défaut de corrosion (analyses SKPFM). L'hydrogène diffuse dans la matrice voisine du défaut de corrosion et suit notamment les chemins de diffusion préférentiels que constituent les joints de grains qui percolent avec le joint de grains corrodé.

L'introduction d'hydrogène dans l'alliage va modifier la réactivité locale du matériau. Les analyses AC-SECM et le suivi de l'évolution du potentiel de corrosion de matériaux pré-chargés en hydrogène ont montré que la présence d'hydrogène augmentait la réactivité du matériau. Compte-tenu du fait que la couche enrichie en cuivre est certainement discontinue et que, de fait, les parois du défaut de corrosion peuvent jouer, au moins localement, le rôle d'anode, le défaut peut donc progresser latéralement. Par ailleurs, il ne faut pas oublier l'aspect tridimensionnel des défauts de corrosion qui constituent un réseau complexe dans le matériau. On imagine donc sans difficulté que l'électrolyte piégé dans un défaut de corrosion puisse être en contact avec de la matière présentant un gradient de teneur en hydrogène. Le changement de réponse électrochimique associé à l'enrichissement en hydrogène va entraîner des phénomènes de microcouplage galvanique entre la partie enrichie en hydrogène (zone bordant le défaut de corrosion) et la matrice adjacente, la partie riche en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle. De plus, l'hydrogène diffusant dans le matériau va entraîner la sensibilisation de nouvelles interfaces aux phénomènes de corrosion. L'étude EBSD réalisée précédemment a permis de montrer que, dans un premier temps, l'hydrogène augmentait la sensibilité des interfaces déjà susceptibles de se corroder, et que, dans un deuxième temps, cet élément

sensibilisait à la corrosion des interfaces qui n'étaient que peu ou pas sensibles intrinsèquement à ces phénomènes. L'ensemble de ces processus est ainsi à l'origine d'une ramification des défauts de corrosion au fur et à mesure que la durée d'exposition au milieu augmente.

L'intensification des phénomènes de corrosion au cours du temps (acidification de l'électrolyte, augmentation de la teneur en ions chlorures, augmentation de la teneur en hydrogène, etc.....) va générer une ramification intense. Au niveau de ces nombreuses ramifications, les processus précédemment décrits se produisent à l'identique ce qui conduit à la coalescence de la base des défauts de corrosion et explique le changement de morphologie observé (Figure II.14).

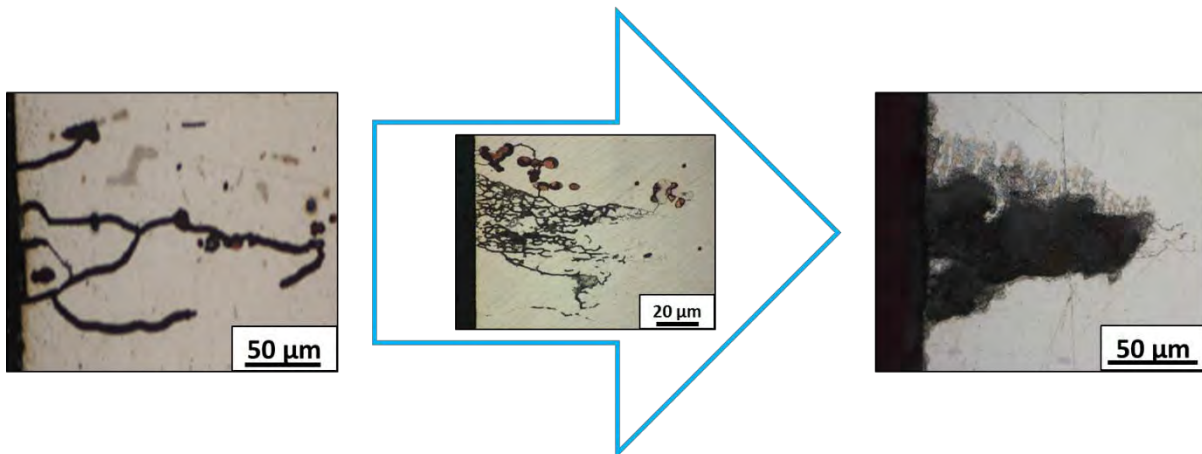


Figure II.14 : Illustration du mécanisme proposé à travers des observations MO de défauts de corrosion intergranulaire générés suivant différentes conditions d'exposition. De gauche à droite : après immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pendant une durée inférieure à 168h - après immersion continue en milieu NaCl 5mM à température ambiante pendant une durée de 6h (matériau pré-chargé en hydrogène) - après immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pendant une durée supérieure à 168h

Comme cela a été discuté dans le chapitre 3, il est entendu que, selon les conditions d'exposition, d'autres processus doivent être considérés. On citera par exemple l'augmentation très forte de la teneur en ions chlorures dans l'électrolyte piégé en fond de défaut pour les essais de corrosion avec cyclages, que l'on considère les essais en laboratoire, les essais de type BSN ou ceux conduits en environnement naturel : cela va avoir pour conséquence d'accroître les cinétiques de dissolution anodique et de générer les évolutions morphologiques précédemment décrites. De la même façon, lors des essais de corrosion avec cyclages avec une phase d'émersion à température négative, les contraintes générées par la solidification de l'électrolyte piégé en fond de défaut de corrosion vont contribuer, d'une part à créer des surfaces d'entrée pour l'hydrogène et, d'autre part à favoriser la propagation du défaut de corrosion.

Il n'en reste pas moins que, dans tous les cas, l'hydrogène généré par les processus de corrosion doit être considéré.

Conclusions

Les techniques développées et mises en oeuvre dans ce chapitre ont permis de souligner le rôle primordial joué par l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion intergranulaire au sein de l'alliage d'aluminium 2024.

L'utilisation d'une technique de détection locale comme le SKPFM a permis de mettre en évidence la présence d'hydrogène au niveau du défaut de corrosion. Cet élément est majoritairement présent au niveau de site de piégeage faible (T1), c'est-à-dire dans la matrice voisine du défaut, mais également sur des sites de piégeage irréversibles (T2-T3-T4). La formation d'une zone riche en hydrogène jouxtant le défaut de corrosion va entraîner une évolution de la réactivité électrochimique locale.

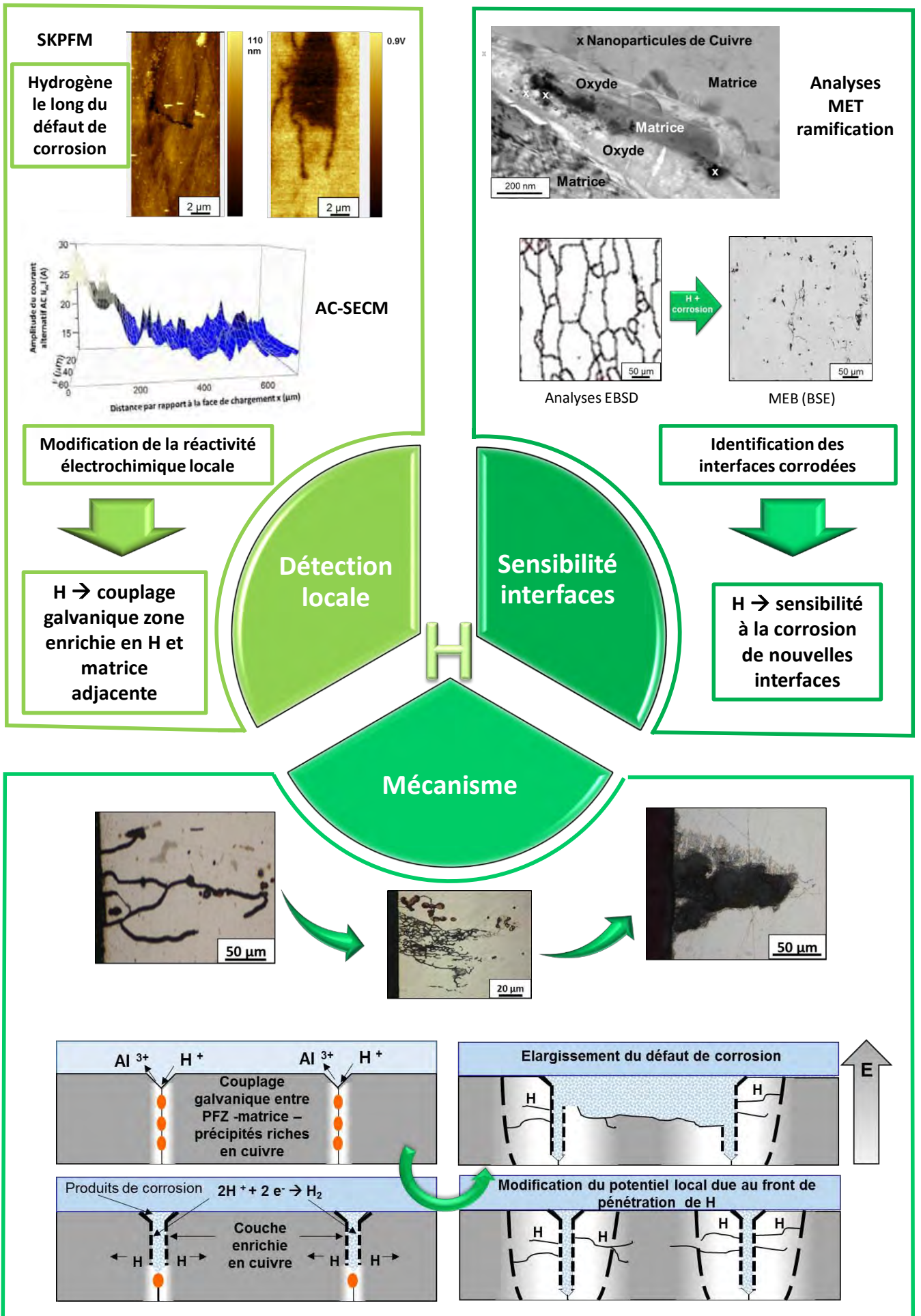
Les analyses AC-SECM réalisées sur des matériaux pré-chargés en hydrogène montrent une augmentation de la réactivité locale qui est reliée directement à la présence d'hydrogène. L'hydrogène augmente la vitesse de corrosion en abaissant la résistance au transfert de charge de l'échantillon ; ceci est corrélé avec une diminution de la résistance de l'électrolyte au voisinage de l'échantillon en lien avec l'augmentation de la quantité de produits de corrosion générés. Cette étude locale confirme les résultats présentés dans le chapitre 3 et montrant une baisse du potentiel de corrosion des échantillons pré-chargés en hydrogène par rapport à des échantillons sains. Ce changement de réactivité électrochimique locale induit par la présence d'hydrogène pose la question d'une potentielle influence de celui-ci sur les mécanismes de corrosion intergranulaire.

La caractérisation au MET des défauts de corrosion intergranulaire générés sur des matériaux pré-chargés en hydrogène a permis de montrer que les mécanismes élémentaires se produisaient à l'identique sur ce type d'échantillons. Cette étude a également mis en évidence la présence de ramifications fines déjà observées dans le chapitre 2, soulevant ainsi la question de l'influence de l'hydrogène sur les interfaces sollicitées pendant les phénomènes de corrosion.

L'identification précise par analyse EBSD des interfaces corrodées sur des matériaux chargés et non chargés en hydrogène a montré qu'en présence d'hydrogène, la sensibilité à la corrosion des différences interfaces présentes dans l'alliage 2024 augmentait, quelle que soit leur nature, des interfaces intrinsèquement peu ou pas sensibles à la corrosion devenant alors réactives.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de proposer un mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024, en parfaite adéquation avec les faits expérimentaux.

Les points importants de ce chapitre sont résumés sur le graphical abstract de la page suivante.



IV. Références

- Balluffi, R.W., Allen, S.M. et Carter, W.C. 2005.** Kinetics of Materials. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- Bandarenka, A.S., Maljusch, A., Kuznetsov, V., Eckhard, K. et Schumann, W. 2014.** Localized Impedance Measurements for Electrochemical Surface Science. *Journal of Physical Chemistry*. 2014, Vol. 118, pp. 8952-8959.
- Buchheit, R., Grant, R., Hlava, P., Mckenzie, B. et Zender, G. 1997.** Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂Cu) particles in aluminum alloys 2024-T3. *Journal of the electrochemical society*. 1997, Vol. 144, pp. 2624-2627u
- Charitidou, E., Papapolymerou, G., Haidemenopoulos, G. N., Hasiotis, N. et Bontozoglou V. 1999.** Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminium alloy 2024. *Scripta Materialia*. 1999, Vol. 41(12), pp. 1327-1332.
- Davenport, A.J., Yuan, Y., Connolly, B. J., Strangwood, M., Afseth, A. et Scamans, G. M. 2006.** Intergranular Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Sensitised AA5182. *Materials Science Forum*. 2006, Vol. 519-521, pp. 641-646.
- de Bonfils-Lahovary, M.L., Laffont, L. et Blanc, C. 2017.** Characterization of intergranular corrosion defects in a 2024 T351 aluminium alloy. *Corrosion Science*. 2017, Vol. 119, pp. 60-67.
- Eckhard, K. et Schuhmann, W. 2008.** Alternating current techniques in scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). *Analyst*. 2008, Vol. 133, pp. 1486-1497.
- Garcia-Vergara, S., Skeldon, P., Thompson, G. E., Bailey, P., Noakes, T. C. Q., Habazaki, H. et Shimizu, K. 2003.** Morphology of enriched alloy layers in an anodized Al-Cu alloy. *Applied Surface Science*, 205. 2003, pp. 121-127.
- Gertsman, V.Y. et Bruemmer, S.M. 2001.** Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys. *Acta Materialia*. 2001, Vol. 49, pp. 1589-1598.
- Guérin, M., Alexis, J., Andrieu, E., Laffont, L., Lafebvre, L., Odemer, G. et Blanc, C. 2016.** Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy. *Corrosion Science*. 2016, Vol. 102, pp. 292-300.
- Guillaumin, V. et Mankowski, G. 1998.** Localised corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media. *Corrosion Science*, 41. 1998, pp. 421-438.
- Hashimoto, T., Zhou, X., Skeldon, P. et Thompson, G. E. 2015.** Structure of the Copper-Enriched Layer Introduced by Anodic Oxidation of Copper-Containing Aluminium Alloy. *Electrochimica Acta*, 2015, Vol. 179, pp. 394-401.

Humphreys, F.J. et Hatherly, M. 2004. Recrystallization and related annealing phenomena second edition. s.l. : *Elsevier*, 2004.

Kamoutsi , H., Haidemenopoulos, G. N., Bontozoglou, V., Petroyannis, P. V et Pantelakis, Sp. G. 2014. Effect of prior deformation and heat treatment on the corrosion-induced hydrogen trapping in aluminium alloy 2024. *Corrosion Science*, 2014, Vol. 80, pp. 139-142.

Kamoutsi, H., Haidemenopoulos, G., Bontozoglou, V. et Pantelakis, S. 2006. Corrosion induced hydrogen embrittlement in aluminium alloy 2024. *Corrosion science*, 2006, Vol. 48(5), pp. 1209-1224.

Katemann, B.B., Inchauspe, C. G., Castro, P. A., Schulte, A., Calvo, E. J. et Schuhmann, W. 2003. Precursor sites for localised corrosion on lacquered tinplates visualised by means of alternating current scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, 2003, Vol. 48, pp. 1115-1121.

Kim, S.H., Erb, U. et Aust, K.T. 2001. Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum. *Scripta Materiali.* 2001, Vol. 44, pp. 835-839.

Kuznetsov, V., Maljush, A., Souto, R. M., Bandarenka, A. S. et Schumann, W. 2014. Characterisation of localised corrosion processes using scanning electrochemical impedance microscopy. *Electrochemistry Communication.* 2014, Vol. 44, pp. 38-41.

Lacroix, L. 2008. Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024, apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) et des alliages modèles. s.l. : *Thèse de doctorat de l'INP Toulouse*, 2008.

Larignon, C. 2011. Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024. s.l. : *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse*, 2011.

Larignon, C., Alexis, J., Andrieu, E., Lacroix, L., Odemer, G. et Blanc, C. 2013. Investigation of Kelvin probe force microscopy efficiency for the detection of hydrogen ingress by cathodic charging in an aluminium alloy. *Scripta Materiali.* 2013, Vol. 68, pp. 479-482.

Luo, C., Zhou, X., Thompson, G. E. et Hugues, A. E. 2012. Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: influence of grain stored energy. *Corrosion Science*, 2012, Vol. 61, pp. 35-44.

Mac Kelvey, K., Edwards, M.A. et Unwin, P.R. Intermittent Contact-Scanning Electrochemical Microscopy (IC-SECM): A New Approach for Tip Positioning and Simultaneous Imaging of Interfacial Topography and Activity. *Analytical Chemistry*, Vol. 82, 15, pp. 6334-6337.

Muster, T. H. et Hughes , A. E. 2006. Applications and Limitations of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy for the Surface Analysis of Aluminum Alloys. *Journal of The Electrochemical Societ.*, 2006, Vol. 153 (11), pp. B474-B485.

Nonnenmacher, M., O'Boyle, M.P. et Wickamasinghe, H.K. 1991. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*. 1991, Vol. 58, pp. 2921-2923.

Piester, L. 2006. Les joints de grains: De la théorie à l'ingénierie. s.l. : *EDP Sciences*, 2006.

Randle, V. 2001. The coincidence site lattice and the 'sigma enigma'. *Materials Characterization*, 2001, Vol. 47, pp. 411-416.

Schaller , R.F., Thomas, S., Birbillis, N. et Scully, J. R. 2015. Spatially resolved mapping of the relative concentration of dissolved hydrogen using the scanning electrochemical microscope. *Electrochemistry Communications*, 2015, Vol. 51, pp. 54-58.

Schulte, A., Belger, S., Etienne, M. et Schuhmann, W. 2004. Imaging localised corrosion of NiTi shape memory alloys by means of alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). *Materials Science and Engineering A*, 2004, Vol. 378, pp. 523-526.

Winning, M. et Rollet, A.D. 2005. Transition between low and high angle grain boundaries. *Acta Materialia*, 2005, Vol. 53, pp. 2901-2907.

CONCLUSION

Tant pour des questions de sécurité que pour des problématiques liées aux coûts de maintenance, l'endommagement en corrosion des pièces de structure dans l'industrie aéronautique est un enjeu majeur à l'heure actuelle.

En effet, devant la complexité des mécanismes de corrosion, liée notamment à la multitude des facteurs à intégrer, il est extrêmement difficile de quantifier et de prédire l'évolution de cet endommagement.

Face à cet état de fait, émerge la nécessité de mettre au point de nouveaux outils prédictifs fiables. C'est dans cette optique que le projet ANR M-SCOT (référence ANR-14-CE07-0027-01) a été initié : les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans ce cadre-là.

Le but de ces travaux de thèse était d'optimiser un protocole de détermination des cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire nommé TpC et développé au cours de deux thèses soutenues au CIRIMAT, en 2008 et en 2011. Ce protocole est basé sur la quantification des propriétés mécaniques résiduelles du matériau après exposition en milieux agressifs. Différents milieux ont été testés dans les travaux décrits dans ce manuscrit. Dans un premier temps, des essais en laboratoire ont été réalisés : il s'agissait d'immersions continues en milieu NaCl 1M à température ambiante pour des durées variant de 6h à 3000h. Des essais avec immersions/émersions alternées dits aussi essais de corrosion avec cyclages ont été réalisés également afin de générer un endommagement en corrosion similaire à celui observé lors des tests industriels et de la mise en service réelle. Des tests en conditions industrielles, test de brouillard salin neutre, ont également été menés pour des durées d'exposition analogues aux précédentes. Pour finir, des échantillons ont aussi subi une exposition en milieu naturel pour des durées variant de 1 à 4 mois. Le matériau étudié était l'alliage d'aluminium 2024 T351, alliage phare de l'industrie aéronautique.

L'objectif, dans ces travaux de thèse, était de relier précisément la réponse mécanique du matériau pré-corrodé à l'endommagement en corrosion : en d'autres termes, il s'agissait de comprendre quel était le paramètre, en termes de propriétés mécaniques, caractéristique de l'endommagement en corrosion et quelles informations il donnait pour ce qui concerne cet endommagement. Cette optimisation du protocole TpC a nécessité de revisiter les mécanismes de corrosion intergranulaire. Pour cela, des défauts de corrosion intergranulaire ont été générés, pour les différentes conditions d'exposition citées précédemment, et caractérisés en mettant en œuvre diverses techniques d'analyse locale.

Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire générés pour différentes conditions d'exposition

Cette phase du travail a d'abord reposé sur une analyse de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire basée sur des observations en microscopie optique d'échantillons corrodés. Pour les différentes conditions d'exposition, la profondeur des défauts de corrosion et leur densité ont été quantifiées, les résultats ayant été traités sur la base d'une analyse statistique. Les résultats ont notamment montré un élargissement des défauts de corrosion générés par immersion continue pour des durées d'immersion supérieures à 168 h. Par ailleurs, des différences fortes pour ce qui concerne le taux de ramification des défauts de corrosion et leur densité ont été observées selon les conditions d'exposition. Cette étude a ensuite été complétée par des observations des défauts de corrosion en Microscopie Electronique à transmission. Cette étude fine d'un défaut de corrosion prélevé par FIB et observé en MET n'avait encore jamais été réalisée sur un alliage industriel.

Dans le cas d'un défaut de corrosion généré par immersion continue, les observations réalisées ont mis en évidence la présence d'une couche à l'interface défaut de corrosion/matrice. Les profils EDX et les pointés EELS réalisés en mode STEM ont permis de préciser que cette couche était composée de nanoparticules de cuivre métallique. Celle-ci est toujours présente quelle que soit la durée d'immersion : toutefois, son épaisseur et sa composition chimique, notamment sa teneur en cuivre, varient selon la durée d'exposition au milieu agressif. La présence de précipités riches en cuivre partiellement dissous le long des défauts de corrosion laisse entendre que la formation de cette couche est due à des phénomènes de dissolution des précipités /redéposition du cuivre. Néanmoins, le fort pourcentage de cuivre présent dans la matrice pourrait également expliquer un enrichissement en cuivre localisé à l'interface oxyde/matrice du fait de la plus faible énergie de Gibbs du cuivre par rapport à l'aluminium. Les deux hypothèses sont largement défendues dans la littérature : pour un matériau aussi complexe que l'alliage industriel étudié ici, l'occurrence de ces deux mécanismes simultanément paraît pertinente pour expliquer la formation de cette couche.

Dans le cas de défauts de corrosion générés selon d'autres conditions d'exposition - essais de corrosion avec cyclages et brouillard salin neutre - cette couche enrichie en cuivre est toujours observée mais des différences d'épaisseur et de teneur en cuivre sont mises en évidence.

La présence de cette couche enrichie en cuivre à l'interface défaut de corrosion/matrice, quelles que soient les conditions d'exposition étudiées, montre que les mécanismes élémentaires de corrosion intergranulaire mis en jeu sont les mêmes pour les différentes conditions d'exposition, du moins pour une large part. Cette couche enrichie en cuivre métallique est supposée jouer un rôle majeur pour ce qui concerne les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire. Effectivement, une fois formée, elle

peut constituer un site préférentiel de la réduction de l'oxygène et/ou des protons issus de l'hydrolyse des cations d'aluminium. L'augmentation du courant cathodique résultante favoriserait ainsi la propagation du défaut de corrosion. De plus, la réduction accrue des protons localisée au niveau du défaut de corrosion pourrait induire la pénétration d'hydrogène au sein du matériau. Des dosages de la teneur en hydrogène d'échantillons corrodés ont confirmé cette hypothèse.

Suivi de l'endommagement et détermination des cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire

Sur la base des résultats décrits précédemment, le protocole TpC (Traction pour Corrosion) a été optimisé. Ainsi, le couplage de ce protocole à l'analyse statistique des défauts de corrosion ainsi qu'à l'analyse des faciès de rupture a permis, d'une part de démontrer l'applicabilité de ce test à toutes les conditions d'exposition étudiées et d'autre part, d'interpréter de manière pertinente les résultats de ce test. Les résultats obtenus grâce à ce test permettent effectivement d'avoir accès à différentes informations pour ce qui concerne l'endommagement en corrosion généré suivant le type d'exposition.

Ainsi, dans le cas d'une immersion continue, le protocole TpC permet d'évaluer la profondeur moyenne des défauts de corrosion majoritairement présents (défauts courts) pour des durées d'immersion courtes (<168h). Pour des durées d'immersion plus longues, le protocole TpC permet de mesurer la profondeur de la zone endommagée en corrosion intégrant le défaut de corrosion lui-même et la zone affectée par l'hydrogène de manière uniforme. La notion de front de pénétration de l'hydrogène a ainsi été introduite. L'intensification des processus de corrosion au fur et à mesure de l'exposition au milieu agressif conduit à une pénétration de l'hydrogène de plus en plus en profondeur dans la matière dans le plan parallèle à la face exposée au milieu du fait des processus de diffusion, de telle sorte que cet élément va progressivement affecter de manière significative la réponse mécanique du matériau corrodé. L'analyse des faciès de rupture a confirmé ces interprétations.

Dans le cas d'essais avec immersions/émersions alternées (réalisés en laboratoire, lors de tests industriels ou d'expositions en milieu naturel), l'application du protocole TpC permet également de caractériser l'endommagement en corrosion. Pour des durées d'exposition courtes, ce test donne accès à la profondeur des défauts de corrosion responsables de l'abatement des propriétés mécaniques, dans ce cas les défauts de corrosion longs. Pour des durées d'immersion plus longues, le protocole TpC devient difficilement applicable.

Ainsi, les travaux réalisés dans cette thèse ont permis de montrer que le protocole TpC était globalement applicable à la majeure partie des conditions d'exposition étudiées (laboratoire, industriel, environnement naturel) et d'affiner l'interprétation des résultats

obtenus avec ce test. Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré que des quantités d'hydrogène importantes étaient introduites dans le matériau au cours des processus de corrosion.

La question de l'influence de l'hydrogène sur les phénomènes de corrosion intergranulaire s'est alors posée.

Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de corrosion intergranulaire

Dans cette partie du travail, une étape préliminaire a consisté à développer des techniques d'analyse locale pour détecter l'hydrogène dans le matériau corrodé de façon à valider les dosages globaux et confirmer ce que l'analyse de la réponse mécanique du matériau corrodé laissait entendre en terme de teneur en hydrogène dans la matière. Ainsi les techniques de SKPFM et d'AC-SECM ont été développées. Le développement de ces techniques a permis de mettre en évidence un enrichissement local en hydrogène tout autour du défaut de corrosion intergranulaire. Dans une deuxième étape, des mesures d'impédance réalisées grâce à la technique d'AC-SECM dans des zones riches en hydrogène et des zones non affectées par l'hydrogène ont permis de quantifier l'influence de l'hydrogène sur la réactivité électrochimique de l'alliage 2024. Les résultats obtenus ont clairement montré que l'hydrogène introduit dans l'alliage modifiait la réactivité électrochimique locale en favorisant les processus de corrosion intergranulaire. Ainsi, des phénomènes de couplage galvanique peuvent avoir lieu entre la partie enrichie en hydrogène jouxtant le défaut de corrosion et la matrice adjacente, la zone enrichie en hydrogène jouant le rôle d'anode sacrificielle.

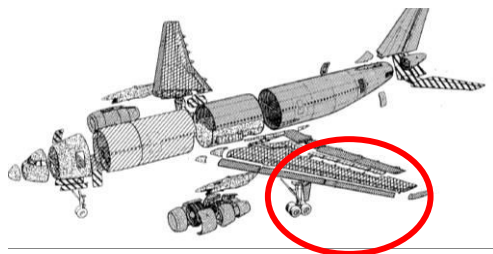
Enfin, une analyse par EBSD a été réalisée sur des échantillons corrodés ce qui a permis de montrer que l'introduction d'hydrogène dans l'alliage 2024 avait pour conséquence de sensibiliser à la corrosion de nouvelles interfaces, en particulier des interfaces intrinsèquement peu sensibles à la corrosion.

L'ensemble des résultats générés dans ces travaux de thèse nous ont permis de proposer un mécanisme de corrosion intergranulaire qui s'appuie sur l'approche générale disponible dans la littérature et vient apporter des éléments nouveaux quant à l'évolution de la chimie locale près d'un défaut de corrosion intergranulaire, avec en particulier un enrichissement en hydrogène, et l'influence de ces évolutions sur la propagation ultérieure du défaut de corrosion. Ce mécanisme permet d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux : la morphologie des défauts de corrosion et les propriétés mécaniques résiduelles des matériaux corrodés selon les conditions d'exposition.

Avant de clôturer ce manuscrit, on fera remarquer que, dans le protocole TpC, les propriétés mécaniques résiduelles du matériau corrodé sont évaluées sur la base d'un essai de traction uniaxiale. C'est un essai mécanique assez simple à réaliser qui, comme les résultats l'ont montré, permet d'obtenir des informations conséquentes sur l'endommagement en corrosion. Si l'on prend le problème dans l'autre sens, cette thèse a aussi permis de montrer quelle pouvait être l'influence d'une exposition à un milieu agressif sur la réponse en traction uniaxiale de l'alliage 2024. Il serait maintenant intéressant d'évaluer l'impact d'une exposition à un milieu agressif sur la réponse mécanique de l'alliage pour des chargements plus complexes. Il est probable que les paramètres à retenir pour ce qui concerne les défauts de corrosion endommageants soient différents. De plus, il serait intéressant d'étudier d'autres conditions d'exposition : changement de milieu, durées plus longues, etc.... Ces essais seraient également couplés à des caractérisations MET des défauts de corrosion générés selon ces nouvelles conditions d'exposition.

Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré que l'hydrogène généré par les processus de corrosion influençait très fortement la cinétique de ces mêmes processus ce qui se traduisait ensuite par un abaissement important des propriétés mécaniques du matériau. Il serait ainsi intéressant d'étudier l'influence de l'hydrogène sur la réponse mécanique du matériau en appliquant le protocole TpC à des échantillons ayant subi des traitements de désorption de l'hydrogène de façon à distinguer le rôle des différentes populations d'hydrogène. Concernant l'influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion des interfaces, il reste encore beaucoup à faire, notamment à prendre en compte le degré de percolation des différentes interfaces par exemple. De plus, une étude sur la désorientation interne des grains sollicités pendant les phénomènes de corrosion sur des matériaux chargés et non chargés pourrait également être réalisée. Pour finir l'influence d'une sollicitation mécanique pourrait également être étudiée via la réalisation d'analyses EBSD sur des matériaux pré contraints puis chargés en hydrogène et exposés à un milieu agressif.

Pour conclure, cette thèse peut être résumée par le graphical abstract de la page suivante.



Industrie aéronautique



Double problématique

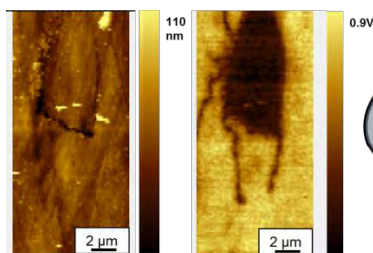


Sûreté

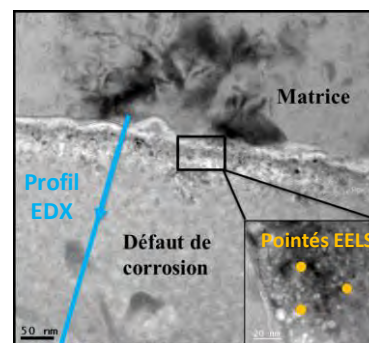
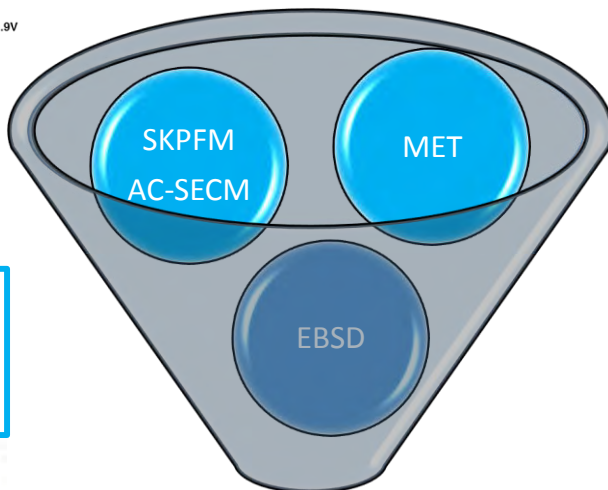
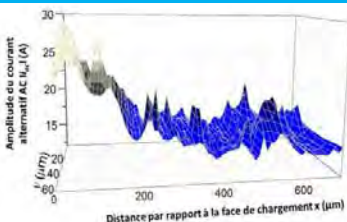


Maintenance

Etude de l'endommagement en corrosion intergranulaire AA 2024 T351



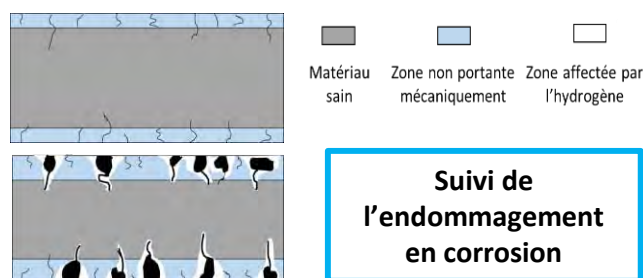
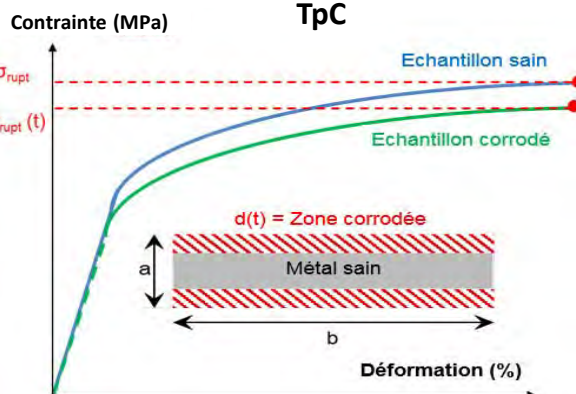
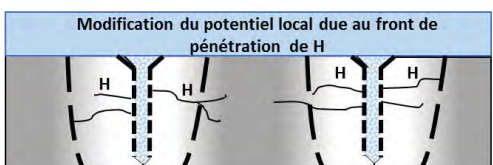
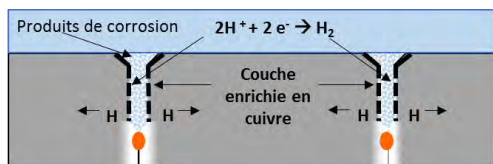
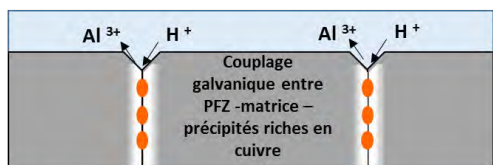
Zone enrichie en H autour des défauts de corrosion → changement réactivité électrochimique



Couche enrichie en Cu à l'interface défaut de corrosion/matrice pour toutes les conditions d'exposition

H → sensibilité à la corrosion de nouvelles interfaces

Mécanismes et cinétiques



Suivi de l'endommagement en corrosion

ANNEXES

Table des Illustrations :

Introduction

Figure 1 : Répartition des matériaux constituant certains appareils d'Airbus industries (% en masse) (Idrac, 2005).....	7
Figure 2 : Quelques matériaux de structure dans un avion (web17).....	8
Figure 3 : Comparaison entre l'endommagement en corrosion prédit a) et observé b) sur des avions Américains (NATO TCA Cycle Counting Study and its applications, papier présenté au meeting RTO AVT SPecialist sur: " Exploitation of Structural Loads/Health Data for Reduced Life Cycle Costs", 1998)	9

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 : Principaux éléments d'alliages en fonction de la série et du domaine de composition massique.....	18
Tableau I.2 : Désignation et descriptif des principaux traitements thermomécaniques de base utilisés pour les alliages à durcissement structural	19
Tableau I.3 : Composition chimique (% massique) de l'alliage 2024 étudié.	22
Figure I.2 : Traitement thermique T351.....	22
Figure I.3 : Durcissement de l'alliage Al-Cu-Mg (4% Cu) pour des températures proches de l'ambiante (maturation) (Barralis, et al., 1997).	23
Figure I.4 : Schéma des différentes étapes de la séquence de précipitation du système Al-Cu (Dubost, et al., 1991).....	24
Figure I.5 : Schémas de cohérence entre précipités et matrice (Dubost, et al., 1991).....	24
Tableau I.4 : Caractéristiques morphologiques, cristallographiques et structurales de la précipitation dans les alliages d'aluminium Al-Cu et Al-Cu-Mg (Dubost, et al., 1991)	25
Figure I.6 : Interaction particule/matrice pour une particule a) cathodique et b) anodique (Pernot-Gehin, 2007)	27
Tableau I.5 : Propriétés mécaniques de l'alliage 2024 à l'état T351	28
Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'aluminium dans l'eau à 25°C (Pourbaix, 1963).....	30
Figure II.2 : Couches et phénomènes d'adsorption du film d'oxyde (Vargel , 2004)	30
Figure II.3 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium (Vargel , 2004).	33
Figure II.4 : Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 (Augustin , 2008).....	35
Figure II.5 : Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 (Reboul, 2008).....	37
Figure II.6 : Profondeur de pénétration de la corrosion pour différentes orientations d'une plaque de 2024-T3 selon les trois directions principales. Milieu NaCl 1M, échantillons polarisés à -580 mV/ ECS (Zhang, et al., 2002).....	38
Figure II.7 : Mécanisme de corrosion sous contrainte (Bayoumi, 1996).....	40

Figure II.8 : Schéma représentant la transition entre corrosion intergranulaire et corrosion intergranulaire sous contrainte (Liu, et al., 2006)..... 42

Figure II.9 : Profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire se propageant suivant la direction L en fonction du temps pour des échantillons en alliage 2024 T3 immergés en milieu NaCl 1M à -725 mV/ECS et déterminées par radiographie X. Les différents symboles correspondent à différents défauts de corrosion intergranulaire. La courbe noire présente les résultats obtenus par la technique de « foil penetration » dans les mêmes conditions (Zhao, et al., 2003) 44

Figure II.10 : Section d'une éprouvette de traction corrodée. La zone bleue correspond à la zone corrodée considérée comme « non portante » mécaniquement 45

Figure II.11 : Cinétiques des défauts de corrosion intergranulaire (essai à déplacement constant) les plus rapides pour une contrainte de traction appliquée initiale de 180 MPa suivant la direction TL (cercles ouverts) ou sans sollicitation mécanique suivant les directions L (Cercles pleins) et TL (carrés ouverts) par radiographie X. Les échantillons ont été immergés en milieu NaCl 1M à un potentiel de -580 mV/ECS. Pour comparaison les essais de « foil penetration » ont été reportés (symboles +) (Liu, et al., 2006)..... 46

Figure II.12 : Profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire se propageant suivant la direction L pour des échantillons d'alliage 2024 T3 immergés dans NaCl 1M à -580 mV/ECS. Les losanges sont calculés à partir des changements d'allongement sur des échantillons comprimés suivant la direction TC et les cercles sont des points obtenus en fin d'essai sur des expériences distinctes (contrainte initiale de 200 MPa). Les carrés ouverts correspondant eux à des observations sur des coupes transverses d'échantillons comprimés suivant la direction TC (Liu, et al., 2006) 47

Figure III.1 : Représentation schématique du mécanisme de fragilisation par l'hydrogène (Najjar, et al., 1997) 49

Figure III.2 : Schéma du mécanisme HEDE (Hydrogen-Enhanced Decohesion) (web14)50

Figure III.3 : Effets de l'absorption de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité et.. 52 de rupture dans le modèle de lynch (International congress of fracture 4, 1997)..... 52

Figure III.4 : Schéma du mécanisme HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) (web15)..... 53

Tableau III.1 : Sites de piégeage de l'hydrogène et énergies relatives de ces sites dans de l'aluminium polycristallin haute pureté (Young, et al., 1998) 54

Figure III.5 : Energie de piégeage (en eV) par atome d'hydrogène en fonction du nombre d'atome total piégé dans une lacune. Le niveau zéro d'énergie correspond à l'énergie d'un atome de H dans un site interstitiel (Lu, et al., 2005) 55

Figure III.6 : Sites interstitiels dans un réseau cubique à faces centrées : site octaédrique (rose) et site tétraédrique (bleu). 55

Tableau III.2 : Récapitulatifs des types de pièges à hydrogène identifiés dans l'alliage... 56 2024-T351 et de leurs caractéristiques (Charitidou, et al., 1999) (Kamoutsi, et al., 2006) 56

Figure III-7 : Courbes de traction à $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ d'échantillon chargé en hydrogène avec différentes microstructures (Ben Ali, et al., 2011) 56

Tableau III.3 : Résultats d'essais de traction (10^{-6} s^{-1}) sur des éprouvettes en AA 2124. 57

chargées en hydrogène en fonction de leur traitement thermique (Hardwick, et al., 1982).	57
Figure III.8 : Cartographie topographique (a) et en potentiel KFM (b) autour d'un défaut de corrosion obtenu sur un alliage d'aluminium 2024 T351 après exposition dans une solution de NaCl 1M.....	58

Chapitre II : Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire

Tableau I.1 : Composition du matériau d'étude, alliage 2024 T351	74
Figure I.1 : a) Schéma de l'échantillon utilisé pour l'étude de la taille de grains (étude du cœur (bande bleue) et de la peau (bande verte)) par b) la méthode des intercepts linéaires.....	75
Figure I.2 : Analyse de la taille de grains de l'alliage d'étude 2024 T351.....	75
Figure I.3 : Fraction surfacique des particules intermétalliques grossières de surface supérieure à $1\mu\text{m}^2$ pour la face L-TL en fonction du nombre d'images traitées	76
Figure I.4 : Densité surfacique de particules intermétalliques grossières de surface supérieure à $1\mu\text{m}^2$ suivant les différents plans de la tôle.....	77
Figure I.5 : a) Image en mode électrons rétrodiffusés de l'alliage d'aluminium 2024 T351. Les carrés blancs indiquent les zones au niveau desquelles les pointés EDX ont été réalisés pour donner les spectres présentés en b) et c).....	78
Figure I.6 : a) Image en champ clair d'un grain d'AA 2024 orienté en axe de zone [011] et de précipités intragranulaires de type Al-Cu-Mg ; Al-Cu-Mn-Fe ; Al-Cu-Mn b) précipité Al-Cu-Mn de forme soucoupe c) précipité Al-Cu-Mn de forme baguette	79
Figure I.7 : Image en champ clair de la précipitation continue aux joints de grains de l'alliage d'aluminium 2024 T351 étudié.....	79
Figure I.8 : Dimensions des éprouvettes de traction utilisées	81
Figure I.9 : Essais de traction à 10^{-3} s^{-1} selon la direction TC sur un matériau sain	82
Table I.2 : Propriétés mécaniques du matériau d'étude sain	82
Figure I.10 : Electrode de travail en alliage d'aluminium 2024 T351 après exposition au milieu NaCl 1M	83
Figure I.11 : Suivi du potentiel libre en milieu NaCl 1M pendant 3000 h	83
Figure I.12 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'alliage d'aluminium 2024 T351 en milieu NaCl 1 M, vitesse de balayage 250mV/h, à température ambiante	84
Figure I.13 : Images au MO des échantillons après 6 h d'immersion continue en milieu NaCl : a) surface b) en coupe.....	85
Figure II.1 : Schéma de principe de l'exposition en laboratoire : immersion continue – essais de corrosion avec cyclages	87
Figure II.2 : a) Chambre d'exposition des essais en Brouillard Salin neutre ; b) site d'exposition naturel des échantillons : île du Pilier	88
Figure II.3 : Schéma de préparation des échantillons	88
Figure III.1 : Défauts de corrosion intergranulaire observés sur des échantillons d'alliage 2024 en microscopie optique après immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pendant : a) b) 24h et c) d) 168h	90

Figure III.2 : Méthodologie mise en place pour analyser la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire pour l'alliage d'aluminium 2024.....	90
Figure III.3 : Représentation des trois méthodes de caractérisation optique développées sur un défaut de corrosion intergranulaire obtenu après immersion continue.....	91
Figure III.4 : Distribution des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire pour un échantillon d'AA 2024 après 6h d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante.....	92
Figure III.5 : Evolution de la distribution des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire développés dans l'alliage AA 2024 en fonction de la durée d'immersion continue : a) 6h, b) 24h, c) 168h, d) 3000h en milieu NaCl 1M à température ambiante.	93
Figure III.6 : Evolution de la profondeur moyenne des deux populations de défauts de corrosion intergranulaire observés pour l'alliage AA 2024 en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante.	94
Figure III.7 : Evolution de la répartition des défauts de corrosion intergranulaire en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pour l'alliage AA 2024.	95
Figure III.8 : Evolution de la densité linéique de défauts de corrosion intergranulaire en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pour l'alliage AA 2024.	96
Figure III.9 : Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire : a) après 72h d'immersion continue, b) après 72h au Brouillard Salin Neutre, c) après 1 mois d'exposition en milieu naturel.....	97
Figure III.10 : Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire après exposition en milieu NaCl 1 M à température ambiante pour l'alliage AA 2024 : a) 24h d'immersion continue, b) essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, c) essais de corrosion avec cyclages (phase d'émersion à températures négatives)	97
Figure III.11 : Distribution de la profondeur des défauts de corrosion de l'alliage AA 2024 après: a) essais de corrosion avec cyclages à température ambiante, b) essais de corrosion avec cyclages (phase d'émersion à température négative) et c) essais de type BSN pour différentes durées d'exposition au Brouillard Salin Neutre : 24h, 168h, 1200h.	98
Figure III.12 : Evolution de la profondeur moyenne des deux populations de défauts présentes en fonction des conditions d'expositions : a) cyclages CA et CF, b) Brouillard Salin Neutre.	99
Figure III.13 : Densité linéique des défauts de corrosion intergranulaire pour différentes conditions d'exposition de l'alliage AA 2024 au milieu agressif : a) essais de corrosion avec cyclages, b) Brouillard Salin Neutre	100
Figure III.14 : Principe de prélèvement d'une lame FIB.....	102
Figure III.15 : Photomontage en champ clair d'images MET montrant un défaut de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante.	104
Figure III.16 : a) Image MET en champ clair montrant une couche enrichie en cuivre à l'interface matrice-défaut de corrosion pour un échantillon de l'alliage industriel 2024	

T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1 M à température ambiante. Le cercle noir représente la zone sélectionnée pour la DEAS obtenue en b).....	105
Figure III.17 : a) Image STEM LAADF b) avec le profil ligne EDX réalisé à l'interface entre l'alliage et le défaut de corrosion intergranulaire	106
Figure III.18 : a) Images STEM LAADF de l'interface alliage/défaut de corrosion intergranulaire montrant les nanoparticules ; b) analyses EELS au seuil $L_{2,3}$ du cuivre des nanoparticules dans la couche interfaciale. Ces signatures sont comparées à celles obtenues sur des oxydes de cuivre et du cuivre métallique de référence.....	107
Figure III.19 : a) Image STEM LAADF de l'interface défaut de corrosion/alliage, les points noirs représentant les analyses EELS effectuées b) au sein du défaut de corrosion. Pour plus de clarté, seul un spectre a été représenté et comparé au spectre de référence de l'alumine α, γ et amorphe.....	108
Figure III.20 : a) Photomontage d'images MET en champ clair d'un défaut de corrosion intergranulaire avec les grains délimités ; b) image MET de la pointe de défaut observée associée au c) diagramme de diffraction électronique obtenu en sélectionnant l'aire représentée par un cercle blanc sur l'image b) et d) profil ligne EDX représenté par la flèche blanche sur l'image b).	109
Figure III.21 : Photomontage d'images MET en champ clair d'un défaut de corrosion intergranulaire généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages à température ambiante en milieu NaCl 1M.	111
Figure III.22 : a) Image MET en champ clair de la pointe du défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages à température ambiante ; b) Image de l'interface défaut de corrosion / matrice.....	111
Figure III.23 : a) Photomontage d'images MET en champ clair d'un défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages (émersion à température négative)	112
Figure III.24 : a) Image MET en champ clair de la pointe d'un défaut de corrosion généré lors d'un essai de corrosion avec cyclages (émersion à des températures négatives), b) diffraction en aire sélectionnée schématisée par le cercle noir sur la figure a) , c) profil EDX à l'interface défaut de corrosion/matrice (ligne blanche sur l'image a)).....	113
Figure III.25 : a) Image MET en champ clair de défauts de corrosion générés par exposition au brouillard salin neutre, b) et c) zoom d'une partie de l'image montrant des défauts ramifiés et fins	114
Figure III.26 : a) Image MET en champ clair d'un défaut de corrosion généré par exposition au BSN, b) image haute résolution de la zone sélectionnée par un carré blanc sur la figure a).....	115

Chapitre III : Détermination des Cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire

Figure I.1 : Analyser Bruker G8 GALILEO ON/H pour la mesure rapide de la teneur en oxygène, azote et hydrogène au sein de différents matériaux (Oxley, 2011).....	133
Figure I.2 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps pendant une polarisation à -0,8V / ECS en milieu H ₂ SO ₄ 10mM d'un échantillon d'alliage 2024 T351	134
Figure I.3 : Explication du protocole Traction pour Corrosion (TpC).....	135
Figure II.1 : Comparaison de la profondeur moyenne des défauts de corrosion obtenue par observation en microscopie optique (défauts courts et défauts longs) et de la profondeur moyenne d'endommagement en corrosion obtenue par application du protocole TpC.	137
Figure II.2 : Evolution de la teneur en hydrogène au sein du matériau en fonction de la durée d'immersion continue en milieu NaCl 1M.....	139
Figure II.3 : Evolution du potentiel de corrosion d'échantillons d'alliage 2024 non chargés et chargés en hydrogène pour différentes concentrations du milieu NaCl : a) NaCl 1M, b) NaCl 0,01M et c) NaCl 0,005M	142
Figure II.4 : a) Observation en microscopie optique de défauts de corrosion intergranulaire sur un échantillon d'alliage 2024 exposé par immersion continue au milieu NaCl 0,005M pendant 6h, b) observation en microscopie optique de défauts de corrosion intergranulaire sur un échantillon d'alliage 2024 préalablement chargé cathodiquement en hydrogène (polarisation en milieu acide sulfurique pendant 40h) puis exposé par immersion continue au milieu NaCl 0,005M pendant 6h, c) faciès de rupture d'un échantillon d'alliage 2024 non chargé en hydrogène après immersion continue de 24h en milieu NaCl 0,005M d) faciès de rupture d'un échantillon d'alliage 2024 préalablement chargé en hydrogène (polarisation en milieu acide sulfurique pendant 40h) puis exposé par immersion continue au milieu 0,005M pendant 24h.....	144
Figure II.5 : Comparaison du comportement mécanique lors d'un essai de traction uniaxiale d'éprouvettes pré-corrodées par immersion continue en milieu NaCl 1M pour différentes durées d'exposition avec un matériau sain; a) temps d'immersion courts (<168h) , b) temps d'immersion longs (>168h).....	147
Figure II.6 : Schématisation d'une vue en coupe d'éprouvette de traction après immersion continue en milieu NaCl 1M : a) temps d'immersion courts (<168h), b) temps d'immersion longs (>168h).....	148
Figure II.7 : Principe de mesure de l'endommagement en corrosion par analyse fractographique.....	149
Figure II.8 : comparaison des profondeurs moyennes de zone endommagée par la corrosion déterminées par application du protocole TpC et par analyse des faciès de rupture dans le cadre d'une exposition en immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante.....	150
Figure III.1 : Comparaison des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par application du protocole TpC, par analyse des faciès de rupture et	

par observation en MO pour des expositions de type essais de corrosion avec cyclages. Les résultats obtenus pour une immersion continue de 24 h sont rappelés pour comparaison	152
Figure III.2 : Comparaison des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par application du protocole TpC, par analyse des faciès de rupture et par observation en MO pour des expositions de type Brouillard Salin Neutre.....	154
Figure III.3 : Comparaison des profondeurs moyennes de la zone endommagée en corrosion obtenues par application du protocole TpC, par analyse des faciès de rupture et par observation en MO pour des expositions en milieu naturel.....	155
Figure III.4 : Evolution de la teneur en hydrogène au sein du matériau en fonction du type d'exposition	158
Figure III.5 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024 T351 en fonction de la durée de chargement en hydrogène par voir cathodique lors d'un test de traction uniaxiale.....	162

Chapitre IV : Influence de l'hydrogène sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire

Figure I.1 : Protocole de préparation des échantillons avant analyse SKPFM	181
Figure I.2 : Procédure de montage des images SKPFM. Les deux premières images SKPFM sont représentées pour expliquer la procédure de superposition des images.	182
Figure I.3 : Evolution de la différence de potentiel $\Delta V = V_{\infty} - V_x$ en fonction de la distance à la surface chargée pour un matériau non chargé en hydrogène et un matériau chargé pendant 15h. V_{∞} est la valeur du potentiel de surface mesurée sur l'échantillon loin de la surface de chargement.	183
Figure I.4 : a) Evolution du potentiel de surface ΔV en fonction de la distance à la face de chargement pour un matériau chargé en hydrogène pendant différentes durées ; b) Evolution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène et du ΔV_{\max} en fonction de la durée de chargement. La ligne continue représente les résultats obtenus en appliquant l'équation de diffusion de Fick.	184
Tableau I.1 : Evolution de la teneur en l'hydrogène au sein du matériau en fonction de la durée de chargement	186
Figure I.5 : Evolution de la variation du potentiel de surface ΔV en fonction de la distance à la surface de chargement pour un matériau chargé pendant 15h après différentes durées de désorption à l'air ambiant.....	187
Figure I.6 : Evolution de ΔV en fonction de la distance à la surface de chargement pour un échantillon chargé en hydrogène pendant 15 h et un échantillon chargé pendant 15 h puis maintenu pendant 2 h à 130°C. Pour comparaison, le profil correspondant à un échantillon non chargé en hydrogène et exposé pendant 2 h à 130°C est tracé.	188
Figure I.7 : a) Désorption de H ₂ dans des échantillons d'alliage d'aluminium 2024 T3 pour une montée en température continue jusqu'à 600 °C. Epaisseur des échantillons 1,8 mm ; (b) agrandissement du graphique a) pour les régions allant jusqu'à 1,0 µgH ₂ /min (Kamoutsi, et al., 2006)	189

Figure I.8 : Protocole de préparation des échantillons corrodés avant les analyses SKPFM	190
Figure I.9 : Images AFM d'un défaut de corrosion intergranulaire généré après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante en topographie a) et en potentiel de surface b) ; les images c) (cartographie en topographie) et d) (cartographie en potentiel) sont des agrandissements de la zone sélectionnée représentée par le carré en pointillés noirs sur l'image b). La figure e) représente l'évolution de la topographie ainsi que du potentiel de surface le long de la ligne tracée en pointillés sur les figures c) et d).....	191
Figure I.10 : Cartographie du potentiel de surface obtenue par SKPFM de la même zone d'un échantillon d'alliage d'aluminium 2024 : a) après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 1M et après un traitement thermique supplémentaire de 2h à 130°C (b) puis 200°C en c) et 410°C en d). Profils de ΔV après différents traitements thermiques le long des segments 1 (e) et 2 (f). Les segments 1 et 2 correspondent aux traits blancs sur les figures a), b), c) et d).	193
Figure I.12 : Scan 2D de l'amplitude du courant alternatif (AC) mesuré pour un échantillon d'aluminium 2024 chargé en hydrogène pendant 48h. Les mesures AC-SECM ont été réalisées en milieu Na_2SO_4 1mM avec un potentiel appliqué à la sonde de $E_{\text{corr}} \pm 100\text{mV}$ et une fréquence de perturbation de 8 kHz appliquée à la sonde.	198
Figure I.13 : Evolution de l'amplitude du courant alternatif normalisé moyenné selon y en fonction de la distance à la face de chargement (x) pour des matériaux non chargés et chargés pendant 48h en hydrogène. Pour comparaison, les valeurs obtenues en SKPFM (évolution de la différence de potentiel de surface ΔV) pour des matériaux non chargés et chargés pendant 48h sont également représentées.	199
Figure I.14 : Spectre d'impédance locale type obtenu sur une région ne contenant pas d'hydrogène (carrés blancs) et sur une région contenant de l'hydrogène (carrés noirs) (échantillon chargé pendant 15h).	200
Figure I.15 : Evolution du courant normalisé $ i_{\text{norm}} $ en fonction de la distance à la face de chargement (x) d' échantillons chargés 15 h en hydrogène juste après chargement et après avoir été chauffés à 130°C pendant 2h.	202
Figure II.1 : Photomontage en champ clair d'images MET montrant un défaut de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 5mM à température ambiante. L'échantillon avait été préalablement chargé en hydrogène pendant 40h.....	205
Figure II.2 : a) et b) Image MET avec c) le profil ligne EDX réalisé à l'interface matrice (contenant un précipité) / défaut de corrosion intergranulaire	205
Figure II.3 : Photomontage d'images MET montrant une ramification d'un défaut de corrosion intergranulaire dans l'alliage d'aluminium 2024 T351 après 24h d'immersion continue en milieu NaCl 5mM à température ambiante. L'échantillon avait été préalablement chargé en hydrogène pendant 40h.	206
Tableau II.1 : Protocole de préparation des échantillons d'alliage d'aluminium 2024 avant les analyses EBSD.....	208

Figure II.4 : Répartition des différentes interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024 étudié. La courbe noire représente la distribution caractéristique de désorientation des frontières d'un ensemble de grains répartis de manière totalement aléatoire et possédant une symétrie cubique (Humphreys, et al., 2004).....	209
Figure II.5 : Répartition de l'aire des grains présents au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351 étudié.....	210
Figure II.6 : Répartition des joints de grains spéciaux présents au sein du matériau d'étude	211
Figure II.7 : Principe d'exploitation des analyses EBSD couplées à des observations MEB (BSE) afin d'identifier de manière précise les interfaces corrodées.	212
Figure II.8 : Distribution de la désorientation des interfaces corrodées après immersion continue pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante	212
Figure II.9 : Distribution de la désorientation des interfaces corrodées après immersion continue pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante avec et sans pré-chargement en hydrogène de l'échantillon	214
Figure II.10 : Distribution de la désorientation des joints de grains corrodés après immersion continue pendant 24h en milieu NaCl 5mM à température ambiante avec et sans pré-chargement en hydrogène. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour un échantillon sain	215
Tableau II.3 : Analyse statistique de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024 : JG = Joints de grains	216
Figure II.11 : Evolution de l'indice de sensibilité à la corrosion intergranulaire des interfaces présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024. Comparaison entre un matériaux chargé et non chargé en hydrogène.	217
Figure II.12 : a) Distribution de l'aire des grains présentant au moins une interface corrodée avec et sans chargement en hydrogène. Ces distributions sont comparées à celle acquise pour un matériau sain. b) focus sur les grains dont l'aire est inférieure à 30 000 μm^2	218
Figure II.13 : Mécanisme de propagation des défauts de corrosion intergranulaire au sein de l'alliage d'aluminium 2024 T351.....	220
Figure II.14 : Illustration du mécanisme proposé à travers des observations MO de défauts de corrosion intergranulaire générés suivant différentes conditions d'exposition. De gauche à droite : après immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pendant une durée inférieure à 168h – après immersion continue en milieu NaCl 5mM à température ambiante pendant une durée de 6h (matériau pré-chargé en hydrogène) - après immersion continue en milieu NaCl 1M à température ambiante pendant une durée supérieure à 168h	222

Résumé :

La prédiction des durées de vie des pièces de structures aéronautiques a toujours été une problématique à la fois complexe et capitale dans ce domaine de l'industrie. Néanmoins, la majorité des tests existant à l'heure actuelle cherche à évaluer la capacité des matériaux à résister aux sollicitations mécaniques notamment en fatigue. Les problématiques liées à l'endommagement causé par l'environnement comme la corrosion sont encore mal comprises. En effet, bien que certains tests permettent de détecter et de caractériser cet endommagement, aucun outil fiable de prédiction des vitesses de propagation des défauts de corrosion intergranulaire n'existe. Ainsi, actuellement, un défaut de corrosion détecté induit systématiquement un changement de la pièce. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette problématique ; ils ont pour but de comprendre les phénomènes de corrosion intergranulaire sur l'alliage d'aluminium 2024, le plus utilisé dans le secteur aéronautique, et d'étudier les cinétiques de propagation des défauts de corrosion. L'étude s'appuie sur une approche multi-échelle des processus de corrosion, des états microstructuraux et de l'influence de l'hydrogène. Ce projet s'inscrit également dans une dynamique de collaboration avec Airbus Group et l'Université de Bourgogne dans le cadre du projet ANR M-SCOT (Multi-Scale Corrosion Testing ANR-14-CE07-0027-01).

Mots clés : Alliages d'aluminium, corrosion intergranulaire, hydrogène, prédiction des durées de vie

Abstract:

Nowadays, cracks kinetics is a key point in aircraft risk and reliability analysis. In particular, the propagation of corrosion defects is of special interest and could promote an early mechanical crack initiation. However, today most of the tests are calibrated to control mechanical damage and do not take into account the propagation of the corrosion defects. Indeed, when a corrosion defect is observed, the airplane part is automatically changed which leads to high manufacturing costs. The aim of this work is to understand the intergranular corrosion mechanisms and to study the propagation kinetics of the corrosion defects in an aeronautical reference alloy, i.e. the 2024-T351 aluminium alloy. A multiscale approach of the corrosion processes, the microstructural states as well as hydrogen influence was performed. This work is supported by ANR-14-CE07-0027-01 – M-SCOT: Multi Scale COrrosion Testing.

Keywords: Aluminium alloys, intergranular corrosion, hydrogen, lifetime prediction