

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)
Cotutelle internationale avec "Université de Pitești - Roumanie"*

Présentée et soutenue par Nicoleta RADUTOIU
Le mercredi 3 juillet 2013

Nicoleta RADUTOIU

**Titre : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LE COMPORTEMENT EN
CORROSION A L'ECHELLE LOCALE DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM EN AW 2024**

Ecole doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM: Science et génie des matériaux- CO034

Unité de recherche :

Laboratoire Génie de Production – Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes

Directeur(s) de Thèse :

Mme Marioara ABRUDEANU

M. Jacques-Alain PETIT

JURY

*Mme C. BLANC
M. J.P. MILLET
M. P. SCHMUTZ
M. R. OLTRA
M. S. CIUCA
Mme M. ABRUDEANU
M. J.A. PETIT
M. L. LACROIX
M. J. ALEXIS*

*Professeur à l'INP - Toulouse
Professeur à l'INSA - Lyon
Maître de Conférences à l'EMPA - Dübendorf
Directeur de recherche au CNRS – Dijon
Maître de Conférences à l'UPB - Bucarest
Professeur à l'UPIT – Pitești
Professeur à l'ENI - Tarbes
Maître de Conférences à l'ENI – Tarbes
Maître de Conférences à l'ENI – Tarbes*

*Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Directeur de thèse
Co-encadrant
Invité*

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I- Etude bibliographique | 3 |
| I.1 Généralités sur les alliages d'aluminium | 3 |
| I.2 Traitements thermiques des alliages de la série 2xxx..... | 5 |
| I.2.1 Traitements d'homogénéisation..... | 5 |
| I.2.2 Traitements d'adoucissement..... | 5 |
| I.2.3 Traitements de durcissement structural..... | 6 |
| I.3 Microstructure des alliages de la série 2xxx..... | 9 |
| I.3.1 Nature des phases des alliages de la série 2xxx | 9 |
| I.3.2 Précipitation durcissante..... | 10 |
| I.3.2.1 Séquence de précipitation..... | 10 |
| I.3.2.2 Nature des phases durcissantes | 11 |
| I.4 Propriétés mécaniques des alliages d'aluminium de la série 2xxx | 13 |
| I.4.1 Evolution de la dureté | 13 |
| I.4.2. Evolution de la résistance mécanique | 15 |
| I.4.3 Evolution de l'allongement | 16 |
| I.5 Comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 2xxx | 17 |
| I.5.1 Formes spécifiques de corrosion des alliages d'aluminium..... | 18 |
| I.5.2 Sensibilité des alliages d'aluminium de la série 2xxx à la corrosion localisée..... | 19 |
| I.5.2.1 Corrosion par piqûres des alliages de la série 2xxx | 19 |
| I.5.2.2 Corrosion intergranulaire des alliages de la série 2xxx..... | 25 |
| I.5.2.3 Influence des traitements thermiques sur la corrosion localisée..... | 28 |
| I.5.3 Etude du rôle des particules intermétalliques sur le comportement en corrosion par l'emploi de techniques locales..... | 30 |
| I.5.3.1 Intérêts des techniques existantes | 30 |
| I.5.3.2 Influence du traitement thermique sur le comportement des particules intermétalliques | 39 |
| Conclusions du chapitre I | 42 |
| Chapitre II – Méthodes et techniques expérimentales | 44 |
| II.1 Présentation du matériau | 44 |
| II.2 Traitements thermiques | 44 |
| II.2.1 Gamme de traitement thermique | 44 |
| II.2.2 Détermination de l'état sur-revenu | 45 |
| II.3 Methodologie et moyens mis en œuvre pour caractériser les états métallurgiques de l'alliage 2024..... | 47 |
| II.3.1 Microstructure de la matrice | 47 |
| II.3.1.1 Microscopie optique..... | 47 |

| | |
|--|----|
| II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage..... | 47 |
| II.3.1.3 Préparation des échantillons..... | 48 |
| II.3.2 Nature et densité des précipités grossiers..... | 48 |
| II.3.2.1 Mise en place d'une méthodologie pour l'étude de la répartition des particules intermétalliques grossières | 48 |
| II.3.3 Nature et densité de précipitation durcissante..... | 50 |
| II.3.3.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 50 |
| II.3.3.2 Microscopie en transmission (MET) | 51 |
| II.3.4 Propriétés mécaniques..... | 52 |
| II.3.4.1 Essais de traction | 52 |
| II.3.4.2 Mesurés de la dureté..... | 53 |
| II.4 Methodologie et moyens mis en œuvre pour l'étude du comportement en corrosion de l'alliage 2024..... | 54 |
| II.4.1 Cellule électrochimique..... | 54 |
| II.4.2 Mesures de potentiel libre | 54 |
| II.4.3 Courbes de polarisation | 55 |
| II.4.4 Microscopie à force atomique | 55 |
| II.4.4.1 Microscopie à force atomique en mode Tapping..... | 56 |
| II.4.4.2 Microscopie à force atomique en mode Kelvin..... | 57 |
| Chapitre III - Etats métallurgiques à différentes échelles de l'alliage 2024 en fonction du revenu ... | 59 |
| III.1 Etat métallurgique et macrostructure | 59 |
| III.1.1 Structure granulaire..... | 59 |
| III.1.2 Etat de précipitation | 60 |
| III.1.3 Microstructure | 61 |
| III.1.3.1 Précipitation intermétallique grossière..... | 61 |
| III.1.3.2 Répartition de la précipitation intermétallique grossière..... | 64 |
| III.1.3.3 Précipitation nanométrique..... | 72 |
| III.2 Propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique..... | 75 |
| III.2.1 Macroductilité..... | 75 |
| III.2.2 Traction à l'échelle macroscopique | 76 |
| III.3 Propriétés mécaniques à l'échelle locale | 87 |
| III.3.1 Essais de traction à l'échelle locale..... | 87 |
| III.3.2 Nanoindentation..... | 88 |
| III.3.2.1 Matrice d'aluminium | 89 |
| III.3.2.2 Précipités intermétalliques grossiers | 90 |
| Conclusions du chapitre III | 93 |
| Chapitre IV - Etude de la corrosion, à différentes échelles, de l'alliage 2024 en fonction du revenu | 98 |
| IV.1 Comportement global en corrosion de l'alliage 2024 en fonction du revenu | 98 |

| | |
|--|-----|
| IV.1.1 Suivi du potentiel libre..... | 98 |
| IV.1.2 Courbes de polarisation potentiocinétiques..... | 102 |
| IV.1.2.1 Polarisation cathodique..... | 105 |
| IV.1.2.2 Polarisation anodique..... | 107 |
| IV.2 Comportement en corrosion de l'alliage 2024 en fonction du revenu à l'échelle locale..... | 109 |
| IV.2.1 Potentiel de surface KFM avant immersion..... | 109 |
| IV.2.2 Potentiel de surface KFM après immersion..... | 119 |
| IV.2.3 Dissolution des particules intermétalliques grossières..... | 126 |
| IV.2.4 Evaluation du taux de corrosion..... | 132 |
| IV.3 Abattement des propriétés mécaniques à différentes échelles..... | 133 |
| IV.3.1 Morphologie des défauts causant l'abattement (endommagement)..... | 133 |
| IV.3.2 Abattement des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique..... | 136 |
| IV.3.3 Abattement des propriétés mécaniques à l'échelle microscopique..... | 139 |
| IV.3.3.1 Influence du milieu corrosif sur les propriétés mécaniques..... | 139 |
| IV.3.3.2 Effet d'une précontrainte (ou écrouissage) sur la sensibilité à la corrosion localisée..... | 145 |
| IV.3.4 Abattement des propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières..... | 152 |
| Conclusions du chapitre IV..... | 154 |
| Conclusions générales..... | 158 |
| Références bibliographiques..... | 162 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Schéma représentatif du traitement thermique de durcissement par précipitation pour les alliages d'aluminium 2xxx, 6xxx ou 7xxx [Dev86]. | 6 |
| Figure I-2 : (a) Evolution de la dureté en fonction de la durée de revenu. (b) Evolution des propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion après le revenu au pic [Shr76]. | 8 |
| Figure I-3 : Sections isothermes à 190 °C et à 500 °C du diagramme ternaire Al-Cu-Mg [Rav03]. | 9 |
| Figure I-4 : Evolution de la dureté et de la résistance mécanique au cours d'un traitement thermique après trempe fraîche d'un alliage Al-Cu-Mg [Smi96]. | 13 |
| Figure I-5 : Evolution de la dureté d'un alliage Al-Cu-Mg à 150 °C [Rin00]. | 14 |
| Figure I-6 : Evolution de la dureté Rockwell (HRB) d'un alliage 2024 en fonction de la durée de revenu (h) pour 3 températures (a) sans pré-écrouissage, (b) avec pré-écrouissage de 1,5 % [Shi96]. | 15 |
| Figure I-7 : Evolution de la charge à la rupture au cours d'un traitement thermique de revenu d'un alliage d'aluminium 2024 [Dev86]. | 15 |
| Figure I-8 : Evolution de la limite élastique au cours d'un traitement thermique de revenu d'un alliage d'aluminium 2024 [Dev86]. | 16 |
| Figure I-9 : Evolution de l'allongement au cours d'un traitement thermique de revenu d'un alliage d'aluminium 2024 [Dev86]. | 17 |
| Figure I-10 : Couches et phénomènes d'adsorption du film d'oxyde [Var04]. | 17 |
| Figure I-11 : Mécanismes de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [Var04]. | 20 |
| Figure I-12 : Schéma du mécanisme de "dealloying" d'une particule de phase S-Al ₂ CuMg d'un alliage d'aluminium 2024-T351 dans un milieu sulfate et chlorure [Lac08 ^a]. | 21 |
| Figure I-13 : Observation MEB des particules S-Al ₂ CuMg pour 5 min, 10 min et 15 min d'exposition dans un milieu NaCl 0.1 M [Boa11]. | 22 |
| Figure I-14 : Observations MEB des particules de type : Al(Cu,Mn,Fe) (a) et (b) et (Al,Cu) _x (Fe,Mn) _y Si (c) et (d) après 120 min d'exposition dans un milieu NaCl 0.1 M [Boa11]. | 23 |
| Figure I-15 : Corrosion localisée au niveau de particules intermétalliques grossières [Boa11]. | 24 |
| Figure I-16 : Micrographie MEB : (a) dissolution des particules intermétalliques ; (b) trenching [Boa08]. | 25 |
| Figure I-17 : Deux formes d'attaque de la corrosion par piqure ; (a) dissolution des particules intermétalliques ; (b) trenching [Boa08]. | 25 |
| Figure I-18 : Courbe intensité - potentiel de l'aluminium pur et de l'alliage d'aluminium- 4 % cuivre en solution chlorurée d'après [Gal70]. | 26 |
| Figure I-19 : Courbe de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 en solution NaCl 1M [Gui99]. | 27 |
| Figure I-20: (A) Effet de la vitesse de trempe sur le potentiel et la sensibilité à la corrosion localisée ; (B) Effet de la vitesse de trempe sur la microstructure [Ket63]. | 28 |

| | |
|---|----|
| Figure I-21: Cinétique de la corrosion intergranulaire pour différents états métallurgiques [Zha02]. | 29 |
| Figure I-22 : Observations des échantillons de l'alliage d'aluminium 2024-T8 attaqués à : OCP= -740 mV/SCE (a) et OCP = -580 mV/SCE (b) [Zha02]..... | 30 |
| Figure I-23 : Analyse MEB et mesure du potentiel par AFM pour une particule « bi-polaire »(Al-Cu-Mg en peau et Al-Cu-Mn-Fe-Si au cœur) de l'alliage d'aluminium 2024 trempé [Cam02]..... | 31 |
| Figure I-24 : (a) Observations MEB des coupoles de produits de corrosion après 30 min dans NaCl 0.1M. (b) Image de la coupoles et cartographie de rayon X d'un anneau de produits de corrosion [Boa08]..... | 34 |
| Figure I-25 : Modèle de corrosion « coopérative » [Hug11]. | 35 |
| Figure I-26 : Modèle de la corrosion « coopérative » [Boa08]. | 36 |
| Figure I-27 : Courbes de polarisation locales (vitesse de balayage de potentiel de 16,6 mV/s, microcapillaire de 25 µm) déterminées sur des zones contenant la matrice et les précipités : (a) Al ₂ Cu, (b) oxyde et (c) Al-Si-Mn-Fe-Cu [Kra09]..... | 37 |
| Figure I-28 : Observation MEB d'une particule en forme de coquille après un temps à l'air de 81 secondes avant trempe à l'eau [Cam00]..... | 39 |
| Figure I-29 : (a) Phases S' sous forme de plaquettes et d'aiguilles ; (b) Zones PFZ autour d'un joint de grain [Zha03]. | 40 |
| Figure II-1 : Evolution de la dureté en fonction du temps de revenu pour 150 °C, 170 °C et 190 °C. | 45 |
| Figure II-2 : Evolution de la dureté expérimentale comparativement aux données de la littérature en fonction du temps de revenu. | 46 |
| Figure II-3 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés des précipités grossiers dans un alliage 2024..... | 48 |
| Figure II-4 : (a) Analyse d'image d'une micrographie optique réalisée à X20 ; (b) fraction surfacique représentée en fonction de la surface totale analysée. | 49 |
| Figure II-5 : Schéma de la méthode utilisée pour l'analyse de la distribution des particules intermétalliques d'un alliage 2024 T351..... | 50 |
| Figure II-6 : Exemple d'un termogramme DSC d'un alliage 2024-T351 pour trois vitesses de balayage [Yan06]..... | 51 |
| Figure II-7 : Géométrie d'une éprouvette de traction dans le plan TL/TC pour la machine Instron (a) et la platine DEBEN (b)..... | 52 |
| Figure II-8 : Exemple des particules grossières indentées (a) particule S-Al ₂ CuMg et (b) particules Al(Cu,Mn,Fe,Si)..... | 54 |
| Figure II-9 : Image d'une pointe AFM [www.nanoworld.com]..... | 55 |
| Figure II-10 : Schéma du fonctionnement en mode Tapping de l'AFM [www.veeco.com]..... | 56 |
| Figure II-11 : Schéma de principe simplifié du KFM, le mode Lift [Lac08]..... | 57 |

| | |
|---|----|
| Figure III-1 : Définition des plans et directions de la tôle laminée..... | 59 |
| Figure III-2 : Observation optique de l'alliage 2024 sur-revenu pour les températures de traitement de 150, 175 et 190 °C après attaque Keller..... | 60 |
| Figure III-3 : Thermogrammes DSC réalisées sur l'alliage 2024 à l'état T351, revenu au pic et sur-revenu pour les trois températures de revenu, 150 (a),175(b) et 190 °C(c)..... | 61 |
| Figure III-4 : Micrographie optique représentant les particules intermétalliques de type Al_2CuMg et $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ | 62 |
| Figure III-5 : Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés des particules intermétalliques grossières de type Al_2CuMg (a) et de type $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ (b) pour l'état sur-revenu (T7)...... | 62 |
| Figure III-6 : Observation MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une particule « coquille »..... | 64 |
| Figure III-7 : Densité surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée pour les états T351 et trempe fraîche (TF)..... | 65 |
| Figure III-8a : Densité surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée pour les états revenus (T6)..... | 66 |
| Figure III-8b : Densité surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée pour les états sur-revenus (T7)...... | 66 |
| Figure III-9 : Fraction surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée, pour les états T351 et TF..... | 68 |
| Figure III-10a : Fraction surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée, pour les états revenus (T6). | 68 |
| Figure III-10b : Fraction surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée, pour les états sur-revenus (T7). | 69 |
| Figure III-11 : Distribution du diamètre équivalent des particules intermétalliques pour les états T351 et TF..... | 70 |
| Figure III-12a : Distribution des diamètres équivalents des particules intermétallique pour les états revenus (T6)..... | 71 |
| Figure III-12b : Distribution des diamètres équivalents des particules intermétallique pour les états sur-revenus (T7). | 71 |
| Figure III-13 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la matrice, des précipités grossiers et des précipités aciculaires..... | 72 |
| Figure III-14 : Observation en MET en transmission de deux types des particules : arrondie (a) et en plaquette de type $Al_{11}Cu_5Mn_3$ (b). | 72 |
| Figure III-15 : Analyses EDX du précipité de type Al-Cu-Mn (a) et de la matrice (b)..... | 73 |
| Figure III-16 : Observation en microscopie électronique en transmission d'un précipité de type Al_7Cu_2Fe (a) et cliché de diffraction électronique selon l'axe de zone $[-2\ 1\ 1]$ (b). | 74 |
| Figure III-17 : Analyse MET d'une zone avec un spot électronique de 2 nm. | 74 |

| | |
|--|----|
| Figure III-18 : Courbes de dureté en fonction de la durée de traitement..... | 75 |
| Figure III-19 : Courbes chargement –déchargement de l’alliage 2024 revenu (a) et sur-revenu (b). | 76 |
| Figure III-20 : Courbes contrainte-déformation de l’alliage en fonction de la durée de revenu à 190 °C..... | 77 |
| Figure III-21 : Contrainte maximale en traction et dureté Vickers de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 190 °C..... | 78 |
| Figure III-22a : Comparaison de la résistance mécanique et de la limite élasticité de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 190 °C..... | 78 |
| Figure III-22b : Comparaison de l’allongement à rupture de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 190 °C..... | 79 |
| Figure III-23 : Courbes contrainte-déformation de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C..... | 79 |
| Figure III-24 : Contrainte maximale en traction et dureté Vickers de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C..... | 80 |
| Figure III-25a : Comparaison de la résistance mécanique et de la limite élasticité de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C..... | 80 |
| Figure III-25b : Comparaison de l’allongement à rupture de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C..... | 81 |
| Figure IV-26 : Courbes contrainte-déformation de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 150 °C..... | 81 |
| Figure III-27a : Comparaison de la résistance mécanique et de la limite élastique de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 150 °C..... | 82 |
| Figure III-27b : Comparaison de l’allongement à rupture de l’alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 150 °C..... | 82 |
| Figure III-28 : Contrainte maximale en traction et dureté Vickers de l’alliage 2024 en fonction du temps de revenu à 150 °C..... | 83 |
| Figure III-29 : Courbes contrainte-déformation pour l’état T351 et T7 pour les températures de 150, 175 et 190 °C (36 j, 50 h et 24 h respectivement)..... | 84 |
| Figure III-30 : Propriétés mécaniques (Rm, Re, A %) en fonction de la durée du revenu à 150, 175 et 190 °C (comparaison avec les données de la littérature)..... | 85 |
| Figure III-31 : Faciès de rupture ductile pour des éprouvettes après traction de l’alliage 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d)..... | 86 |
| Figure III-32 : Courbes contrainte-déformation pour l’état T351 et T7 pour les températures de 150, 175, 190 °C (36 j, 50 h et 24 h respectivement)..... | 87 |
| Figure III-33 : Faciès de rupture pour des micro-éprouvettes de l’alliage 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d)..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figure III-34 : Exemple de cartographie de nanoindentation de la matrice de l'alliage 2024 sur-revenu..... | 89 |
| Figure III-35 : Courbes de chargement-déchargement pour la matrice en fonction des traitements thermiques..... | 89 |
| Figure III-36 : Evolution du module d'Young (a) et la dureté (b) en fonction de la profondeur d'indentation de la matrice pour l'état sur-revenu..... | 90 |
| Figure III-37 : Evolution des courbes de chargement-déchargement pour la matrice T351, une particule S-Al ₂ CuMg et une particule Al(Cu,Mn,Fe,Si) à l'état T7-150. | 91 |
| Figure III-38a : Distribution des particules intermétalliques grossières en fonction du module d'Young..... | 91 |
| Figure III-38b : Distribution des particules intermétalliques grossières en fonction de la dureté (b). | 92 |
| Figure III-39 : Observations MEB d'une particule de phase S-Al ₂ CuMg (a et b) et de phase..... Al(Cu,Mn,Fe,Si) (c et d)..... | 92 |
| Figure IV-1 : Suivi du potentiel libre dans NaCl 1M (a) et Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b) de l'alliage 2024 T351..... | 99 |
| Figure IV-2 : Suivi du potentiel libre dans NaCl 1M de l'alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7)..... | 99 |
| Figure IV-3 : Suivi du potentiel libre dans Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7)..... | 100 |
| Figure IV-4 : Suivi du potentiel libre dans Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 T6 et T7 à 150 °C (a), à 175 °C (b) et 190 °C (c) dans les premières heures..... | 100 |
| Figure IV-5 : Micrographies optiques de la surface de l'alliage 2024 obtenues après l'acquisition d'OCP pendant 24h dans une solution de NaCl 1M (a) et Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b)..... | 102 |
| Figure IV-6 : Courbes de polarisation dans une solution de NaCl 1M de l'alliage 2024 T351 (a), T6 et T7 à 150 °C (b), 175 °C (c) et 190 °C (d)..... | 103 |
| Figure IV-7 : Courbes de polarisation dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 T351, T6 et T7 à 150 °C (b), 175 °C (c) et 190 °C (d). | 104 |
| Figure IV-8 : Courbes de polarisation cathodique dans NaCl 1M de l'alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7)..... | 105 |
| Figure IV-9 : Courbes de polarisation cathodique dans Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7)..... | 106 |
| Figure IV-10 : Micrographies optiques de la surface de l'alliage 2024 sur-revenu obtenu après polarisation cathodique dans une solution de NaCl 1M (a) et Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b)..... | 107 |
| Figure IV-11 : Courbes de polarisation anodique dans NaCl 1M de l'alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7)..... | 107 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV-12 : Courbes de polarisation anodique dans Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7)..... | 108 |
| Figure IV-13 : Micrographies optiques de la surface de l'alliage 2024 sur-revenu obtenu après polarisation anodique dans une solution de NaCl 1M (a) et Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b). | 108 |
| Figure IV-14 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli : image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et les profils associés en topographie (d) et en potentiel (e)..... | 110 |
| Figure IV-15 : Distribution du potentiel de surface, avant corrosion, des particules Al ₂ CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) de l'alliage 2024 T351. | 112 |
| Figure IV-16 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 trempé : topographie (a) et cartographie de potentiel (b) et les profils associés en topographie (c) et en potentiel (d)..... | 112 |
| Figure IV-17 : Distribution de potentiel de surface, avant corrosion, des particules Al ₂ CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T6-150; particules Al ₂ CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T6-175; particules Al ₂ CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T6-190..... | 113 |
| Figure IV-18 : Distribution de potentiel de surface, avant corrosion, des particules Al ₂ CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T7-150; particules Al ₂ CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T7-175; particules Al ₂ CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T7-190..... | 114 |
| Figure IV-19 : Différence de potentiel de surface de particules intermétalliques dans des échantillons d'alliage 2024 T6 (a) et T7(b)..... | 115 |
| Figure IV-20 : Différence de potentiel de surface spécifique à chaque type de particule: S-Al ₂ CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b). | 116 |
| Figure IV-21 : Micrographie MEB (a) et analyse EDX (b) d'une particule de phase S-Al ₂ CuMg, localisée sur l'image (a)..... | 118 |
| Figure IV-22 : Micrographie MEB (a) et analyse EDX (b) d'une particule Al(Cu,Mn,Fe,Si), localisée sur l'image (a)..... | 118 |
| Figure IV-23 : Distribution du potentiel de surface, après corrosion, des particules Al ₂ CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) de l'alliage 2024 T351..... | 119 |
| Figure IV-24 : Distribution de potentiel de surface, après immersion, des particules Al ₂ CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T6-150; particules Al ₂ CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T6-175; particules Al ₂ CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T6-190..... | 120 |
| Figure IV-25 : Distribution de potentiel de surface, après immersion, des particules Al ₂ CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T7-150; particules Al ₂ CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T7-175; particules Al ₂ CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T7-190..... | 121 |
| Figure IV-26 : Différence de potentiel de surface de particules intermétalliques dans des échantillons d'alliage 2024 T6 (a) et (T7) (b)..... | 122 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-27 : Différence de potentiel de surface spécifique à chaque type de particules: S-Al ₂ CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b)..... | 122 |
| Figure IV-28 : Topographie et cartographie de potentiel des particules de phase Al ₂ CuMg de l'alliage 2024 T6 après 30 minutes : augmentation du potentiel de surface associé à modification de la topographie et profil de particules (c)..... | 123 |
| Figure IV-29 : Observations AFM/KFM des particules Al ₂ CuMg de l'alliage 2024 T6 après 60 min: image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et profil des particules en potentiel (d)..... | 124 |
| Figure IV-30 : Observations AFM/KFM des particules Al ₂ CuMg de l'alliage 2024 T7 après 30 min: topographie (a) et cartographie de potentiel (b) et le profil des particules (c)..... | 124 |
| Figure IV-31 : Observations AFM/KFM des particules Al ₂ CuMg de l'alliage 2024 T7 après 60 min: image MEB (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et le profil des particules (d)..... | 125 |
| Figure IV-32 : Observations des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l'alliage 2024 T6 affectées par corrosion : image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et leur profil (d)..... | 125 |
| Figure IV-33 : Observations des particules Al ₂ CuMg de l'alliage 2024 T7 après 60 min d'immersion: image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b), cartographie de potentiel (c) et leurs profils (d) (e)..... | 127 |
| Figure IV-34 : Observations en électrons secondaires des particules intermétalliques de phase S-Al ₂ CuMg immergées 60 minutes dans Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M..... | 128 |
| Figure IV-35 : Cartographies EDX de la composition chimique des particules intermétalliques de phase S-Al ₂ CuMg après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M. | 128 |
| Figure IV-36 : Evolution de la composition chimique des particules intermétalliques de phase S-Al ₂ CuMg après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M..... | 129 |
| Figure IV-37 : Evolution de la composition chimique des particules intermétalliques Al(Cu,Mn,Fe,Si) après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M..... | 131 |
| Figure IV-38 : Evolution de la teneur de silicium des particules intermétalliques Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l'alliage 2024 T7, après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M. | 131 |
| Figure IV-39 : Micrographies optiques de la morphologie des défauts développés pour l'alliage 2024 soumis aux différents traitement : T351 (a), revenu à 150 °C (b), sur-revenu à 150 °C (c), revenu à 175 °C (d), sur-revenu à 175 °C (e), revenu à 190 °C (f), sur-revenu à 190 °C (g)..... | 134 |
| Figure IV-40 : Distribution du nombre des défauts en fonction de leur taille pour l'alliage 2024: T351 (a), revenu et sur-revenu à 150 °C (b), revenu et sur-revenu à 175 °C (c) et revenu et sur-revenu à 190 °C (d)..... | 136 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-41 : Courbes de traction contrainte–allongement pour des éprouvettes saines et corrodées, T351, revenu (a) et sur-revenu (b) dans un milieu NaCl 1M pendant 96h..... | 137 |
| Figure IV-42 : Abattement des propriétés mécaniques après immersion dans un milieu NaCl 1M pendant 96 h : contrainte maximale en traction (a), limite élastique (b) et allongement à rupture (c). | 138 |
| Figure IV-43 : Evolution du potentiel libre durant les essais d’immersion dans NaCl 1M pour l’alliage 2024 T351 et sur-revenu à 150, 175 et 190 °C..... | 140 |
| Figure IV-44 : Observations de la surface (TC/TL) en micrographie optique de la zone utile immergée en NaCl 1M, sur alliage 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d)..... | 140 |
| Figure IV-45 : Etat de la surface après immersion dans NaCl 1M, 96h de l’état T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d)..... | 141 |
| Figure IV-46 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour chaque condition de traitement thermique après une exposition de 96 h dans NaCl 1 M, désaéré, à potentiel libre. | 142 |
| Figure IV-47 Abattement des propriétés mécaniques après immersion dans un milieu NaCl 1M pendant 96h : contrainte maximale en traction (a), limite élastique (b) et allongement à rupture (c), en fonction du traitement..... | 143 |
| Figure IV-48 : Défaut de corrosion intergranulaire associé avec la piqûration..... | 144 |
| Figure IV-49 : Comportement électrochimique des particules Al ₂ CuMg dans NaCl 1M, désaéré, à potentiel libre après une exposition de 96h. | 144 |
| Figure IV-50 : Comportement électrochimique des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) dans NaCl 1M, désaéré, à potentiel libre après une exposition de 96h. | 145 |
| Figure IV-51 : Courbes contrainte–déformation pour la charge imposée de l’alliage 2024 T351, T7-150, T7-175 et T7-190..... | 146 |
| Figure IV-52 : Micrographie optique des éprouvettes après immersion dans le milieu de NaCl 1M, pendant 96 h, sollicitées mécaniquement, pour 2024 T351 (a) et sur-revenus à : 150 (b), 175 (c) et 190 °C (d). | 147 |
| Figure IV-53 : Observations MEB de la surface après immersion dans le milieu de NaCl 1M, pendant 96 h, sollicitées mécaniquement, pour 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 °C (d)..... | 147 |
| Figure IV-54 : Courbes contrainte–déformation pour les éprouvettes précontraintes et corrodées dans un milieu de NaCl 1M, pendant 96h de l’alliage 2024 : T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d)..... | 148 |
| Figure IV-55 : Faciès de rupture des éprouvettes sollicitées mécaniquement et corrodées dans un milieu de NaCl 1M, pendant 96h de l’alliage 2024 : T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d). | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV-56 : Abattement des propriétés mécaniques état réception et après précontrainte + immersion dans un milieu NaCl 1M pendant 96h : contrainte maximale en traction, limite élastique et allongement à rupture, en fonction du traitement thermique appliqué..... | 150 |
| Figure IV-57 : Distribution de la profondeur des défauts pour l'alliage 2024 soumis aux différents traitements : T351 (a), sur-revenu à 150 °C (b), sur-revenu à 175 °C (c) et sur-revenu à 190 °C (d). | 151 |
| Figure IV-58 : Courbes chargement-déchargement pour une particule de phase S-Al ₂ CuMg, avant et après corrosion et observation MEB de la particule indentée..... | 152 |
| Figure IV-59 : Abattement des propriétés mécaniques d'une particule de phase S-Al ₂ CuMg..... | 153 |
| Figure IV-60 : Courbes chargement-déchargement pour une particule de phase Al(Cu,Mn,Fe,Si) avant et après corrosion et l'observation MEB de la particule indentée..... | 153 |
| Figure IV-61 : Abattement des propriétés mécaniques des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si)..... | 154 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----------|
| Tableau I-1 : Séries d'alliages d'aluminium de corroyage..... | 3 |
| Tableau I-2 : Désignation des états métallurgiques..... | 4 |
| Tableau I-3 : Désignation des différents traitements thermomécaniques correspondant à l'état T. ... | 4 |
| Tableau I-4 : Durée minimale de mise en solution en fonction de l'épaisseur de la pièce traitée et du type de four [Var04]. | 7 |
| Tableau I-5 : Séquences de précipitation durcissante..... | 11 |
| Tableau I-6: Structures proposées pour la phase S-Al ₂ CuMg..... | 12 |
| Tableau I-7: Valeurs du potentiel de corrosion de l'aluminium pur par rapport à celui de l'alliage 2024 dans différents états métallurgiques..... | 31 |
| Tableau I-8 : Différence de potentiel Volta entre les particules intermétalliques et la matrice [And04]..... | 42 42 |
| Tableau II-1 : Composition chimique de la tôle d'alliage d'aluminium 2024-T351 (mass%)..... | 44 |
| Tableau II-2 : Propriétés mécaniques la tôle de l'alliage d'aluminium 2024-T351..... | 44 |
| Tableau II-3 : Durée du traitement thermique de revenu..... | 46 |
| Tableau II-4 : Durée du traitement thermique de sur-revenu. | 46 |
| Tableau III-1 : Composition chimique des particules S-Al ₂ CuMg..... | 63 |
| Tableau III-2 : Rapport de concentration Cu/Mg des particules S-Al ₂ CuMg au cours du traitement de revenu..... | 63 |
| Tableau III-3 : Composition chimique des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si)..... | 64 |
| Tableau III-4 : Densité surfacique des particules intermétalliques pour les états métallurgiques TF, T351, T6 et T7 aux trois températures de revenu. | 67 |
| Tableau III-5 : Fraction surfacique des particules intermétalliques pour les états métallurgiques TF, T351 et T6 et T7 aux trois températures de revenu. | 69 |
| Tableau III-6 : Evolution de la dureté Vickers en fonction du traitement thermique. | 76 |
| Tableau III-7 : Propriétés mécaniques de l'alliage 2024 pour différents états métallurgiques [Bar97]. | 84 |
| Tableau III-8 : Propriétés mécaniques pour les états métallurgiques T351, T6 et T7 aux trois températures de revenu, déterminées par essai de traction..... | 85 |
| Tableau III-9 : Propriétés mécaniques pour les états métallurgiques T351 et T7 aux trois températures de revenu (36 j, 50 h et 24 h respectivement), déterminées par essai de microtraction..... | 87 |
| Tableau III-10 : Module d'Young et dureté de la matrice en fonction du traitement thermique. | 90 |
| Tableau III-11 : Propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières en fonction du traitement thermique..... | 93 |

| | |
|--|-----|
| Tableau III-12 : Synthèse des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques pour l'alliage 2024 T7-150..... | 95 |
| Tableau III-13 : Synthèse des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques pour l'alliage 2024 T7-175..... | 96 |
| Tableau III-14 : Synthèse des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques pour l'alliage 2024 T7-190..... | 97 |
| Tableau IV-1 : Valeurs du potentiel libre dans NaCl 1M et Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 revenu au pic et revenu après le pic..... | 101 |
| Tableau IV-2 : Valeurs du potentiel de corrosion dans NaCl 1M et Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 T6 et T7..... | 104 |
| Tableau IV-3 : Valeurs moyennes de la hauteur..... | 111 |
| Tableau IV-4 : Valeurs de potentiel de surface des particules intermétalliques et la matrice pour l'état trempé fraîche..... | 113 |
| Tableau IV-5 : Valeurs moyenne du potentiel de surface des particules intermétalliques grossières..... | 116 |
| Tableau IV-6 : Valeurs moyenne du potentiel de la matrice..... | 117 |
| Tableau IV-7 : Composition chimique des particules de phase S-Al ₂ CuMg..... | 118 |
| Tableau IV-8 : Composition chimique des particules de phase "T"-Al(Cu,Mn,Fe,Si)..... | 119 |
| Tableau IV-9 : Valeurs du potentiel de surface des particules intermétalliques et matrice après corrosion..... | 123 |
| Tableau IV-10 : Composition chimique des particules de de phase S-Al ₂ CuMg après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M..... | 129 |
| Tableau IV-11 : Taux de corrosion pour l'alliage 2024 T351, revenu au pic et après le pic de dureté..... | 132 |
| Tableau IV-12 : Taux de corrosion pour l'alliage 2024 T351, revenu au pic et après le pic de dureté..... | 135 |
| Tableau IV-13 : Propriétés mécaniques suite à une exposition de 96 h dans une solution de NaCl 1M..... | 142 |
| Tableau IV-14 : Valeurs issues des courbes contraintes-déformation relatives à la précontrainte appliquée et à la charge et la déformation correspondantes..... | 146 |
| Tableau IV-15 : Valeurs des propriétés mécaniques calculées sur des éprouvettes sollicitée mécaniquement et corrodées dans milieu de NaCl 1M, 96h..... | 148 |
| Tableau IV-16 : Caractéristiques des défauts de l'alliage 2024 T351 et revenu, lors d'immersion 96 h dans NaCl 1M désaérée à potentiel libre sur le sens TL..... | 150 |
| Tableau IV-17 : Valeurs des propriétés mécaniques pour les particules S-Al ₂ CuMg corrodées..... | 153 |
| Tableau IV-18 : Valeurs des propriétés mécaniques pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si)..... | 154 |

| | |
|---|-----|
| Tableau IV-19 : Synthèse des résultats concernant le comportement globale de l'alliage 2024 en corrosion..... | 155 |
| Tableau IV-20 : Synthèse des résultats concernant le comportement de l'alliage 2024 en corrosion localisée..... | 156 |
| Tableau IV-21 : Synthèse des résultats concernant les propriétés résiduelles de l'alliage 2024 sur-revenu..... | 157 |

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies, l'industrie aéronautique a mis l'accent sur le développement de nouveaux alliages associé à la mise au point de nouvelles gammes de traitements thermiques afin d'améliorer leurs performances.

Pour être utilisés dans l'industrie aéronautique, les matériaux doivent satisfaire plusieurs exigences en termes de propriétés mécaniques statiques et dynamiques, de propriétés physiques et chimiques. Compte tenu du contexte économique actuel dans ce secteur, avec notamment les études sur l'extension de la durée de vie des aéronefs, les matériaux mis en œuvre doivent avoir une durabilité importante. Bien que la concurrence d'autres matériaux soit de plus en plus importante avec l'apparition des structures en composite, les alliages d'aluminium restent la famille de matériau privilégiée pour les structures des avions civils.

Les alliages d'aluminium des séries 2xxx, 6xxx et 7xxx à durcissement par précipitation sont, en effet, les plus utilisés dans le cadre de l'allègement des structures de transport naval, terrestre et aérien. Par exemple, les alliages d'aluminium représentent, à l'heure actuelle, 73 % de la structure d'un avion civil Airbus A330/340 et 61 % d'un Airbus A380. Depuis plus de 30 ans, les alliages de la série 2xxx sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique pour des applications structurales; parmi ces alliages, l'alliage d'aluminium EN AW 2024 occupe une place importante pour la construction principalement du fuselage et mais aussi des ailes des avions.

Les propriétés mécaniques de l'alliage EN AW 2024 ont été largement étudiées en fonction des traitements thermomécaniques. Ce constat n'est pas totalement vérifié concernant les propriétés de résistance à la corrosion et notamment les mécanismes associés à l'échelle locale.

Parmi les différents modes d'endommagement en corrosion affectant la durabilité des structures en alliage d'aluminium sur avions, la corrosion intergranulaire et la corrosion sous contrainte apparaissent comme des processus du premier ordre. Ces modes de corrosion localisée ont très souvent pour origines des hétérogénéités microstructurales induites lors de la coulée ou lors des traitements thermomécaniques des tôles.

Il est connu que les traitements thermomécaniques augmentent les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium à durcissement structural, mais peuvent aussi les sensibiliser à divers modes de corrosion dont la corrosion par piqûres, la corrosion intergranulaire et la corrosion feuilletante. C'est la raison pour laquelle des études essayent de dégager un compromis entre ces deux caractéristiques, à savoir les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion. Le traitement de sur-revenu notamment est un type de traitement thermique qui améliore la tenue à la corrosion au détriment de certaines propriétés mécaniques. Il est par exemple couramment pratiqué pour les alliages de la série 7xxx au cuivre pour accroître la ténacité, la résistance à la fatigue et à la corrosion sous contrainte.

Cette étude menée dans le cadre d'une cotutelle entre le laboratoire Génie de Production de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes et le laboratoire matériaux de l'Université de Pitesti vise à caractériser et à comprendre le comportement en corrosion de l'alliage EN AW 2024 sous l'effet de traitements de revenu en comparant notamment les états revenu au pic de dureté et de sur-revenu. Une attention particulière sera portée au lien étroit entre l'état métallurgique après

sur-revenu et la cinétique de propagation des défauts de corrosion aux différentes échelles macro, micro et nanoscopique.

Le mémoire de thèse est organisé autour de 4 chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant la microstructure, le comportement mécanique et la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium de la série 2xxx en fonction de leur état métallurgique. La revue bibliographique est notamment focalisée sur l'alliage d'aluminium EN AW 2024 dans différents états métallurgiques : T351, revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7). Elle porte notamment sur l'influence du traitement thermique de sur-revenu sur la microstructure et ses conséquences sur les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion de cet alliage. Etant donné que la sensibilité à la corrosion localisée résulte principalement de la présence des hétérogénéités microstructurales, une attention particulière sera donnée aux différents travaux traitant des mécanismes de dissolution de ces particules intermétalliques.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériau utilisé, des méthodes et des conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude. Après avoir déterminé les conditions de traitement thermique de sur-revenu, une description précise de la méthodologie mise en place afin d'étudier le rôle des particules intermétalliques sera donnée.

Le troisième chapitre décrit les différents états métallurgiques obtenus suite à l'application des traitements thermiques de revenu et de sur-revenu. Les différentes microstructures ainsi que les principales propriétés mécaniques, aux différentes échelles sont reportées. Ces données permettront de formaliser des relations microstructure/propriétés et d'interpréter le comportement en corrosion de l'alliage, objet de cette étude.

Le quatrième chapitre présente l'influence du traitement de sur-revenu sur le comportement global en corrosion de l'alliage EN AW 2024. Le rôle des particules intermétalliques grossières en fonction de l'évolution de la matrice constituée par la solution solide et la précipitation durcissante sera étudié précisément. Les propriétés résiduelles, après exposition dans un milieu corrosif chloruré, de l'alliage EN AW 2024 dans différents états métallurgiques de revenu et sur-revenu seront décrites. L'influence des paramètres liés au milieu et l'état de contrainte sur la cinétique d'initiation et de propagation de la corrosion intergranulaire sera analysée.

Une synthèse des résultats obtenus au cours de cette étude fait l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 GENERALITES SUR LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

De nos jours, les alliages d'aluminium sont utilisés dans la construction, les transports, l'emballage et les biens de consommation, occupant la deuxième position des matériaux métalliques les plus utilisés après les alliages ferreux. Les principales caractéristiques physico-chimiques des alliages d'aluminium justifiant leur emploi sont leur densité, leur conductivité thermique et électrique, leurs propriétés mécaniques et leur bonne tenue à la corrosion atmosphérique de manière générale.

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est due à la présence d'une couche d'oxyde native à leur surface d'épaisseur voisine de 5 à 10 nm. Toutefois, dans certains milieux, les alliages d'aluminium peuvent être sensibles à différentes formes de corrosion localisée telles que la corrosion intergranulaire, la corrosion par piqûre ou bien encore la corrosion sous contrainte. Ces modes de corrosion dépendent non seulement des milieux d'exposition mais également de la nature de l'alliage d'aluminium et de son état métallurgique [Var99, Zha02, Ale09]. Une description détaillée des différentes formes de corrosion et des mécanismes associés sera donnée dans ce chapitre.

Il existe plusieurs familles d'alliages d'aluminium de propriétés différentes. Selon les normes de l'Aluminium Association et la norme européenne, les alliages d'aluminium sont groupés en fonction de leurs éléments chimiques principaux d'addition. Les alliages d'aluminium dits de corroyage sont divisés en deux groupes distincts (Tableau I-1) :

- les alliages à durcissement par écrouissage (3xxx, 5xxx, 8xxx),
- les alliages à durcissement structural (2xxx, 4xxx, 6xxx, 7xxx).

Tableau I-1 : Séries d'alliages d'aluminium de corroyage.

| Séries | Durcissement par écrouissage | | | | Durcissement structural | | | |
|--|------------------------------|---------|---------|-----------------------------|-------------------------|---------|------------------------------|----------------------|
| | 1000 | 3000 | 5000 | 8000 | 2000 | 4000 | 6000 | 7000 |
| Eléments d'alliage principaux | Al | Mn | Mg | Si + Fe | Cu | Si | Mg + Si | Zn + Mg |
| Etendue de la teneur (% mass.) des éléments d'alliage principaux | Al ~99% | 0,5-1,5 | 0,5-5 | Si : 0,3-1 Fe : 0,6-2 | 2-6 | 0,8-1,7 | Mg : 0,5-1,5 Si : 0,5-1,5 | Zn : 5-7 Mg : 1-2 |
| Eléments d'addition complémentaires | Cu | Mg, Cu | Mn, Cu | Autres (Cu, Mn, Si, Mg, Zn) | Si, Mg | | Cu, Cr | Cu |
| Résistance mécanique moyenne (MPa) | 50-160 | 100-240 | 100-340 | 130-190 | 300-480 | 150-400 | 200-320 | 310-600 |

Cinq états métallurgiques fondamentaux sont définis et symbolisés par des lettres données dans le Tableau I-2 [Dev86, Var99].

Tableau I-2 : Désignation des états métallurgiques.

| Désignation | Etat métallurgique |
|-------------|-------------------------------------|
| F | Etat brut |
| O | Etat recuit |
| H | Etat écroui |
| W | Etat trempé non stable |
| T | Etat durci par traitement thermique |

Etat **F** - les produits sont fabriqués par déformation plastique, sans que soient maîtrisés les taux d'adoucissement ou de durcissement par déformation ou traitement thermique.

Etat **O** – les produits sont dans l'état le plus ductile, obtenu par traitement de recuit.

Etat **H** – les produits sont durcis par déformation, avec ou sans maintien ultérieur à une température suffisante pour provoquer un adoucissement partiel.

Etat **W** – les produits sont soumis à une mise en solution et une trempe; ils continuent d'évoluer à la température ambiante. Cet état est un état métallurgique instable.

Etat **T** - les produits sont soumis à un traitement thermique partiel ou complet, avec application éventuelle de déformation plastique.

Dans le Tableau I-3 sont présentés les symboles des différents traitements pour l'état durci par traitement thermique (T) qui est l'état naturel des alliages à durcissement structural et le plus utilisé dans l'industrie.

Tableau I-3 : Désignation des différents traitements thermomécaniques correspondant à l'état T.

| Symbole | Traitement thermique |
|-----------|--|
| T1 | Refroidissement contrôlé après démoulage et maturation naturelle |
| T3 | Mise en solution, trempe, écrouissage contrôlé et maturation naturelle |
| T4 | Mise en solution, trempe et maturation naturelle |
| T5 | Refroidissement contrôlé après démoulage et revenu ou sur-revenu |
| T6 | Mise en solution, trempe et revenu au pic |
| T7 | Mise en solution, trempe et sur-revenu (stabilisation) |
| T8 | Mise en solution, trempe, écroui et revenu |

L'état métallurgique T351, correspondant à l'état de réception de notre tôle, est l'état de base de l'alliage EN AW 2024 étudié; il correspond à une mise en solution, une trempe, un écrouissage contrôlé à un taux compris entre 1,5 et 3 %, suivi d'une maturation naturelle. Ce

traitement, thermiquement est pratiqué après laminage. Il précède, le plus souvent, les traitements T6, les plus utilisés pour cet alliage par l'industrie aéronautique. L'alliage d'aluminium EN AW 2024 est donc un alliage d'aluminium de la série 2xxx à durcissement structural. Les éléments d'alliage principaux sont le cuivre et le magnésium. En général, les alliages de la série 2xxx sont caractérisés par une bonne tenue à chaud, une bonne usinabilité et des bonnes propriétés mécaniques à l'état revenu T6. Par contre, leur résistance à la corrosion est faible, principalement à cause du cuivre, élément noble par rapport à l'aluminium. Toutes ces propriétés dépendent très fortement des états métallurgiques qui sont le résultat des traitements thermomécaniques explicités dans le paragraphe suivant.

I.2 TRAITEMENTS THERMIQUES DES ALLIAGES DE LA SERIE 2XXX

Les traitements thermiques n'ont pas comme seul but d'agir sur le niveau de résistance mécanique. Ils sont susceptibles d'influencer un grand nombre d'autres propriétés parfois très importantes pour l'industrie telles que l'aptitude à la transformation à chaud ou à froid, la résistance à la corrosion, la résistance à la fatigue et au fluage, l'aptitude à l'oxydation anodique, la conductivité électrique ou bien encore la stabilité dimensionnelle.

Les trois types de traitements thermiques qui peuvent être appliqués aux alliages d'aluminium sont : les traitements d'homogénéisation, les traitements d'adoucissement et les traitements de trempe structurale. Ces traitements font l'objet des paragraphes suivants.

I.2.1 TRAITEMENTS D'HOMOGENEISATION

A l'heure actuelle, les traitements d'homogénéisation sont extrêmement répandus et tendent à se généraliser à la fois dans le cas des alliages d'aluminium et dans le cas de l'aluminium non allié [Dev86, Dub92]. Les traitements d'homogénéisation consistent à maintenir les plaques ou billettes coulées, à une température assez élevée (entre 450 et 610 °C) et pour un temps prolongé (durant 6 à 48 h) dans le but de faciliter leur transformation ou d'améliorer les propriétés des produits obtenus. Les effets du traitement d'homogénéisation, qui peuvent être retenus sont: la dissolution de phases intermétalliques en excès, le nivellement des concentrations dans la solution solide, la coalescence de phases intermétalliques déjà présentées et la précipitation de nouvelles phases. La redistribution du cuivre est assez bonne pour les alliages Al-Cu.

I.2.2 TRAITEMENTS D'ADOUCCISSEMENT

Les traitements d'adoucissement par recuit ou par restauration sont appliqués en cours ou en fin de transformation par déformation plastique [Dev86, Dub92]. Le but d'un traitement d'adoucissement est d'améliorer ou de régénérer la plasticité d'un alliage. Le traitement de restauration s'effectue à une température inférieure à celle du seuil de recristallisation ; il correspond à un perfectionnement du réseau d'un métal écroui, qui se réalise soit par restauration de la structure, soit par recristallisation, soit par grossissement de grain, soit par transformation de phase. Par un traitement d'adoucissement par restauration, le risque de recristallisation grossière est éliminé. Le traitement de recuit consiste à porter en température l'alliage pour une durée déterminée suivi d'un refroidissement contrôlé après avoir atteint les caractéristiques

désirées. Le couple durée-température choisi est spécifique pour chaque type d'alliage et dépend du niveau d'écrouissage du matériau.

I.2.3 TRAITEMENTS DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

Le phénomène de «durcissement structural», a été découvert en 1906 par Wilm [Wil11] qui mit en évidence une évolution de la dureté de certains alliages d'aluminium après maintien à la température ambiante suite à une mise en solution et une trempe fraîche. Merica *et al.* ont proposé dès 1919 que l'augmentation de dureté était liée à la diminution de la solubilité du cuivre à la température ambiante [Mer19]. Le durcissement structural est basé en effet sur la précipitation des éléments soluté due à la diminution de leur solubilité à la température ambiante [Har54, Mar68, Ard85, Pol95]. Le processus de durcissement nécessite donc trois conditions :

- les éléments d'alliage doivent être solubles dans l'aluminium et leur solubilité doit diminuer avec la baisse de la température.
- après trempe fraîche, la solution solide sursaturée (α_{SS}) doit apparaître.
- des précipités durcissants se forment pendant le traitement thermique de revenu.

Seuls les alliages des séries 2xxx, 4xxx, 6xxx et 7xxx sont sujets au traitement de durcissement structural.

Le traitement thermique comporte trois étapes principales : une mise en solution solide, un refroidissement rapide et un maintien soit à la température ambiante, appelé « maturation », soit à une température élevée, dit « revenu » (Figure I-1). Celles-ci sont précisées dans les paragraphes suivants.

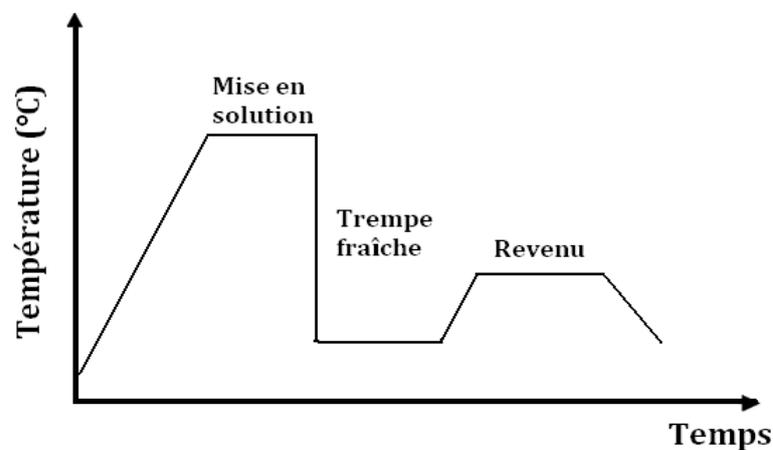


Figure I-1 : Schéma représentatif du traitement thermique de durcissement par précipitation pour les alliages d'aluminium 2xxx, 6xxx ou 7xxx [Dev86].

La **Mise en solution** consiste au chauffage à une température supérieure à la température de solvus pendant une durée suffisante pour atteindre un équilibre thermique afin que tous les atomes de soluté se retrouvent en solution solide. La température de mise en solution est comprise, en général, entre 400 et 600 °C; la température optimale dépend surtout de la composition chimique de l'alliage bien évidemment. La durée de mise en solution est également très importante; elle doit être suffisante pour mettre en solution solide le plus grand nombre possible d'intermétalliques sans toutefois être trop longue [Dev86, Var04]. Le Tableau I-4

présente le temps minimal de mise en solution en fonction de l'épaisseur de la tôle et du type de four utilisé, en accord avec les normes EN 515.

Tableau I-4 : Durée minimale de mise en solution en fonction de l'épaisseur de la pièce traitée et du type de four [Var04].

| Epaisseur ou diamètre (mm) | Temps minimal de la mise en solution (mn) | |
|-------------------------------|---|--------------------------|
| | Four à l'air | Four à bain de sel fondu |
| ≤ 0,5 | 20 | 10 |
| 0,5 – 0,8 | 25 | 15 |
| 0,8 – 1,6 | 30 | 20 |
| 1,6 – 2,3 | 35 | 25 |
| 2,3 – 3,0 | 40 | 30 |
| 3,0 – 6,25 | 50 | 35 |
| 6,25 – 12,0 | 60 | 45 |
| 12,0 – 25,0 | 90 | 60 |
| 25,0 – 37,5 | 120 | 90 |
| 37,5 – 50 | 150 | 108 |
| 50 – 62,5 | 180 | 120 |
| 62,5 – 75 | 210 | 150 |
| 75 – 90 | 240 | 165 |
| 90 – 100 | 270 | 180 |

Cette durée de maintien dépend de la nature de l'alliage, des taux de corroyage et d'érouissage, de l'épaisseur du matériau et du type de four.

Une température trop basse ne permettra pas une mise en solution complète des éléments chimiques en soluté qui conduira à de faibles propriétés mécaniques finales et par contre une température très élevée conduira à la détérioration du matériau due à des phénomènes de brûlure induits par la fusion partielle des eutectiques complexes et des précipités aux joints de grains.

La Trempe est l'opération de refroidissement suffisamment rapide après l'étape de mise en solution de manière à garder la solution solide sursaturée à la température ambiante. Le refroidissement doit, en effet, être effectué le plus rapidement possible pour éviter la décomposition de la solution solide dans toute la pièce. Après la trempe, à la température ambiante, une solution solide sursaturée en atomes de soluté en substitution et en lacunes est donc obtenue. La trempe influe sur les caractéristiques mécaniques et sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage. Une vitesse de trempe inférieure à 200 °C/min sensibilise l'alliage à la corrosion intergranulaire et diminue sa résistance mécanique. Ceci sera détaillé plus longuement au paragraphe I.5.2.2.

Le refroidissement par trempe peut prendre plusieurs formes : la trempe par immersion dans l'eau, par aspersion ou à l'air soufflé.

La Maturation intervient après l'étape de trempe. Après l'étape de refroidissement la solution solide se trouve dans un état métastable; elle a donc tendance à retrouver son état d'équilibre. De manière progressive et spontanée, la solution solide se décompose à température ambiante. Ce phénomène est fondamental pour le durcissement structural des alliages 2xxx et 7xxx : au cours de ce processus, une augmentation des propriétés mécaniques en fonction du temps de maturation est observée. Cette maturation est qualifiée de naturelle ; elle peut aussi être effectuée dans l'eau chaude favorisant la pré-précipitation, mais plus particulièrement le colmatage de l'alumine formée par anodisation.

Le Revenu peut, le plus souvent, être préféré à une maturation moins durcissante. Le retour de la solution solide sursaturée à l'état d'équilibre peut être accéléré par des maintiens à une température supérieure. Le revenu est donc l'étape de chauffage ultérieure à des températures inférieures aux températures de mise en solution; elles sont de l'ordre de 100 à 200 °C. Le résultat de cette précipitation sous l'effet du revenu est une augmentation des propriétés mécaniques telle que la dureté. Les conditions de revenu telles que la température et la durée sont spécifiques à chaque type d'alliage. L'évolution de la résistance mécanique en fonction du temps de revenu est caractérisée par une courbe en forme de cloche, avec un maximum de la résistance mécanique pour une durée t correspondant à l'état dit de revenu au pic. Les états sous-revenus correspondent à une durée de traitement inférieure au temps t (Figure I-2a). Dans cet état les alliages gardent une capacité de déformation plastique et donc une bonne aptitude à la mise en forme, mais la résistance à la corrosion est faible. Les états sur-revenus correspondent à une durée de traitement supérieure au temps t . Cet état présente une résistance à la corrosion supérieure à celle de l'état sous-revenu [Var04].

L'impact d'un revenu sur la tenue à la corrosion de l'alliage 2024 étant l'objet de cette étude, une recherche bibliographique approfondie sur l'influence des facteurs de premier ordre, que sont la température et le temps, a été menée. Les paragraphes suivants (I.3, I.4 et I.5) présentent l'évolution de la microstructure, des propriétés mécaniques et du comportement en corrosion en fonction des paramètres de revenu. En effet, les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion sont directement liées à l'état de revenu de l'alliage (Figure I-2b) et plus précisément aux paramètres de ces traitements thermiques (temps, température).

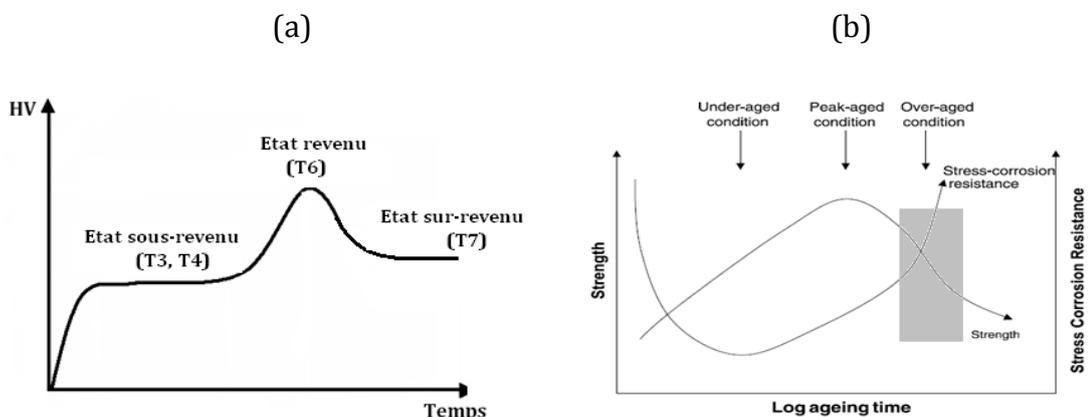


Figure I-2 : (a) Evolution de la dureté en fonction de la durée de revenu. (b) Evolution des propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion après le revenu au pic [Shr76].

I.3 MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES DE LA SERIE 2XXX

I.3.1 NATURE DES PHASES DES ALLIAGES DE LA SERIE 2XXX

Le processus de précipitation dans un alliage de type Al-Cu-Mg a été intensivement étudié [Bag52, Sil61, Rin96, Wan07]. La Figure I-3 présente des sections isothermes du diagramme ternaire Al-Cu-Mg.

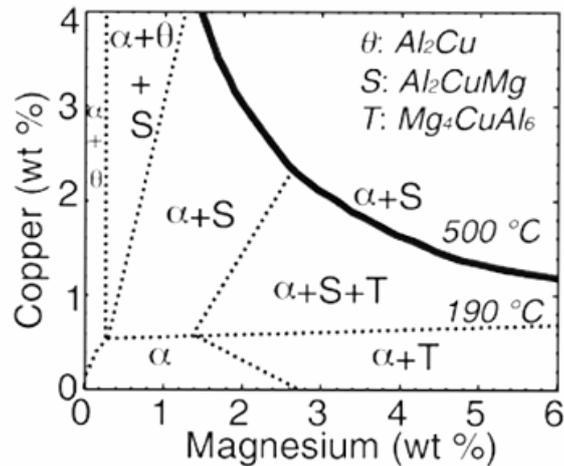


Figure I-3 : Sections isothermes à 190 °C et à 500 °C du diagramme ternaire Al-Cu-Mg [Rav03].

La microstructure des alliages de la série 2XXX présente un caractère hétérogène. La microstructure de l'alliage 2024 est complexe ; elle est caractérisée par la matrice (solution solide riche en aluminium) et une gamme de phases observables aux différentes échelles : les précipités durcissants recherchés et les dispersoïdes et les particules intermétalliques, le plus souvent subis.

Les particules intermétalliques grossières de natures diverses résultent de la solidification de l'alliage. Elles sont observables à l'échelle microscopique. On distingue :

- les particules Al-Cu-Mg (phase S-Al₂CuMg)

Elles sont riches en cuivre et en magnésium, de forme arrondie et de taille comprise entre 5 et 10 μm . La composition chimique est très proche de la stœchiométrie (Al – 50 %, Cu – 25 % et Mg – 25 %, %at.). Ces particules ont un rôle essentiel dans la sensibilité de l'alliage d'aluminium de la série 2xxx à la corrosion localisée.

- les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si)

Elles sont de taille variable comprise entre 10 et 30 μm , de forme irrégulière et de composition chimique non-homogène. De multiples compositions chimiques sont proposées dans la littérature : Al₈Fe₂Si ou Al₁₀Fe₂Si [Che96], Al₁₀Mn₃Si [Wei98], Al₆MnFe₂, Al₆(Cu,Fe,Mn), Al₇Fe₂Cu, (Al,Cu)₆Mn [Buc97,Gui99].

Leur densité ou leur fraction surfacique ont été déterminées par de nombreux auteurs. Dans un alliage 2024-T351, ont été rapporté des densités des particules intermétalliques entre 300000 particules/cm² [Che96, Hug10] et 530000 particules/cm² [Hug06, Juf02].

Concernant la fraction surfacique totale de particules grossières, on retrouve de faibles différences entre les différents auteurs : 2,18 % [Jak05, Boa08], 2,83 % [Juf02, Hug06], 2,89 %

[Buc97]. Certains auteurs ont quantifié la fraction surfacique des particules en fonction de leur nature. C'est ainsi que Guillaumin *et al.*, par exemple, [Gui98] ont montré que dans un alliage 2024 T351 les particules de phase S-Al₂CuMg occupent une fraction surfacique de 1 %, alors que les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) occupent une fraction surfacique de 2,8 %. Buchheit *et al.*, ont étudié la répartition surfacique des particules intermétalliques grossières [Buc97] de manière plus détaillée. Par types des particules intermétalliques, la fraction surfacique totale se décompose selon la répartition suivante : 61,3 % de phase S (Al₂CuMg), 12,3 % de Al₆(Cu,Fe,Mn), 5,2 % de Al₇Cu₂Fe et 4,3 % de (Al,Cu)₆Mn dans l'alliage 2024. Il est à noter qu'un pourcentage de 17 % de phases intermétalliques reste indéfini.

Enfin, des auteurs ont étudié la fraction surfacique de particules grossières en fonction de leur position dans la tôle. Selon Augustin *et al.* [Aug08], une fraction surfacique légèrement plus élevée est remarquée pour le plan L. Les résultats obtenus pour les plans TL et TC ne présentent pas des différences significatives quant à eux. Pour le plan L, la fraction surfacique en peau est de 2,21 % et en cœur de 1,89 % ; pour le plan TL, la même fraction surfacique, égale à 1,62 %, est déterminée en peau et à cœur ; pour le plan TC une fraction légèrement plus faible, 1,52 %, est donnée.

Les dispersoïdes, Al-Cu-Mn se forment par la précipitation des éléments de transition Mn, Cr, Zr ; éléments qui sont insolubles dans l'aluminium [Bir05]. La taille des dispersoïdes est comprise entre 0,02 et 0,5 µm. Ils sont non cohérents avec la matrice et n'ont pas de rôle durcissant. La répartition des dispersoïdes dans la matrice est homogène et leur présence a été rapportée au niveau des joints de grains. Zhang *et al.*, par analyse MET, ont montré la présence des dispersoïdes, contenant de l'aluminium, du cuivre et du manganèse en forme de baguette dans les grains [Zha03]. Dans la littérature on retrouve cette phase avec la composition chimique Al₂₀Cu₂Mn₃ [Dlu98, Zah98, Rin00, Nag01].

A l'échelle de quelques nanomètres, précipitent des **Phases durcissantes** lors des traitements thermomécaniques. Elles sont responsables de l'optimisation visée des propriétés mécaniques de l'alliage 2024. Leur séquence de précipitation ainsi que leur nature font l'objet du paragraphe suivant.

I.3.2 PRECIPITATION DURCISSANTE

I.3.2.1 SEQUENCE DE PRECIPITATION

Les réactions de précipitation à l'état solide présentent un intérêt industriel majeur car elles sont à l'origine du durcissement des alliages d'aluminium. Les séquences de précipitation proposées dans la littérature sont données au Tableau I-5. Elles dépendent du rapport Cu/Mg existant dans les alliages. Bien que plusieurs modèles de séquences de précipitation soient proposés pour un alliage Al-Cu-Mg dans la littérature pour un domaine de température compris entre 100 et 200 °C, ces modèles font intervenir essentiellement, les phases suivantes qui seront décrites plus précisément au paragraphe suivant :

- SSS, solution solide sursaturée d'aluminium,
- Zone GPB, zone Guinier Preston Bagayartsky,

- Phase S'' - phase transitoire, cohérente avec la matrice, de composition Al-Cu-Mg,
- Phase S' - phase semi cohérente avec la matrice, de composition Al-Cu-Mg,
- Phase S –phase incohérente avec la matrice, stoechiométrique Al₂CuMg.

Tableau I-5 : Séquences de précipitation durcissante.

| Compositions chimiques de l'alliage | Séquences de précipitation | Références bibliographiques |
|---|--|-----------------------------|
| | SSS → zone GPB → S'' → S' → S | [Bag52] |
| | SSS → zone GPB → S' → S | [Sil61] |
| Al-1,1Cu-1,7Mg (at.%) | SSS → stage de pré-précipitation → zone GPB + S → S | [Rin96] |
| | SSS → co-clusters Cu - Mg → zone GPB → S | [Rei99] |
| | SSS → co-clusters Cu - Mg → S''/ GPBII → S | [Wan04] |
| Al-2,4% Cu-1,5% Mg-0,6% Mn-0,5% Si et Al-2,4% Cu-1,5% Mg-0,6% Mn-0,06% Si | SSS → co-clusters Cu - Mg → S''/ GPBII → S (type 1) → S (type 2) | [Wan07] |
| Alliage 2024 | SSS → co-clusters Cu - Mg/zone GPB → S''/ GPBII → S' /S | [Kha08] |
| Alliage 2024 | SSS → zones GPB → S (type I) → S (type I) + S (type II) | [Fen10] |

I.3.2.2 NATURE DES PHASES DURCISSANTES

La composition chimique, la morphologie ainsi que la structure des différentes phases durcissantes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Zone GPB - L'apparition de la phase GPB est induite par la présence de magnésium dans la composition chimique de l'alliage. Les zones GPB (Guinier-Preston-Bagaryatsky), appelées ainsi pour les différencier des zones GP, correspondent à un arrangement à courte distance d'atomes de Cu et Mg. Elles ont été observées par diffraction de rayons X par Bagaryatsky [Bag52] et Silcock [Sil61]. Bagaryatsky les décrit comme des stries diffuses sur une des directions $\langle 001 \rangle_{\alpha}$. Silcock considère que les zones GPB sont de petits cylindres, avec un diamètre de 1-2 nm et une longueur de 4-8 nm qui se forment sur la direction $\langle 001 \rangle_{\alpha}$. Mondolfo [Mod76] considère que les zones GPB sont le résultat de la décomposition de la solution solide ; elles ont une structure orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : $a = 0,405$ nm, $b = 0,906$ nm, $c = 0,725$ nm.

Ringer *et al.* [Rin97^a] ont décrit les zones GPB observés à l'aide de la technique HRTEM, dans un alliage de type Al-Cu-Mg vieilli 100 h à 150 °C, comme de fines aiguilles de 1 nm diffuses sur la direction $\langle 001 \rangle_{\alpha}$. Récemment, Wang *et al.* [Wan07] considèrent que les zones observés de Ringer pourraient être la phase S. Il semble donc qu'il y ait certaines contradictions concernant la nature et les caractéristiques de zones GPB. Si on compare les clusters riches en Mg décrit par Charai *et al.* [Cha00], les clusters de Cu et Mg observés de Radmilovic *et al.* [Rad99] avec les zones GPB décrit par Ringer *et al.* [Rin97^a], on peut conclure que les zones

GPB observées à l'aide HRTEM ont la même dimension (environ de 1 nm), une forme (sphérique, cylindrique ou ellipsoïdale), une composition chimique (clusters Cu et Mg) et une orientation parallèle au plan $\{011\}_\alpha$.

Enfin, Shih *et al.*, [Shi96] et Gao *et al.*, [Gao02^a, Gao02^b] ont étudié les zones GPB, à l'aide d'un MET/SAD sur un alliage d'aluminium 2024, vieilli à différentes températures (170, 190 et 240 °C) pour des temps courts (1,5 min, 30 min, 12 h, 49 h) et des temps longs (20 jours); cependant, ils n'ont pas pu mettre en évidence les caractéristiques spécifiques des zones GPB décrites précédemment.

Phase S'' - Les phases S'' et S' sont des phases de transition, cohérentes et semi-cohérentes avec la matrice. La phase S'' ou zones GPB II, résulte de la mise en ordre des zones GPB ou des clusters. La structure de cette phase n'est pas définie précisément ; plusieurs modèles sont proposés [Bag52, Rin97^a, Cha00, Kov06, Wol06]. De plus, l'existence de cette phase n'est pas confirmée par certains auteurs [Sil61, Rei99, Fen10]. Bagaryatsky décrit pour la première fois l'existence de la phase S'' auquel il attribue une structure orthorhombique. Wang et Starinck propose également une structure orthorhombique de stœchiométrie $\text{Al}_{10}\text{Cu}_3\text{Mg}_3$. Elle est cohérente avec la matrice et se présente sous forme d'aiguilles orientées suivant les directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice. Ses paramètres de maille sont : $a = 0,405 \text{ nm}$, $b = 0,162 \text{ nm}$, $c = 0,405 \text{ nm}$.

Phase S' - La phase S' est une phase semi-cohérente avec la matrice, qui se transforme en phase stable S. Elle précipite sous forme d'aiguilles ou bâtonnets parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ de la matrice, avec des faces orientées parallèles aux plans $\{120\}_\alpha$. La phase S' présente les paramètres de maille suivants : $a = 0,405 \text{ nm}$, $b = 0,906 \text{ nm}$ et $c = 0,724 \text{ nm}$ [Mon76] et $a = 0,405 \text{ nm}$, $b = 0,925 \text{ nm}$ et $c = 0,718 \text{ nm}$ [Rat98].

Phase S - La phase S est la phase en équilibre. Elle a été étudiée pour la première fois par Perlitz et Westgren [Per43] en 1943. Ils lui ont attribué la composition stœchiométrique Al_2CuMg et la structure orthorhombique avec les paramètres de maille : $a = 0,4001 \text{ nm}$, $b = 0,925 \text{ nm}$, $c = 0,715 \text{ nm}$ [Mon76]. Cette structure a été confirmée par d'autres auteurs mais avec des valeurs de paramètres de maille différents (Tableau I-6). La plupart des auteurs considèrent que les dislocations jouent un rôle essentiel dans la précipitation de la phase S [Zah90, Hut00, Kha08, Kov08, Nov08].

Tableau I-6: Structures proposées pour la phase S- Al_2CuMg .

| Structure cristalline | Paramètres de maille |
|-----------------------|---|
| Orthorhombique | $a = 0,401 \text{ nm}$, $b = 0,925 \text{ nm}$, $c = 0,715 \text{ nm}$ [Mon76] |
| Orthorhombique | $a = 0,400 \text{ nm}$, $b = 0,461 \text{ nm}$, $c = 0,718 \text{ nm}$ [Jin90] |
| Orthorhombique | $a = 0,403 \text{ nm}$, $b = 0,930 \text{ nm}$, $c = 0,708 \text{ nm}$ [Rad99] |
| Orthorhombique | $a = 0,400 \text{ nm}$, $b = 0,9056 - 0,9321 \text{ nm}$, $c = 0,7040-0,7245 \text{ nm}$ [Wan07] |

I.4 PROPRIETES MECANIQUES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 2XXX

Certaines caractéristiques des matériaux, comme les propriétés intrinsèques (module de Young, masse volumique, coefficient de dilation) sont essentiellement fonction de la composition chimique de l'alliage. Celles-ci sont donc difficilement modifiables. Par contre, les propriétés extrinsèques des matériaux, comme la ductilité, la limite d'élasticité, la résistance à la traction, la dureté et la ténacité peuvent être modifiées soit par l'addition judicieuse d'éléments d'alliages, soit par l'application de traitement thermique voire thermomécanique. Comme précisé dans la première partie, les alliages d'aluminium de la série 2xxx et notamment l'alliage 2024, sont des alliages à durcissement structural. L'évolution des propriétés mécaniques peut être donc décrite par trois états successifs : état de sous-revenu, état revenu et état de sur-revenu. La dureté augmente jusqu'au « pic de revenu » pour diminuer ensuite. La ductilité évolue en sens inverse.

L'évolution des principales propriétés mécaniques des alliages de la série 2XXX et plus particulièrement de l'alliage 2024, en fonction des traitements de revenu, fait l'objet des paragraphes suivants. Une attention particulière sera portée au lien entre l'état de précipitation et le mécanisme de durcissement.

I.4.1 EVOLUTION DE LA DURETE

Comme décrit précédemment, la phase d'équilibre, S-Al₂CuMg, ne se forme pas directement au cours des premiers instants du traitement de revenu. Des phases métastables commencent par se former. Ces différentes transformations successives vont avoir des conséquences sur l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et du temps de revenu. Le schéma de la Figure I-4 présente l'évolution de la dureté et de la résistance mécanique d'un alliage d'aluminium durci au cours d'un traitement de revenu [Smi96]. La précipitation de la phase d'équilibre, la phase S –Al₂CuMg, et des phases antérieures, les phases S'' et S', est le facteur responsable du durcissement final.

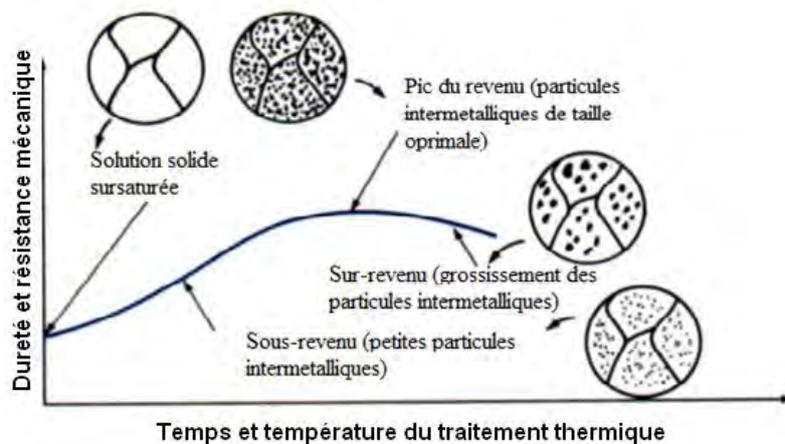


Figure I-4 : Evolution de la dureté et de la résistance mécanique au cours d'un traitement thermique après trempe fraîche d'un alliage Al-Cu-Mg [Smi96].

Une augmentation continue de la dureté est corrélée avec l'augmentation de la durée et de la température de revenu. Ringer *et al.* [Rin00] ont décrit l'évolution de la dureté au cours d'un revenu en deux étapes (Figure I-5) :

- une première augmentation de dureté intervient dans les premières 60 secondes, pour une température de revenu comprise entre 100 et 240 °C. Cette étape représente approximativement 50 à 70% du durcissement maximal de l'alliage et correspond à la formation des clusters Cu-Mg [Sha11, Mar10, Wan05, Rin97^a].

- une deuxième augmentation de dureté apparaît pour des temps de maintien plus longs pour atteindre une valeur maximale (pic de dureté) ; cette augmentation est attribuée à la formation des zones GPB et des phases S –Al₂CuMg [Zah98, Wan04, Rin97^b]. Entre ces deux étapes d'augmentation de la dureté, existe un "plateau" au cours duquel, la dureté n'évolue pas au cours du traitement thermique.

Si le traitement thermique de revenu est poursuivi, la dureté diminue puis se stabilise. Cette diminution est le résultat de la coalescence des précipités, d'une augmentation de la distance inter-précipité, ainsi que d'une zone de déplétion, sans précipités [Gan02]. On parlera alors d'état métallurgique de sur-revenu.

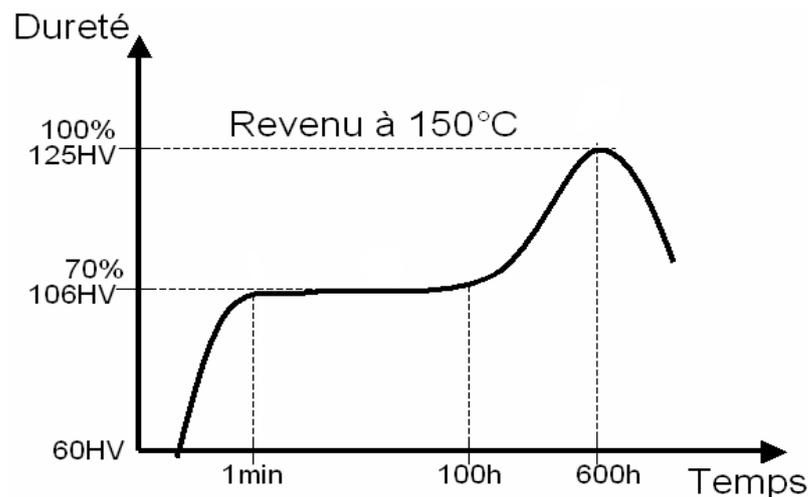


Figure I-5 : Evolution de la dureté d'un alliage Al-Cu-Mg à 150 °C [Rin00].

L'évolution de la dureté d'un alliage 2024 en fonction de la température et de la durée du revenu a été étudiée par Shih *et al* [Shi96]. Celle-ci est présentée à la Figure I-6a. La dureté maximale voisine de 78 HR_B est obtenue après 48 h, 12 h et 0,25 h pour des températures de revenu respectivement de 170 °C, 190 °C et 240 °C. Ces mêmes auteurs montrent qu'un écrouissage de 1,5% après trempe déplace les pics de revenu pour des temps plus courts et les nivèle (Figure I-6b). Ces modifications sont dues à l'apparition plus rapide des précipités S' en présence d'un pré-écrouissage.

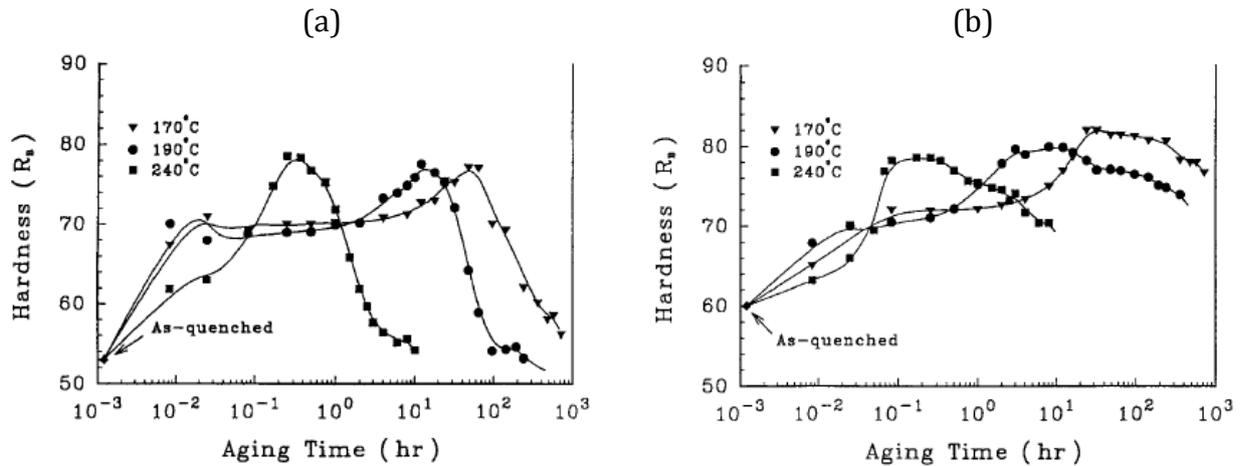


Figure I-6 : Evolution de la dureté Rockwell (HRB) d'un alliage 2024 en fonction de la durée de revenu (h) pour 3 températures (a) sans pré-écrouissage, (b) avec pré-écrouissage de 1,5 % [Shi96].

I.4.2. EVOLUTION DE LA RESISTANCE MECANIQUE

Les Figures I-7 et I-8 donnent respectivement l'évolution de la résistance à la rupture et de la limite d'élasticité quand des températures et des durées de revenu différentes sont imposées à un alliage 2024. Les courbes déterminées pour des températures inférieures à 200 °C présentent une forme « en cloche » typique des alliages à durcissement par précipitation. Le pic de revenu, correspondant à une limite élastique maximale ou à la résistance à la rupture maximale, apparaît pour des durées différentes en fonction de la température de revenu. Ce pic est atteint d'autant plus rapidement que la température de revenu est élevée.

Le maximum de limite d'élasticité ou de résistance à la rupture évolue également en fonction de la température de revenu. La limite d'élasticité est importante pour des températures comprises entre 130 °C et 150 °C, puis diminue pour ré-augmenter à 190 °C. La résistance à la rupture est importante à 130 °C puis diminue pour des températures supérieures pour être à nouveau élevée à 190 °C. Cette évolution observée pour la résistance mécanique et la limite élastique est probablement liée à la densité et à la taille des précipités fins.

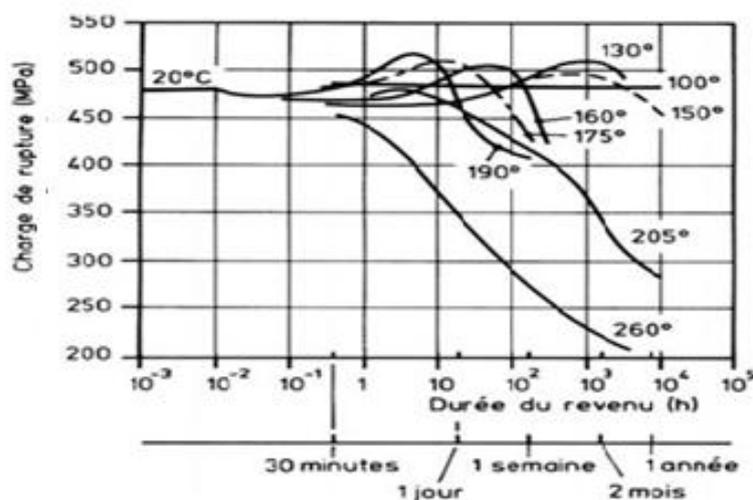


Figure I-7 : Evolution de la charge à la rupture au cours d'un traitement thermique de revenu d'un alliage d'aluminium 2024 [Dev86].

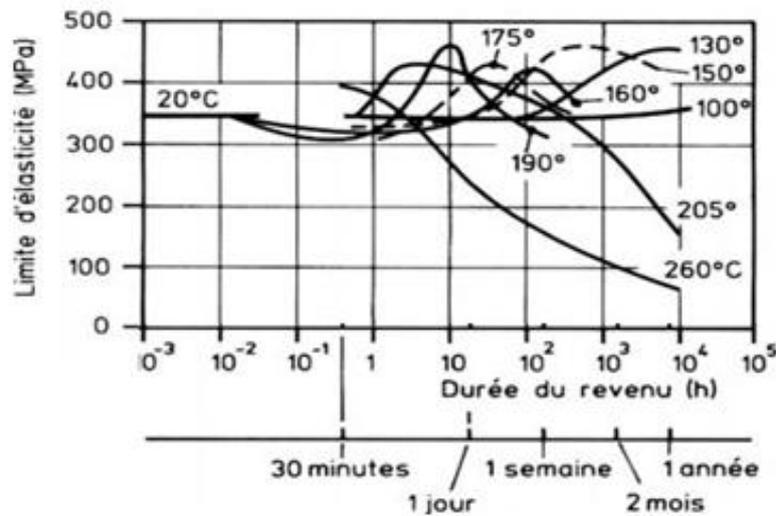


Figure I-8 : Evolution de la limite élastique au cours d'un traitement thermique de revenu d'un alliage d'aluminium 2024 [Dev86].

Pour un revenu à des températures élevées, 190-200 °C, la résistance mécanique et la limite élastique passent par un maximum pour une durée de revenu plus courte d'autant plus que la température est plus élevée. Dans ces conditions les valeurs de propriétés mécaniques sont plus faibles que sous l'effet des revenus à températures plus basses durant des temps plus longs. Deschamps *et al.* [Des11] ont étudié la précipitation pour un alliage Al-2,5 at.% Cu-1,5 at.% Mg durant un traitement de revenu à 200 °C. Ils ont constaté la formation des clusters de Cu et Mg dans les premières secondes, qui restent stables en ce qui concerne leurs fractions volumiques et leurs tailles. La phase S commence à précipiter après 20-30 min et remplace les clusters. Après 9 h (pic de dureté) la phase représente la phase dominante dans la séquence de précipitation.

I.4.3 EVOLUTION DE L'ALLONGEMENT

La Figure I-9 montre l'influence du traitement thermique de revenu sur la ductilité du matériau. Après trempe fraîche, l'alliage possède une ductilité très importante qui permet la mise en forme par écrouissage avant d'appliquer le traitement de revenu [Bai00]. Le pourcentage d'allongement d'un alliage 2024 chute graduellement avec l'augmentation du temps et de la température de revenu inférieure à 200 °C. Cette diminution est d'autant plus rapide dans le temps que la température de revenu est importante.

Concernant l'évolution des propriétés mécaniques pour un alliage d'aluminium 2024 traité thermiquement au pic de dureté (10 h à 190 °C), Genevois [Gen06] a montré que la microdureté augmentait de 8 %, la limite élastique ($R_{p0,2}$) de 40 % et la résistance mécanique maximale à la traction de 8 %. Par contre, l'allongement à la rupture diminue de 73 %.

En conclusion, l'état de précipitation durcissante qui est fonction des paramètres de revenu (température, temps) conditionne fortement les propriétés mécaniques de l'alliage 2024. Les données concernant l'évolution de la dureté, de la résistance élastique et de la ductilité en fonction de ces mêmes paramètres de traitement thermique serviront de point de départ pour définir les différents états métallurgiques de revenu au pic et de sur-revenu de notre tôle en alliage EN AW 2024 T351 pour l'étude de son comportement en corrosion.

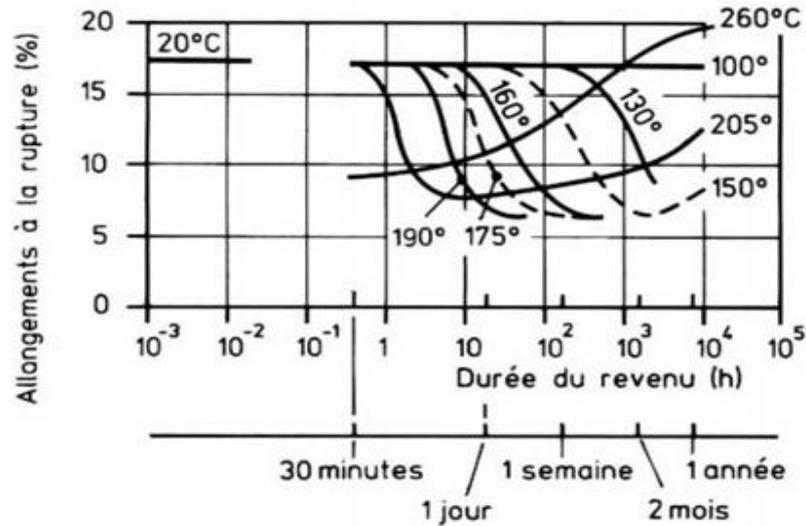


Figure I-9 : Evolution de l'allongement au cours d'un traitement thermique de revenu d'un alliage d'aluminium 2024 [Dev86].

I.5 COMPORTEMENT EN CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 2XXX

Les alliages d'aluminium de la série 2xxx sont sensibles à la corrosion localisée. Les premières études connues sur le comportement en corrosion de l'aluminium ont commencé vers 1890, à partir du moment où ce métal a été disponible pour envisager des applications dans les bâtiments et dans les ustensiles de cuisines [Smi77]. L'interaction avec le milieu extérieur au cours des différentes étapes de mise en forme du matériau ou pendant son service favorise l'apparition d'une couche de contamination superficielle de composition complexe, comme le montre la Figure I-10.

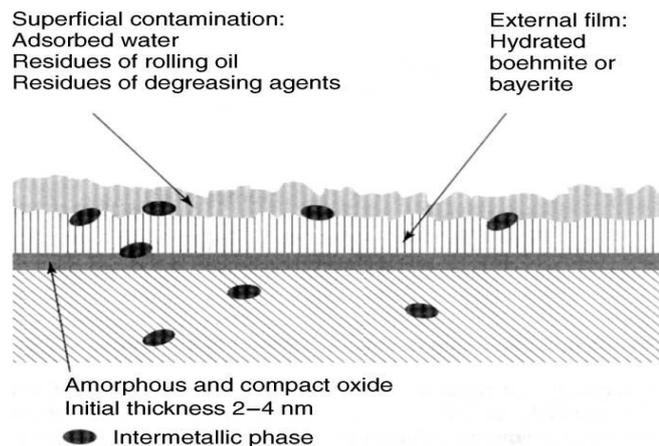


Figure I-10 : Couches et phénomènes d'adsorption du film d'oxyde [Var04].

La couche externe, lors d'un contact prolongé avec l'eau, croît et se transforme en bayérite ou boémite en fonction de la température du milieu. Dans le cas des alliages d'aluminium, au cours de l'oxydation, les éléments plus nobles que l'aluminium (le cuivre) vont

s'accumuler à l'interface métal/oxyde. Donc ce film d'oxyde influence le comportement électrochimique de l'aluminium et sa résistance à la corrosion.

Ainsi, les hétérogénéités de la surface vont localiser l'adsorption des ions Cl^- sur la surface du film [Szk99]. La présence de particules à la surface du matériau peut induire la formation de défauts dans le film passif, pouvant faciliter sa rupture, due à la différence de ductilité entre la matrice et les particules [Var04]. Mais, par contre ce film peut supporter des déformations sans se rompre.

I.5.1 FORMES SPECIFIQUES DE CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Les phénomènes de corrosion des alliages d'aluminium peuvent être dissociés en deux catégories : la corrosion généralisée (uniforme) et la corrosion localisée. Ceux-ci sont conditionnés par certains facteurs de premiers ordres comme: la composition et la microstructure des alliages, le milieu corrosif (le pH et les conditions physico-chimiques).

La corrosion généralisée (ou uniforme) se traduit par une diminution uniforme et régulière d'épaisseur sur toute la pièce. La corrosion localisée se manifeste sur une zone restreinte ; le reste de la surface n'est pas attaqué. Les formes de corrosion localisée sont la corrosion par piqûres, la corrosion filiforme, la corrosion caverneuse, la corrosion galvanique, la corrosion exfoliante, la corrosion intergranulaire ou bien encore la corrosion sous contrainte et la fatigue - corrosion. Ces différentes formes de corrosion sont décrites brièvement dans les paragraphes suivants.

La corrosion par piqûres est considérée comme l'une des principales formes de corrosion qui affectent l'aluminium et ses alliages, et notamment l'alliage 2024. La piqûration est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. Ce type de corrosion est caractérisé par trois paramètres, qui sont la densité de piqûres par unité de surface, la probabilité de piqûres et la vitesse de propagation. Les étapes de corrosion par piqûres seront présentées de manière plus approfondie pour l'alliage d'aluminium 2024 dans le paragraphe I.5.2.1.

La corrosion filiforme se développe toujours au niveau des défauts d'un revêtement puis se propage à l'interface métal/revêtement en formant de fins filaments. Cette forme de corrosion peut être observée dans le cas de matériaux revêtus (protection par peinture) ou recouvert d'un film épais et peu adhérent.

La corrosion caverneuse se développe dans des interstices, des zones de recoin où le matériau est localement en contact avec un milieu corrosif. Une pile à aération différentielle s'établit entre le milieu confiné et la solution extérieure. Les alliages d'aluminium riches en cuivre sont sensibles à cette forme de corrosion.

La corrosion galvanique se produit entre deux métaux de potentiels électrochimiques différents, en contact électrique dans le même milieu électrolytique engendrant la formation d'un couple galvanique. Ce couple galvanique a pour conséquence le rôle de protéger le métal plus noble et de déclencher ou d'accélérer la corrosion du métal moins noble.

La corrosion exfoliante ou **feuilleton** est une forme de corrosion intergranulaire se développant suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation, particulière dans le cas de tôle laminée. Des feuillettes de métal inattaquées et très minces subsistent

entre ces plans et sont repoussés par le gonflement des produits de corrosion. Dans le cas des alliages de la série 2xxx, la corrosion exfoliante peut venir dans la continuité de la corrosion intergranulaire.

La corrosion intergranulaire attaque de préférence les joints de grain ou les régions étroitement limitrophes, sans attaquer particulièrement les grains eux-mêmes. Les conditions de sensibilisation à la corrosion intergranulaire sont constituées de la présence d'hétérogénéités autour de la zone du joint de grains et de l'existence d'un milieu corrosif (presque toujours un milieu chloruré neutre) permettant de différencier d'un point de vue électrochimique les comportements respectifs de la zone du joint et de l'intérieur du grain. La corrosion intergranulaire des alliages est conduite par de microcouplages galvaniques, dans lesquels la zone appauvrie en cuivre se dissout de manière préférentielle.

La corrosion sous contrainte se développe en présence d'un milieu corrosif et d'un état de contrainte statique. Les alliages de la série 2xxx, 7xxx (à hautes caractéristiques mécaniques) et la série 5xxx (à très forte teneur en magnésium) peuvent être sensibilisés à cette forme de corrosion [Var99]. Sous l'effet des contraintes périodiques les alliages d'aluminium sont sensibles à la **fatigue – corrosion**. L'endommagement progresse par fissuration dont la vitesse est d'autant plus grande que la fréquence de sollicitation est plus faible.

I.5.2 SENSIBILITE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 2XXX A LA CORROSION LOCALISEE

Les études réalisées sur les alliages d'aluminium de la série 2xxx, et notamment l'alliage AA2024, révèlent une sensibilité de ces alliages à la corrosion localisée dans un milieu qui contient les ions chlorure. Ils sont sensibles à la corrosion par piqûres [Gal70, Buc97, Bla98, Gui99, Szk99, Lac08], à la corrosion intergranulaire [Zha03, Liu06, Aug08, Lar11] et à la corrosion sous contrainte [Pau08]. La corrosion localisée apparait suite à un phénomène de dissolution anodique sur une certaine zone de la surface ; le reste de la surface restant protégé par le film passif. La présence d'hétérogénéités microstructurales comme les particules intermétalliques qui ont une distribution hétérogène et une taille différente, sont responsables de la sensibilité à la corrosion localisée des alliages d'aluminium de la série 2xxx, et notamment de l'alliage 2024. Les deux formes de corrosion localisée rencontrées les plus fréquemment pour ces alliages sont donc la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire.

I.5.2.1 CORROSION PAR PIQURES DES ALLIAGES DE LA SERIE 2XXX

La piqûration se traduit par la formation à la surface du métal de cavités de formes irrégulières avec un diamètre et une profondeur qui varient en fonction des propriétés du métal, du milieu corrosif et des conditions physico-chimiques. Comme décrit dans le paragraphe précédent, l'aluminium est protégé par une couche d'oxyde natif; la sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion localisée est le résultat de la rupture du film d'oxyde. La tenue à la corrosion localisée dépend, en grande partie, de la stabilité électrochimique du film d'oxyde et de la capacité de la surface à se repasser. Ces deux caractéristiques sont influencées par le pH et la nature du milieu corrosif. Dans la plupart des cas, la corrosion par piqûres se développe dans des milieux chlorurés neutres. Le mécanisme de la corrosion (Figure I-11) par piqûres suppose deux étapes essentielles : l'amorçage et la propagation des piqûres.

L'amorçage - Dans le premier temps, l'amorçage d'une piqûre nécessite la rupture locale du film passif et l'apparition d'une cavité, qui va évoluer vers une piqûre métastable. La présence des espèces chimiques dans un milieu humide, les anions chlorures, sulfates, cumulée avec la présence des particules intermétalliques favorisent la rupture du film d'oxyde. Les particules intermétalliques peuvent générer la formation de micro défauts dans la couche d'oxyde ; ces micro défauts produisent très facilement la rupture du film d'oxyde. De plus, à l'interface matrice/particule, des micro décohésions peuvent apparaître suite au laminage et générer des sites de développement de futures piqûres [Sha03].

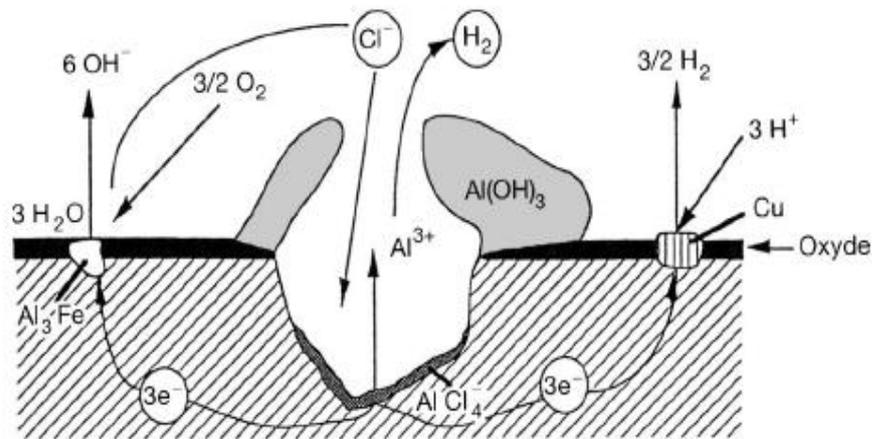


Figure I-11 : Mécanismes de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [Var04].

Un autre facteur responsable de la rupture du film d'oxyde est la composition chimique et la structure du film d'oxyde. La présence des particules entraîne un gradient dans la composition du film et un site potentiel de la rupture du film [Szk99]. Dans un milieu chloruré, l'adsorption des ions Cl^- à la surface du film d'oxyde est non-uniforme, une grande concentration se retrouve au niveau des micro défauts et des inclusions. Une plus grande adsorption des ions Cl^- est observée dans la zone des particules intermétalliques, où le film d'oxyde est plus faible [Liu00, Sha03]. La concentration des ions Cl^- est fondamentale ; le taux de germination des piqûres varie de façon logarithmique avec la concentration en chlorures [Bla97]. Comme la composition chimique des particules intermétalliques est différente de la composition chimique de la matrice, une différence de potentiel apparaît entre les deux zones, c'est cette différence qui est à l'origine d'un micro-couplage galvanique. La formation d'une cavité peut apparaître lorsque les particules moins nobles que la matrice se dissolvent ou bien lorsque les particules plus nobles que la matrice, jouant le rôle de cathode, conduisent à la dissolution de la matrice autour des particules entraînant à son tour un décrochement de la particule. Les études montrent que tous les types de particules intermétalliques sont sensibles à la corrosion par piqûres mais de manière différente.

Les particules de type **S-Al₂CuMg** se dissolvent préférentiellement car leur potentiel est plus anodique de 300 à 400 mV que le potentiel de corrosion de la matrice l'alliage 2024-T3 [Sch98^a]. De plus, au cours de l'immersion, le potentiel des particules de phase S-Al₂CuMg évolue : au début les particules sont anodiques par rapport à la matrice [Wei98], puis elles deviennent cathodiques au cours de leur dissolution [Gui99, Li05]. Pour expliquer ce phénomène

de dissolution préférentielle des particules de phase S-Al₂CuMg, plusieurs mécanismes sont proposés :

- « Dealloying » ou déalliage et redistribution du cuivre [Wei98, Vuk02, Sha03]. Au cours de l'immersion dans un milieu corrosif (ions chlorures et sulfates) une particule de phase S-Al₂CuMg est attaquée (corrodée) de manière préférentielle [Buc97, Lia98, Gui99, Buc00]. Un schéma du mécanisme de « dealloying » a été proposé par Lacroix *et al.* [Lac08^a] (Figure I-12).

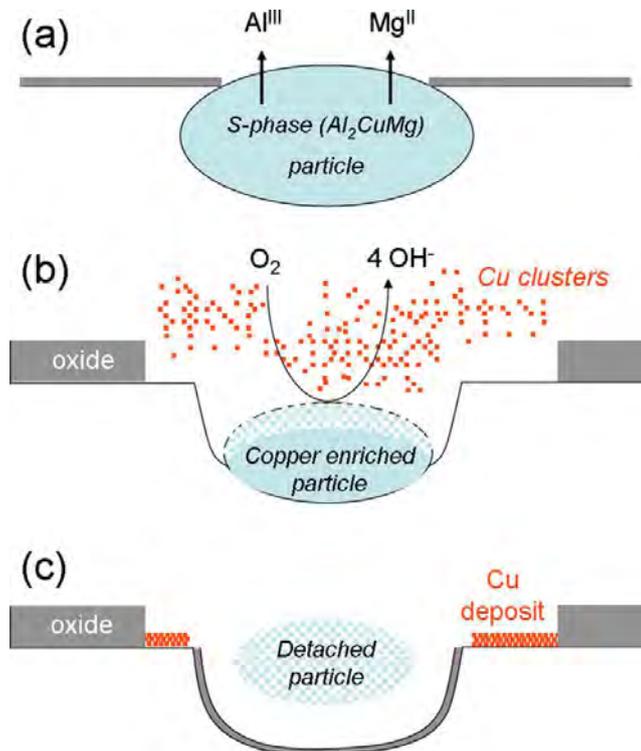


Figure I-12 : Schéma du mécanisme de "dealloying" d'une particule de phase S-Al₂CuMg d'un alliage d'aluminium 2024-T351 dans un milieu sulfate et chlorure [Lac08^a].

Au cours des premiers instants, une dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium apparaît dans la particule de phase S-Al₂CuMg (site anodique). Il en résulte un enrichissement relatif de la particule en cuivre. Une réaction de réduction de l'oxygène se produit à la surface. Ce phénomène se traduit aussi par une augmentation en valeur absolue du potentiel de la surface. Le couplage galvanique entre la particule riche en cuivre (site cathodique) et la matrice (site anodique) induit une passivité accrue de la matrice autour de la particule. D'autre part, la réaction de réduction d'oxygène, créant une concentration très importante d'anions OH⁻, entraîne une forte alcalinisation à l'interface particule /matrice, qui va déstabiliser le film d'oxyde protecteur [Mok10]. Comme la matrice n'est pas protégée, l'aluminium va se dissoudre dans le milieu alcalin, et une cavité se développe à l'interface particule/matrice. La structure poreuse de la particule favorise le détachement du cuivre de la particule qui va se déposer autour d'elle. Le couplage entre les particules enrichies en cuivre et le dépôt de cuivre d'une part et la matrice, d'autre part, augmente la dissolution de la matrice d'aluminium à l'interface avec la particule ainsi que le détachement de la particule.

- Un autre mécanisme de dissolution dérive de la présence d'une zone appauvrie (dépourvue) en précipité autour des particules, appelée PFZ (precipitate free zone) avec un

comportement anodique par rapport à la particule et à la matrice [Gui99, Zha03]. Une dissolution préférentielle des zones PFZ est due à un couplage galvanique entre les zones PFZ et les particules d'un part, et les zones PFZ et la matrice d'autre part. Dans une étude sur un alliage 2024, Zhang *et al.* [Zha03], montrent par une analyse MET la présence de ces zones PFZ autour des précipités pour l'état revenu T8, et leurs absence pour l'état T3.

- L'existence d'une particule hétérogène peut aussi être une autre cause de la dissolution des particules [Cam00]. Campestrini *et al.* décrivent dans leur étude sur un alliage 2024 après un temps plus long d'exposition à l'air (54 s) entre l'étape de mise en solution et l'étape de trempe, l'apparition de certaines particules avec une composition chimique différente entre cœur et peau, dites particules bipolaires. Leur composition est Al-Cu-Mg en peau et Al-Cu-Mn-Fe à cœur. Il est constaté que durant le passage à l'air libre les particules Al-Cu-Mg précipitent à l'interface entre les particules Al-Cu-Mn-Fe et la matrice.

Les particules de phase S-Al₂CuMg se dissolvent quel que soit l'environnement, et même dans l'eau désionisée. Des phénomènes de dissolution des particules de phase S-Al₂CuMg sont observés suite à un polissage d'un alliage 2024-T351 avec pâte diamantée et de l'eau désionisée [Lac08, Che96]. Chen *et al.* [Che96] ont montré que, quel que soit la nature des particules (anodique ou cathodique) un dépôt de cuivre est présent, et le comportement des particules au final est cathodique.

Boag *et al.* [Boa11] dans une étude concernant la corrosion d'un alliage d'aluminium 2024 dans un milieu chloruré, ont constaté l'apparition du phénomène de dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium associé au développement d'une cavité dans les premières minutes d'immersion (5 min), Figure I-13. L'endommagement par corrosion se développe avec l'augmentation du temps d'immersion et une dissolution complète apparaît après 120 min [Sha03].

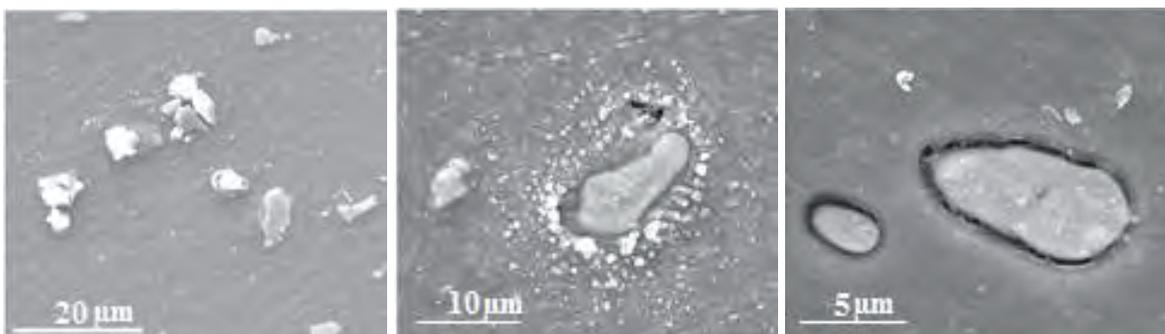


Figure I-13 : Observation MEB des particules S-Al₂CuMg pour 5 min, 10 min et 15 min d'exposition dans un milieu NaCl 0.1 M [Boa11].

Les particules de type **Al(Cu,Mn,Fe,Si)** ont un comportement cathodique par rapport à la matrice; elles présentent un potentiel plus noble ou très proche de la matrice [Sch98^a, Buc99, Boa11]. Certains auteurs considèrent que dans une solution aérée le comportement des particules est influencé par leur caractère cathodique qui va induire une réaction de réduction de l'oxygène, se traduisant par une augmentation locale du pH [Che96, Wei98, Lec02]. Cette augmentation de pH entraîne une dissolution de la matrice autour des particules. Au final, se forme une cavité à l'interface particule/matrice [Ser84, War95, Sch00]. L'alcalinité de la solution, associée à un

dépôt des produits de corrosion à proximité des particules intermétalliques, a été décrite par Misset *et al.* [Mis00].

Dans certaines conditions, si l'échantillon est polarisé anodiquement, une dissolution préférentielle du fer et du manganèse a été observé. Les particules ont un aspect spongieux (poreux) [Sut01, Dub02]. De plus, une augmentation du pH est remarquée autour des particules, induite par la réaction de dissolution due aux ions du fer. Il en résulte un dépôt d'oxyde/hydroxide de fer à la surface [Kol03]. Chen *et al.* [Che96] ont observé la formation de microcavité à l'interface matrice/particules dans un milieu contenant des ions chlorures, suite à une réaction de réduction des ions Cu^{2+} , générant un dépôt nodulaire de cuivre. Les zones PFZ semblent influencer l'augmentation de la dissolution de la matrice autour de ces particules [Gui99].

Plus récemment, Boag *et al.* ont étudié le phénomène de la corrosion localisée dans un milieu NaCl 0.1M au niveau de particules intermétalliques grossières [Boa11]. Ils ont observé une dissolution progressive des particules contenant Al, Cu, Mn, Fe, Si durant le processus de corrosion. Ils ont classé ces particules en fonction de la teneur en Si et du rapport Cu/Fe en deux groupes :

- $(\text{AlCu})_x(\text{FeMn})_y\text{Si}$ présentant un rapport faible Cu/Fe $\approx 0,5$ et une teneur en Si $\approx 2,4$ at.%
- $\text{Al}(\text{Cu,Mn,Fe})$ présentant un rapport Cu/Fe plus élevé que pour le premier groupe et une teneur en Si pouvant atteindre 1,8 at.%

A la Figure I-14 sont présentées des observations faites par Boag *et al.* par microscopie électronique à balayage des particules de type $\text{Al}(\text{Cu,Mn,Fe})$ (a) et (b) et $(\text{Al,Cu})_x(\text{Fe,Mn})_y\text{Si}$ (c) et (d) après 120 min d'exposition dans un milieu NaCl 0,1 M.

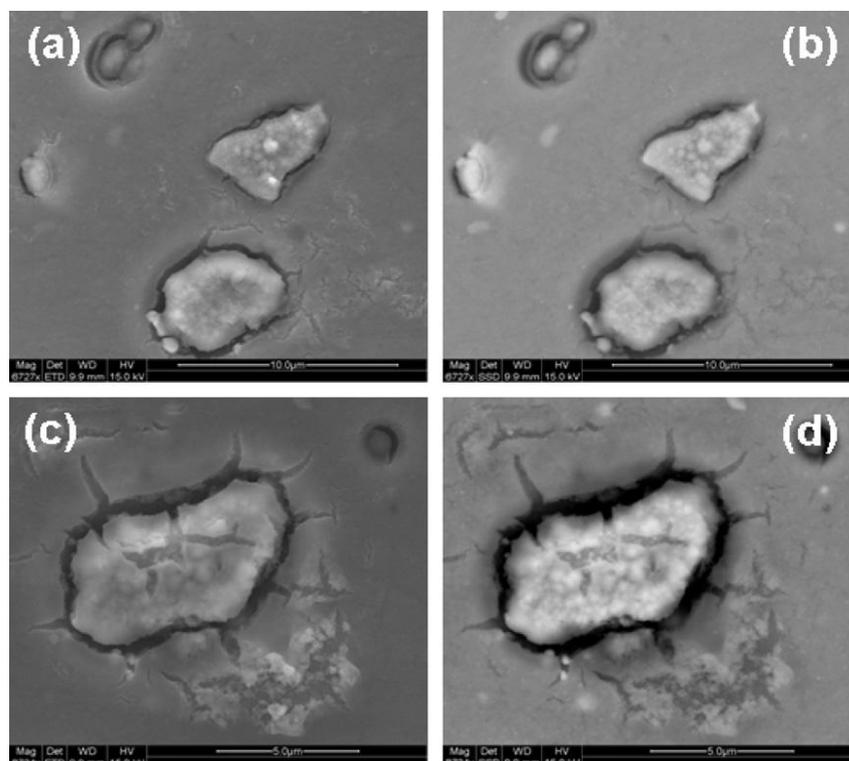


Figure I-14 : Observations MEB des particules de type : $\text{Al}(\text{Cu,Mn,Fe})$ (a) et (b) et $(\text{Al,Cu})_x(\text{Fe,Mn})_y\text{Si}$ (c) et (d) après 120 min d'exposition dans un milieu NaCl 0,1 M [Boa11].

Après 15 minutes d’immersion dans un milieu chloruré, ils ont constaté quelques cavités autour des particules $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$ et encore moins dans le cas de particules $(\text{AlCu})_x(\text{FeMn})_y\text{Si}$. Ces cavités sont discontinues au début, mais après 30 minutes elles deviennent continues. Pour les particules $(\text{AlCu})_x(\text{FeMn})_y\text{Si}$, après 30 minutes de corrosion des cavités ont été mises en évidence autour des particules. Ce processus est complet après 120 minutes d’immersion.

Pour conclure, les particules de type **S- Al_2CuMg** se dissolvent quel que soit le milieu corrosif. Anodiques vis-à-vis de la matrice au départ, elles deviennent cathodiques au cours de leur dissolution. Le mécanisme de dissolution principal consiste dans la dissolution sélective de l’aluminium et du magnésium, associé avec un enrichissement relatif en cuivre, le dealloying [Wei98, Gui99, Buc00, Sha03, Lac08].

Les particules de type **$\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$** ont un comportement cathodique par rapport à la matrice. Au cours de la corrosion, la matrice à proximité des particules est dissoute. Des dépôts nodulaires de cuivre ont été observés sur ce type de particules [Che96, Gui99, Mis00]. Selon Boag *et al.*, dans un premier temps, les particules de phase S- Al_2CuMg se dissolvent suivi par les particules de type $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe})$ et au final par les particules de type $(\text{Al},\text{Cu})_x(\text{Fe},\text{Mn})_y\text{Si}$. La Figure I-15 synthétise l’évolution de la corrosion localisée sur les particules intermétalliques grossières dans une solution de NaCl 0,1 M pour un temps de corrosion de 120 minutes.

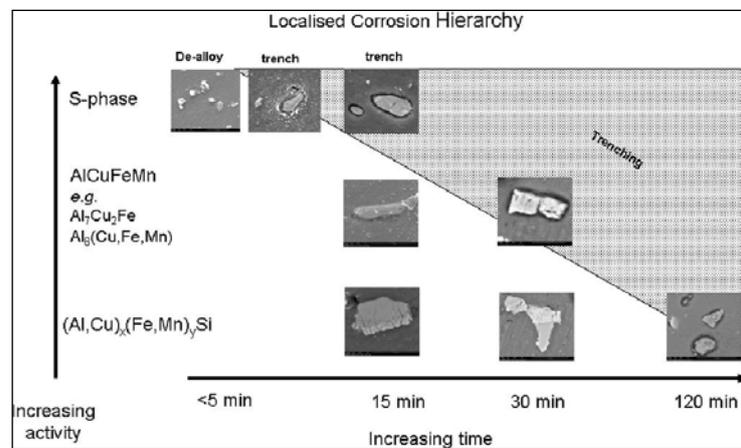


Figure I-15 : Corrosion localisée au niveau de particules intermétalliques grossières [Boa11].

Les endommagements rencontrés lors de la corrosion par pique dans un alliage d’aluminium 2024-T351 sont la dissolution des particules intermétalliques et la dissolution de la matrice autour des particules associées à l’apparition d’une tranchée « trenching ». Ces deux types d’endommagement par piqûres proposées par Boag *et al.* [Boa08] sont présentées sur la micrographie MEB de la Figure I-16 et sont schématisées à la Figure I-17.

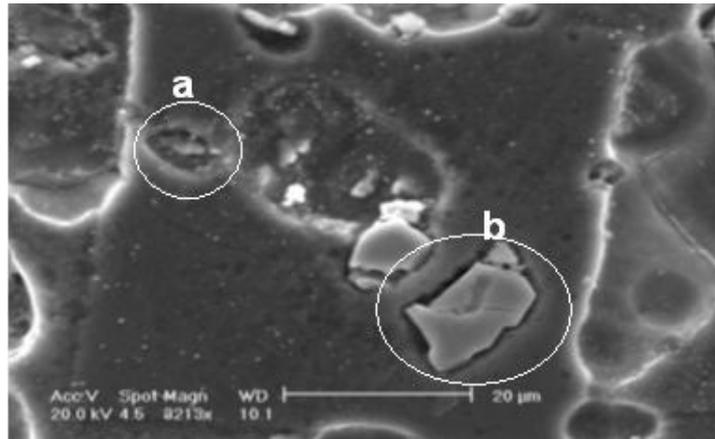


Figure I-16 : Micrographie MEB : (a) dissolution des particules intermétalliques ; (b) trenching [Boa08].

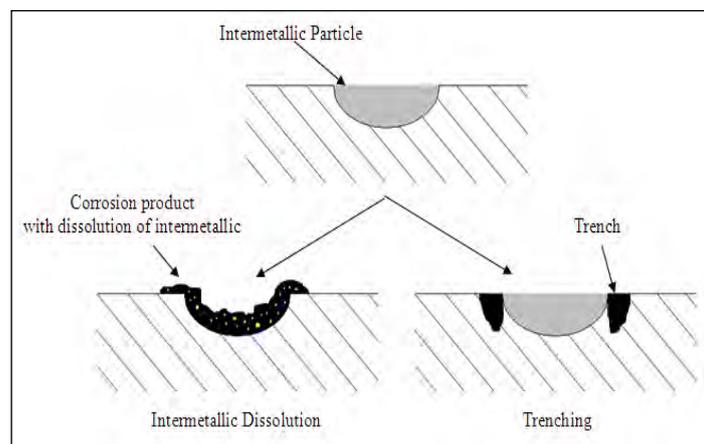


Figure I-17 : Deux formes d'attaque de la corrosion par piqûre ; (a) dissolution des particules intermétalliques ; (b) trenching [Boa08].

La propagation - La propagation des piqûres se fait par dissolution anodique de l'aluminium en fond de piqûre assistée par les ions chlorures présents dans l'électrolyte. La coalescence des piqûres est alimentée par le couplage galvanique entre la matrice (surface de piqûre) et les particules exposées à la surface des piqûres. La répartition et la distribution des particules intermétalliques jouent un grand rôle dans la propagation des piqûres. Ainsi, suite à leur coalescence, les piqûres peuvent attaquer les précipités sub-surface ou les clusters [Che96, Lia99, Hug11]. La distribution des particules intermétalliques en profondeur (en volume) implique des interactions entre particules qui a une grande influence dans la propagation des piqûres.

I.5.2.2 CORROSION INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES DE LA SERIE 2XXX

La corrosion intergranulaire se localise donc aux joints de grains du matériau. Le milieu qui entraîne la corrosion intergranulaire est presque toujours le même que pour la corrosion par piqûres, à savoir un milieu chloruré neutre. Pour les alliages de la série 2xxx le phénomène de corrosion intergranulaire est lié à la précipitation des particules intermétalliques riches en cuivre au joint de grains, les particules de phase S-Al₂CuMg, et dont la formation entraîne un appauvrissement en cuivre dans la zone adjacente aux joints de grains. La zone appauvrie en

cuivre résulte donc de la diffusion des atomes de cuivre de la matrice. Les particules riches en cuivre ont un comportement cathodique et la zone appauvrie en cuivre présente un comportement anodique. Par suite, le couplage galvanique qui résulte de la différence de potentiel entre les précipités et la zone appauvrie, entraîne la dissolution de la matrice autour des joints de grains.

Les premières études concernant l'étape d'initiation de la corrosion intergranulaire ont été réalisées sur les alliages de la série 2xxx, avec une teneur en cuivre de 4 %. Galvele *et al.* [Gal70] ainsi que Sugimoto *et al.* [Sug75] ont rapporté l'existence de deux potentiels de rupture : un potentiel de rupture qui est associé à la dissolution de la zone dépourvue en cuivre le long des joints de grains et un autre potentiel plus noble qui correspond au potentiel de piqûre de la matrice.

A la Figure I-18 sont représentés les courbes $i = f(E)$ de l'aluminium pur et d'un alliage Al-Cu (4%) dans une solution chlorurée de NaCl 0,5 M. Les deux potentiels identifiés par Galvele *et al.*, peuvent être observés sur cette courbe: $E_{\text{piqûre1}}$ – potentiel de piqûre de la zone dépourvue en cuivre et $E_{\text{piqûre2}}$ – potentiel de piqûre de la matrice. De même, deux potentiels de rupture sont remarqués par Urushino *et al.* [Uru79] pour les alliages de la série 2xxx, de type Al-Cu-Mg (AA2017 et AA2024).

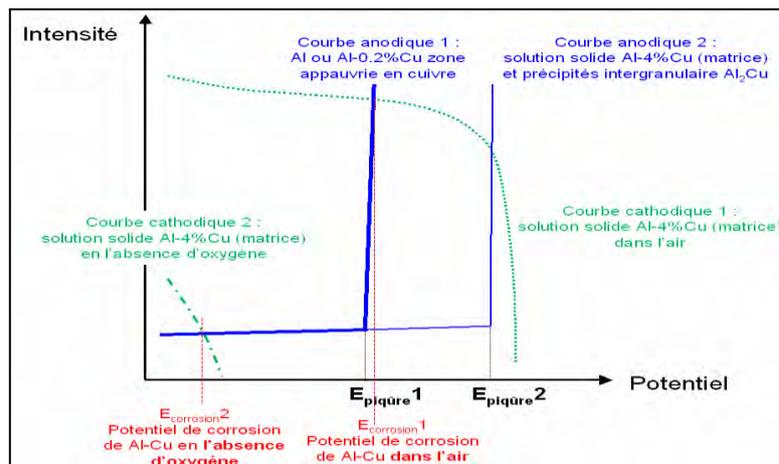


Figure I-18 : Courbe intensité - potentiel de l'aluminium pur et de l'alliage d'aluminium - 4 % cuivre en solution chlorurée d'après [Gal70].

Plusieurs années après, Guillaumin *et al.* [Gui99] ont étudié le comportement de l'alliage AA2024 dans une solution chlorurée NaCl 1M. La courbe obtenue par mesure potentiocinétique par Guillaumin *et al.* montre également deux potentiels de rupture, notés E_{b1} et E_{b2} (Figure I-19).

Le premier potentiel $E_{b1} = -720$ mV est attribué à une dissolution des particules intermétalliques de phase S-Al₂CuMg. Pour un potentiel inférieur à E_{b1} , Guillaumin a observé une dissolution de la matrice à proximité des phases S-Al₂CuMg. Les phases S-Al₂CuMg présentent une structure poreuse due à la dissolution sélective du magnésium et à l'enrichissement relatif en cuivre. Le couplage galvanique entre les particules S-Al₂CuMg et la matrice adjacente est alors accentué. Les observations MET ont mis en évidence l'existence des zones PFZ autour des particules S-Al₂CuMg. Ces zones sont caractérisées par un potentiel moins

noble vis-à-vis des particules S et de la matrice. Deux types de couplage galvanique sont observés: un couplage entre les particules S et les zones PFZ adjacentes et un couplage entre les zones PFZ et la matrice adjacente. La matrice adjacente aux particules de phase S est dissoute pour le potentiel inférieur à E_{b1} .

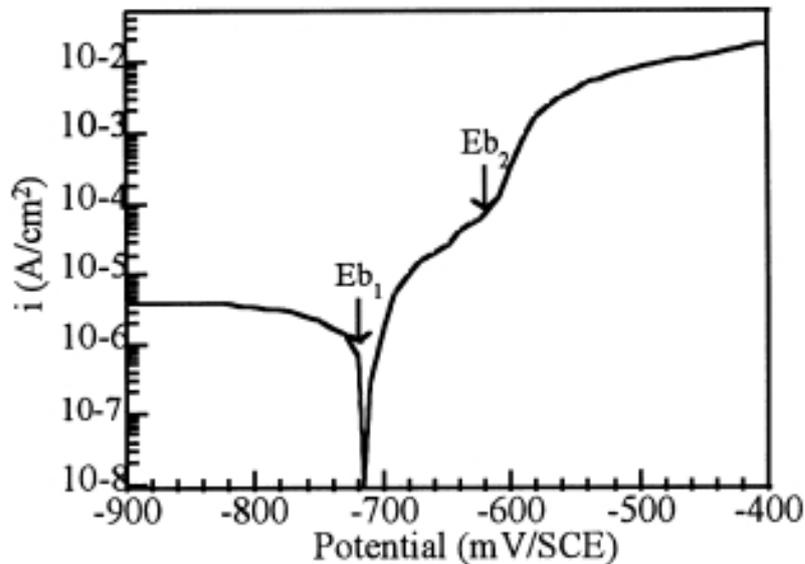


Figure I-19 : Courbe de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 en solution NaCl 1M [Gui99].

Un travail effectué par Zhang *et al.* [Zha03] confirme le résultat concernant la nature et la valeur du premier potentiel de rupture, pour un alliage 2024-T3, dans un milieu chloruré NaCl désaéré avec de l'argon. Le deuxième potentiel de rupture, plus noble, noté sur la courbe par E_{b2} = - 620 mV est associé soit avec le potentiel de rupture de la matrice soit avec la propagation de la corrosion par piqures et de la corrosion intergranulaire. Ce potentiel est le résultat de la dissolution de la matrice dans les grains et au niveau de joints de grains dont les particules S- Al_2CuMg sont dissoutes, le couplage galvanique étant accentué. La sensibilité à une dissolution sélective des joints de grains est induite d'une part de leur comportement plus anodique en rapport avec la matrice et d'autre part de la dissolution des particules intermétalliques à un potentiel de -720 mV. Le développement de la corrosion par piqures et de la corrosion intergranulaire est remarqué.

Zhang *et al.* [Zha03] considèrent que le deuxième potentiel de rupture correspond à l'initiation et à la propagation de la corrosion intergranulaire. Pour la propagation, il est nécessaire qu'une précipitation continue aux joints de grains existe avec la présence des zones PFZ pour assurer un chemin anodique. Les paramètres susceptibles d'affecter la corrosion intergranulaire peuvent tenir compte des conditions physico-chimiques (composition chimique du milieu corrosif, température) et aussi des propriétés intrinsèques du matériau (macrostructure, hétérogénéités microstructurales, précipitation aux joints de grains). La sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages de la série 2xxx, et notamment de l'alliage d'aluminium 2024 peut être contrôlée à l'aide des traitements thermiques et plus précisément, par la vitesse de refroidissement et l'effet du revenu. La vitesse de trempe représente donc une étape essentielle

au cours d'un traitement thermique pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques et pour améliorer la résistance à la corrosion localisée.

I.5.2.3 INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA CORROSION LOCALISEE

La vitesse de trempe - La vitesse de trempe conditionne la diffusion des atomes de soluté et la germination des précipités aux joints de grains (Figure I-20) [Ket63]. Ainsi, une vitesse de trempe élevée ($> 167 \text{ }^\circ\text{C/s}$) ne permet pas la germination des précipités aux joints de grains et l'alliage est sensible à la corrosion par piqûres, mais pas sensible à la corrosion intergranulaire. Pour une vitesse de trempe comprise entre 70 et $167 \text{ }^\circ\text{C/s}$ une germination légère des précipités au niveau des joints de grains apparaît, et les phénomènes de corrosion par piqûres et de corrosion intergranulaire sont possibles. Une vitesse de trempe très lente ($< 70 \text{ }^\circ\text{C/s}$) provoque une germination abondante de larges précipités aux joints de grains. Trois zones se distinguent alors : les précipités intergranulaires, une zone anodique à proximité des joints de grains et la matrice.

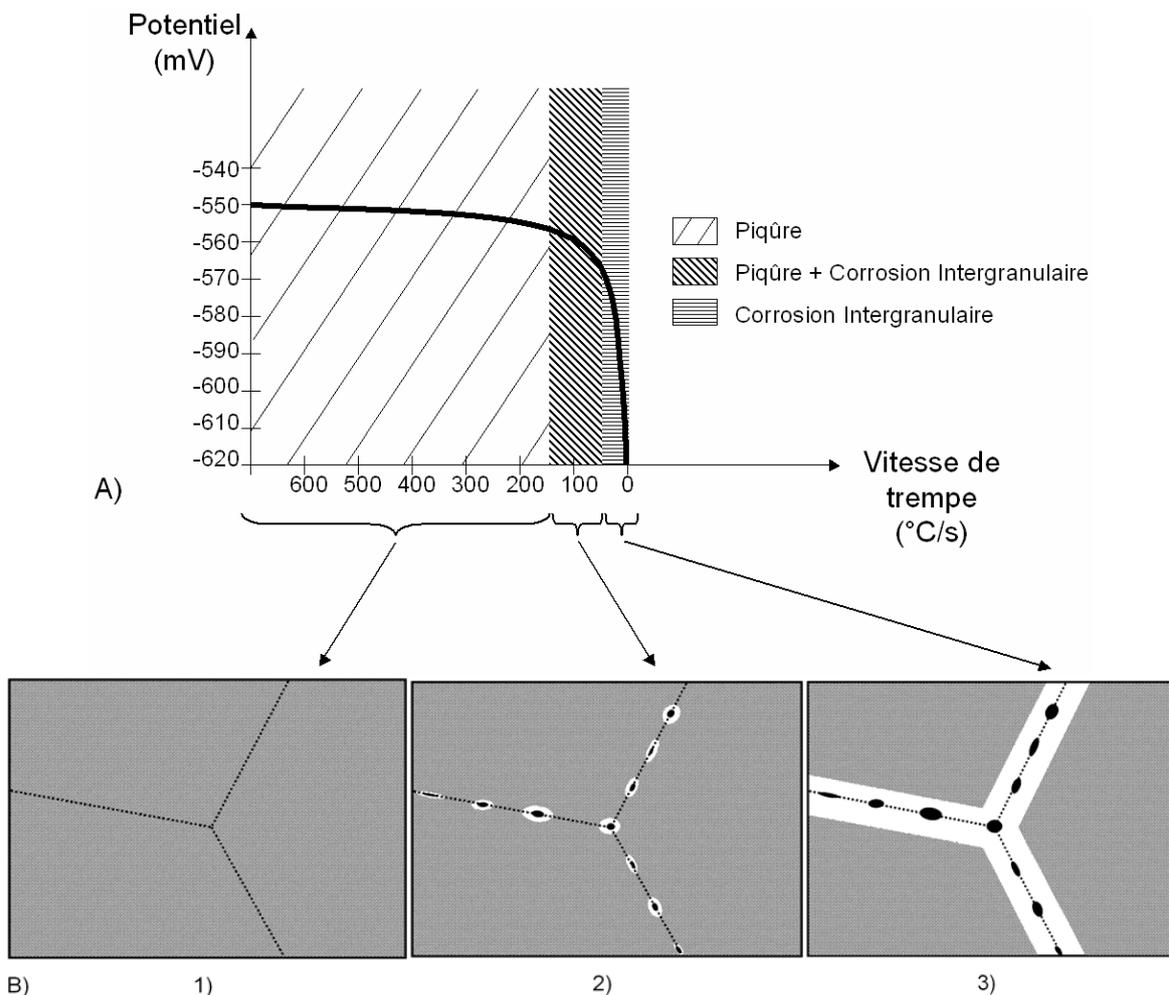


Figure I-20: (A) Effet de la vitesse de trempe sur le potentiel et la sensibilité à la corrosion localisée ; (B) Effet de la vitesse de trempe sur la microstructure [Ket63].

Le traitement de revenu - L'effet du traitement du revenu sur la sensibilité d'un alliage de la série 2xxx a été étudié par Galvele *et al.* [Gal70]. Un alliage Al – 4 % Cu après mise

en solution et trempe présente une seule phase et il n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire. Après un revenu de 2 heures à 176 °C, trois phases à potentiels de corrosion différents sont observées: les précipités Al_2Cu , une zone dépourvue en cuivre le long des joints de grains et la matrice.

Si un traitement de sur-revenu est réalisé les précipités nanométriques sont répartis de manière homogène dans la matrice et au niveau des joints de grains. La matrice se dissout de façon généralisée autour des précipités et les phénomènes de corrosion intergranulaire n'apparaissent plus [Zha03]. Le traitement de sur-revenu diminue donc la sensibilité à la corrosion intergranulaire grâce à la germination et à la croissance d'un grand nombre de précipités nanométriques dans la matrice qui se manifeste dans le même temps par une diminution de la concentration de cuivre dans la solution solide. La zone dépourvue en cuivre n'est pas limitée seulement aux joints de grains, elle s'étend dans toute la matrice. Par voie de conséquence, aucune différence de potentiel n'est enregistrée entre la matrice et les joints de grains. Ce comportement a été mis en évidence par tests électrochimiques et techniques microscopiques (MET et MEB) [Zha03].

La sensibilité à la corrosion intergranulaire d'un alliage d'aluminium 2024 sur-revenu à 190 °C pendant 12 h (T8) et 36 h (T8+) dans une solution chlorurée de NaCl 1M, a été étudiée par Zhang *et al.* [Zha02].

Les potentiels de rupture sont déplacés vers les potentiels plus anodiques en fonction de l'augmentation du temps de traitement thermique. Une attaque sélective des grains est observée avec l'augmentation du potentiel anodique. Le traitement de sur-revenu n'a pas un effet significatif sur la profondeur de la corrosion, et dont sur la cinétique de la corrosion intergranulaire, comme est indiqué sur la Figure I-21.

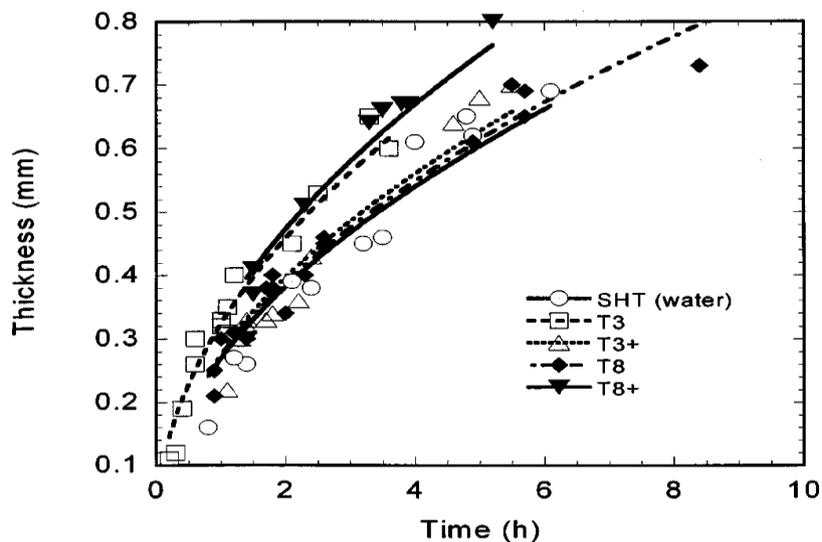


Figure I-21: Cinétique de la corrosion intergranulaire pour différents états métallurgiques [Zha02].

En comparaison avec l'état T3, pour l'état T8 et T8+, les auteurs mettent en évidence un changement de morphologie de l'attaque due à une attaque sélective des grains. A la Figure I-22 sont représentées les observations métallographiques en section transversale pour l'alliage d'aluminium 2024-T8 à deux potentiels : OCP = -740 mV/SCE et OCP = -580 mV/SCE.

L'échantillon correspondant à l'OCP = -580 mV/SCE présente une attaque sélective au niveau des grains. Ce changement de comportement peut être attribué à l'appauvrissement de la matrice, par diffusion du cuivre dans les précipités. Les grains et les joints de grains sont des zones anodiques par rapport aux précipités. En conséquence, la corrosion se développe au niveau de ces zones. L'attaque est moins localisée et donc moins importante.

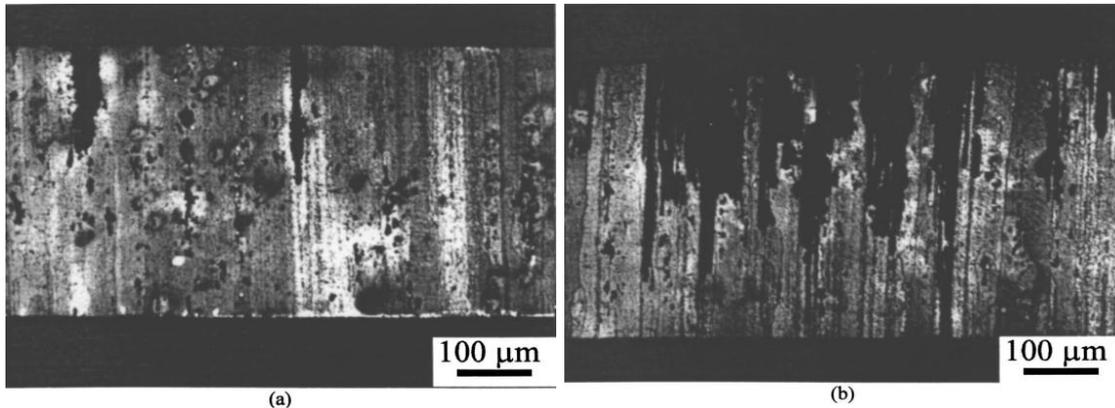


Figure I-22 : Observations des échantillons de l'alliage d'aluminium 2024-T8 attaqués à : OCP= -740 mV/SCE (a) et OCP = -580 mV/SCE (b) [Zha02]

I.5.3 ÉTUDE DU RÔLE DES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION PAR L'EMPLOI DE TECHNIQUES LOCALES

I.5.3.1 INTÉRÊTS DES TECHNIQUES EXISTANTES

L'intérêt pour l'étude du comportement des particules intermétalliques à l'échelle locale est majeur car la sensibilité à la corrosion localisée de l'alliage 2024 est due à ces particules. Les techniques locales qui permettent d'étudier le comportement des précipités par exemple sont souvent soit des techniques électrochimiques, soit des techniques d'observation morphologique. La microscopie à force atomique en mode Kelvin, permet d'accéder aux informations électriques, chimiques et topographiques *in situ* simultanément. Ce mode dérivé de l'AFM rend en effet possible l'acquisition de la topographie et du potentiel de surface au cours de la même acquisition avec une résolution latérale de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. C'est la raison pour laquelle, cette technique semble prometteuse pour étudier les phénomènes de corrosion localisée. Schmutz *et al.* [Sch98^b] dans leur travail consacré au comportement à la corrosion de l'alliage 2024, ont corrélé le potentiel de corrosion avec le potentiel de surface mesuré par AFM/KFM. Pour les deux types de particules intermétalliques, ils ont déterminé le potentiel de surface en rapport avec la matrice de $+250 \pm 50$ mV pour la phase S-Al₂CuMg et $+300 \pm 50$ mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). Ces valeurs du potentiel de surface ont été influencées par la présence d'une couche d'oxyde en surface de l'alliage signalée par les auteurs. Les différences de potentiel entre les particules intermétalliques et la matrice pour l'alliage 2024 ont été suivies par Campestrini par AFM/KFM [Cam00] après l'application d'un traitement thermique. Dans le Tableau I-7 sont présentées les valeurs du potentiel de corrosion de l'aluminium pur, dans différentes conditions d'immersion, comparées à celles de l'alliage d'aluminium 2024 soumis au traitement de revenu.

Tableau I-7: Valeurs du potentiel de corrosion de l'aluminium pur par rapport à celui de l'alliage 2024 dans différents états métallurgiques.

| Matériau | E_{corr} (mV) | Electrolyte | Références bibliographiques |
|--|-----------------|---|------------------------------|
| Al pur (99,9 %) | -730 | 0,5 NaCl, pH= 6,5 | [Lia97] |
| Al pur (99,999 %) | -750 | ASTM G69 | [But93] |
| Al pur | -1150 | 0,5 NaCl, pH= 3,5 | [Lia99] |
| AA2024 T3 | -600 | NaCl, H ₂ O ₂ ASTM G69 | [But93], [ASM94], [Var04] |
| AA2024 T3 | -605 | 0,5 NaCl | [Lia97] |
| AA2024 T4 | -600 | NaCl, H ₂ O ₂ ASTM G69 | [But93], [ASM94], [Var04] |
| AA2024 T4 | -710 | NaCl, H ₂ O ₂ ASTM G69 | [Var04] |
| AA2024 traité 2h à 177 °C (sous-revenu) | -625 | 3,5 at.% NaCl | [Gre07] |
| AA2024 traité 14h à 177 °C (pic de revenu) | -695 | 3,5 at.% NaCl | [Gre07] |
| AA2024 traité 100h à 177 °C (sur-revenu) | -703 | 3,5 at.% NaCl | [Gre07] |

Pour les particules S-Al₂CuMg et Al(Cu,Mn,Fe,Si) une différence de potentiel de 150 à 300 mV positivement par rapport à matrice a été signalée. De plus, une variation de potentiel de l'ordre de 400 à 500 mV a été enregistrée, entre différentes zones d'une même particule. Un exemple d'une telle particule « bipolaire » est présenté à la Figure I-23. Le potentiel à cœur, de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) est plus noble que la matrice (DDP = 250 mV) et la peau, de type Al₂CuMg est moins noble que la matrice (DDP = -150 mV).

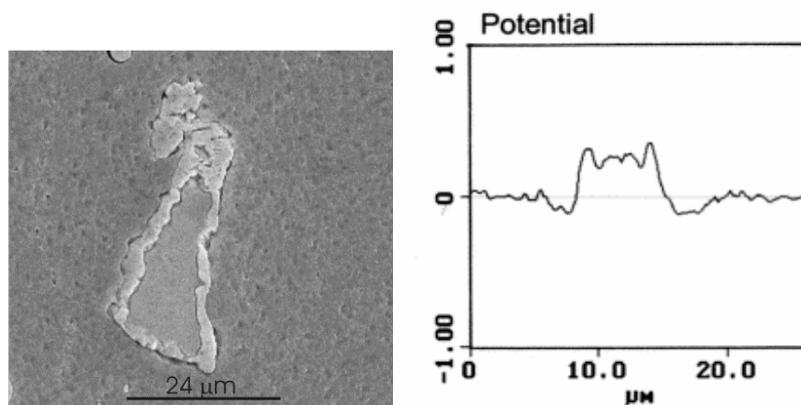


Figure I-23 : Analyse MEB et mesure du potentiel par AFM pour une particule « bi-polaire » (Al-Cu-Mg en peau et Al-Cu-Mn-Fe-Si au cœur) de l'alliage d'aluminium 2024 trempé [Cam02].

Guillaumin *et al.* [Gui01] ont réalisé des mesures de potentiel AFM/KFM sur les particules intermétalliques et ont démontré la complexité de ces analyses en présence du film d'oxyde à la surface. Les mesures SPKFM sont en accord avec les autres études : la différence de potentiel Volta des phases S-Al₂CuMg par rapport à la matrice est légèrement plus faible en comparaison à celle des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si), mais dans les deux cas supérieure à la matrice.

Après que la couche d'oxyde de 2 à 3 nm ait été enlevée par abrasion ionique (Ar⁺) dans un spectromètre Auger (AES), ils ont constaté une variation de la différence de potentiel Volta entre la matrice et les particules de phase S-Al₂CuMg ; la différence de potentiel Volta est inférieure à celle observées entre la matrice et les particules de phase Al(Cu,Mn,Fe,Si). Les auteurs considèrent que cette variation de potentiel Volta peut être associée à un changement des propriétés mécaniques, de structure ou de composition chimique de la couche d'oxyde.

Leblanc *et al.* [Leb02] ont confirmé, par abrasion ionique, l'existence d'une couche qui modifie les mesures de potentiel. Les auteurs montrent que cette couche résulte de l'étape de polissage et qu'elle interagit fortement avec les particules et la matrice en sub-surface. L'existence de cette couche, d'une épaisseur de 3 à 6 nm, rend les mesures du potentiel difficilement reproductibles. De plus, ils ont observé un lien entre la fraction surfacique des particules et le phénomène de corrosion. Le phénomène de dissolution de la matrice autour des particules est plus important si la fraction surfacique de particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) est plus élevée. Pour une fraction surfacique faible, la corrosion se manifeste au niveau de particules S-Al₂CuMg, qui se dissolvent préférentiellement. Le phénomène de dissolution des particules de phase S-Al₂CuMg a été étudié par mesures AFM/KFM par Lacroix *et al.* [Lac08]. Les mesures AFM/KFM couplées aux analyses SIMS ont permis de mettre en évidence la dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium, et la redistribution de cuivre dans le cas de particules corrodées. Pour les particules non-corrodées une couche d'oxyde est remarquée. Il a été montré qu'après un certain temps d'immersion la différence de potentiel entre les particules intermétalliques et la matrice disparaît. Ceci révèle, d'après les auteurs, la formation d'une couche de passivation qui masque le potentiel de surface des particules. La composition de cette couche d'oxyde développée sur les particules intermétalliques ne diffère probablement pas suffisamment de celle développée sur la matrice en extrême surface tout au moins.

Par ailleurs, les observations AFM en mode Kelvin permettent à visualiser les phénomènes de couplage galvanique entre les particules intermétalliques et la matrice adjacente.

Une autre technique est mise en œuvre par certains auteurs pour l'étude des phénomènes de corrosion localisée à l'échelle micrométrique ; il s'agit de la microcellule électrochimique à capillaire de 50 μm de diamètre. Cette technique permet donc d'étudier la réactivité des particules intermétalliques et l'influence de la taille de la zone étudiée. Suter *et al.* [Sut01] ont étudié des zones différentes dans un alliage 2024 : des zones qui contiennent seulement des particules S-Al₂CuMg, seulement des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) et des zones qui contiennent les deux types de particules. Les potentiels de corrosion ou de piqûration, déterminés par les courbes de polarisation, pour les zones avec des particules S-Al₂CuMg et les zones avec les deux types sont très proches, -300 mV/SCE et -350 mV/SCE respectivement. Il semble donc que les deux types de particules sont sélectivement sensibles à la corrosion par piqûres et

n'interagissent pas sur celle-ci. Les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) présentent en effet un potentiel plus élevé 200 à 300 mV/SCE. En conclusion, les zones avec présence de particules S-Al₂CuMg sont plus sensibles à la corrosion par piqûres.

Cette technique permet, entre autres, d'étudier l'étape d'initiation de la corrosion par piqûres et de classer les particules intermétalliques. Les particules S-Al₂CuMg sont moins nobles que la matrice, avec un comportement anodique et les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) sont plus nobles avec un comportement cathodique. Si la dissolution de particules S-Al₂CuMg est la plus fréquente, pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) dans certaines conditions, le fer et le manganèse se dissolvent au bord des particules. La formation de microcavités à l'interface matrice/particule, est observée grâce à l'analyse par la microcellule électrochimique.

La microscopie électrochimique (SECM) permet également une analyse des particules, au niveau local. Cette technique nécessite l'existence d'un médiateur redox. Pour les alliages d'aluminium 2024, les études ont révélé une activité cathodique au niveau de la surface, qui a été attribuée aux particules intermétalliques [See03]. D'autres techniques, comme la technique SVET (Scanning Vibrating Electrode Reference) et le SRET (Scanning Reference Electrode Technique), peuvent être utilisées mais leur mise en œuvre est difficile et leur coût important limite leur usage.

Davoodi *et al.* [Dav08] ont étudié le rôle joué par les particules intermétalliques dans l'initiation et la propagation de la corrosion localisée par les techniques déjà utilisés par d'autres chercheurs : SPKFM, MEB-EDX. Ils ont associé les techniques AFM et SECM dans le but d'évaluer le caractère électrochimique des particules intermétalliques par rapport à la matrice. Ils ont montré que les particules intermétalliques de taille de l'ordre des micromètres sont plus prédisposées à initialiser la corrosion localisée en comparaison avec les dispersoïdes. Aussi, ils considèrent que les régions adjacentes aux particules intermétalliques grossières représentent des zones sensibles à la dissolution locale.

Jensen *et al.* [Jen08] ont utilisé la technique SECM combinée au MEB pour étudier l'activité de transfert des électrons à la surface de l'alliage d'aluminium 2024. Par ailleurs, Seegmiller *et al.* [See03] ont étudié à l'aide de la technique SECM le caractère cathodique des particules intermétalliques riches en cuivre. Ils ont réalisé des mesures au niveau de la matrice et des particules intermétalliques. Les mesures au niveau des particules contenant du cuivre indiquent une activité significative accrue en comparaison avec la matrice, quel que soit le type de réaction: réduction ou oxydation. Dans certaines conditions (milieu acide) un transfert d'électrons est constaté à la surface de la matrice, le plus probablement du à la présence d'oxyde. La composition chimique justifie l'évolution de la réactivité. La réduction de l'hydrogène se manifeste sur les particules contenant du cuivre et appauvries en magnésium, manganèse et fer. En présence d'un médiateur une activité importante est remarquée au niveau de particules Al(Cu,Fe,Mn,Si). En conclusion, la technique SECM couplée au MEB, associée à l'AFM représente un moyen adapté pour l'étude de l'activité électrochimique à l'échelle locale.

Dans son étude, Boag [Boa08] a utilisé différentes techniques pour l'étude des particules intermétalliques et leur rôle dans le développement de la corrosion par piqûres. A l'aide du MEB, il a établi deux mécanismes de corrosion par piqûres : la formation de « tranchées » et la dissolution des particules.

La technique PIXE (Particles Induced X-Ray Emission) est une technique nouvelle pour l'étude des particules intermétalliques et des sites d'initiation de la corrosion par piqûres sur une surface importante. C'est une technique de haute résolution, qui a la capacité de déterminer la concentration des éléments de l'ordre du ppb. Donc, Boag *et al.* ont pu déterminer les traces de certains éléments (comme le chlore) dans les sites d'initiation des piqûres. L'initiation et la propagation de la corrosion par piqûres a été étudié pour un alliage 2024 dans une solution de NaCl 0,1M en fonction du temps d'immersion jusqu'à 120 min. Deux étapes ont été établies dans le développement du phénomène de corrosion par piqûres. La corrosion s'initie au niveau des particules intermétalliques, suivi d'une corrosion « coopérative », avec contribution des clusters.

Concernant la première étape, ils ont constaté [Boa11] que la corrosion des particules implique à la fois les particules de phase S-Al₂CuMg et les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). Tout d'abord les particules de phase S-Al₂CuMg subissent une dissolution sélective (dealloying) ayant pour conséquence l'enrichissement en cuivre, qui induit par couplage galvanique la formation de tranchées adjacentes aux particules. Le rôle joué par le deuxième type de particules dans l'initiation de la corrosion est moins important par comparaison à celui des particules de phase S-Al₂CuMg.

Un mode de corrosion dit coopératif a été mis en évidence par l'apparition de coupes (dômes) de produits de corrosion entourées d'un anneau de produits de corrosion [Boa08, Hug11]. Cette corrosion coopérative résulterait de l'interaction de particules intermétalliques entre elles-mêmes et/ou avec la matrice. Un exemple de coupes et d'anneaux de produits de corrosion est présenté à la Figure I-24.

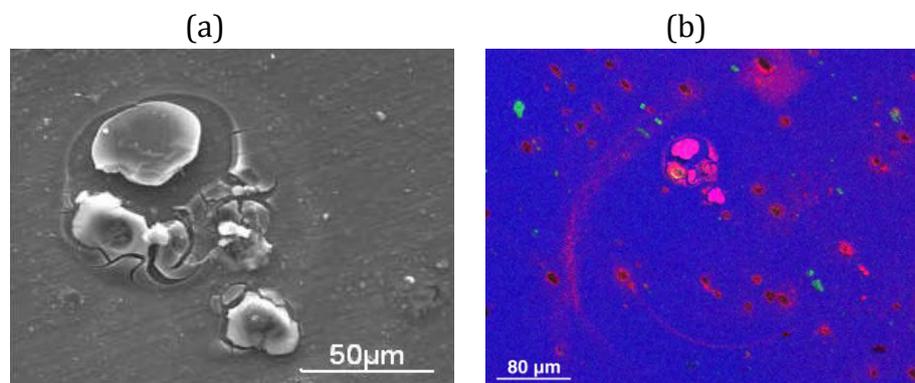


Figure I-24 : (a) Observations MEB des coupes de produits de corrosion après 30 min dans NaCl 0,1M. (b) Image de la coupes et cartographie de rayon X d'un anneau de produits de corrosion [Boa08].

Les coupes centrales semblent être anodiques (présence de chlore) et certaines d'entre elles sont initiées par un couplage galvanique entre les phases S-Al₂CuMg et les particules intermétalliques cathodiques. Les auteurs considèrent que ce couplage est favorisé en milieu alcalin contenant des ions d'aluminium et magnésium, résultant de la dissolution des phases S et de la formation de tranchées. Ainsi le couplage galvanique implique l'enrichissement en cuivre, ce qui induit l'augmentation de l'activité électrochimique locale en conduisant au développement de piqûres qui peuvent entraîner l'attaque des joints de grains et de la sub-surface. Un modèle

pour la corrosion « coopérative » a été développé par Hughes *et al.* [Hug11] et implique trois étapes (Figure I-25) :

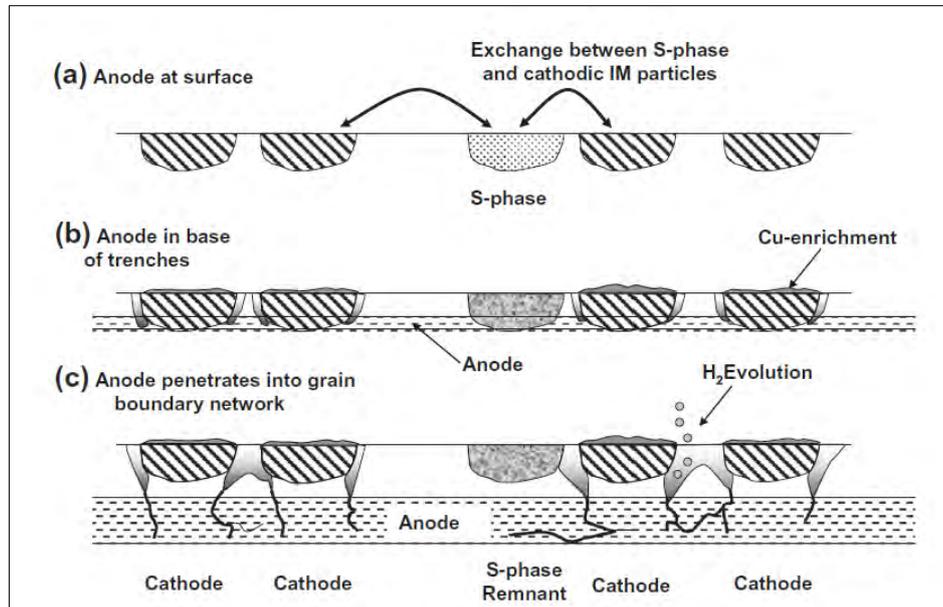


Figure I-25 : Modèle de corrosion « coopérative » [Hug11].

Bien que la cause déterminante de l'initiation de la corrosion (Figure I-25a) ne soit pas précisée, les auteurs considèrent que la majorité des sites précurseurs sont initiés par le couplage galvanique entre les phases anodiques (phase S- Al_2CuMg) et cathodiques. Dans ce cas, l'activité électrochimique locale s'accroît et fixe la vitesse de corrosion. Le couplage est observé dans les premiers instants d'immersion. La deuxième étape correspond à la formation des tranchées autour des particules cathodiques et à l'enrichissement en cuivre. Rapidement, les phases S sont dissoutes par ionisation du magnésium et de l'aluminium avec accroissement de la teneur en cuivre à l'état métallique. L'activité électrochimique locale accrue autour des particules cathodiques peut favoriser l'apparition des tranchées. Dans ces conditions, l'attaque se propage au niveau des joints de grains, en profondeur et de manière latérale.

Un deuxième modèle concernant la corrosion « coopérative » proposé par Boag [Boa08] est présenté à la Figure I-26. Il comprend la génération des coupoles de produits de corrosion entourées par un anneau, dans lequel une attaque sévère a été observée.

Le modèle développé par Boag [Boa08], comme celui de Hughes *et al.*, comporte aussi trois étapes, la différence se situant au niveau de la présence de coupoles de produits de corrosion. La première étape indique le couplage des particules intermétalliques de phase S- Al_2CuMg et des particules cathodiques (AlCuFeMn), comme la cause de l'initiation de la corrosion localisée. Dans la deuxième étape, après 10 min d'immersion dans NaCl 0.1M, les phases S- Al_2CuMg subissent une dissolution sélective avec formation de tranchées. Une coupole de produits de corrosion se développe au niveau du site central actif et l'attaque des joints de grains est constatée. En réponse, l'activité cathodique au niveau du site central augmente, formant un gel. Dans l'étape suivante, ce type de sites favorise principalement l'attaque des joints de grains en sub-surface. Ce type d'attaque a été observé surtout à l'intérieur des anneaux

de produits de corrosion, les auteurs considèrent alors que dans la zone entourée par l'anneau existe un milieu électrochimique local différent de celui existant à l'extérieur de l'anneau.

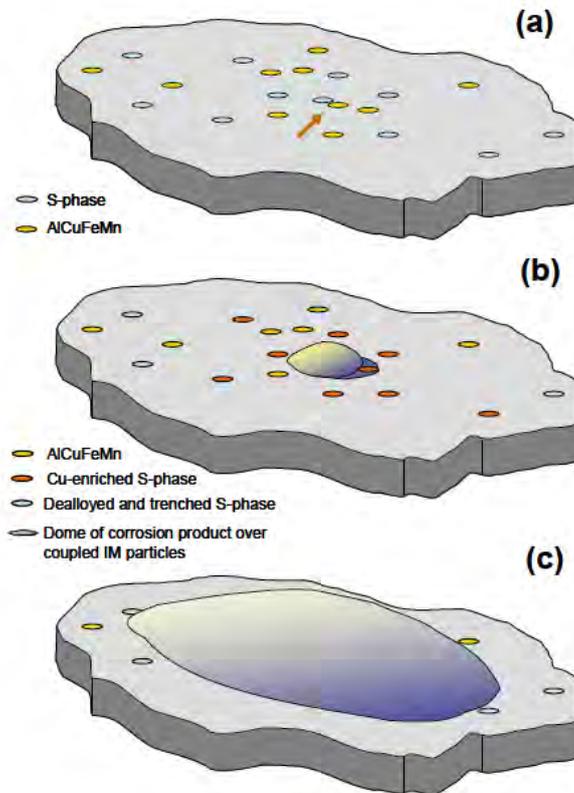


Figure I-26 : Modèle de la corrosion « coopérative » [Boa08].

Ces travaux se sont poursuivis par une étude concernant la propagation de la corrosion par piqûres [Gle11]. Les auteurs ont évalué à l'échelle locale l'attaque dans différentes régions avec l'anneau de produits de corrosion, dans le but de définir le stade initial de l'attaque locale (sub-surface). L'existence des anneaux de produits de corrosion induit deux formes de corrosion : celle des régions qui contiennent ces coupoles et la corrosion de nature intergranulaire.

Après 120 min d'immersion dans NaCl 0.1 M dans les deux cas la profondeur maximale de l'attaque intergranulaire est de 60 μm avec tendance à se propager latéralement, quel que soit le type d'attaque. Si la durée d'immersion est doublée (240 min), les grains plus larges sont corrodés.

Pour évaluer la sensibilité des hétérogénéités microstructurales de l'alliage 2024 à la corrosion localisée, Krawiec *et al.* [Kra09] ont utilisé une technique adaptée pour l'étude à l'échelle locale, à savoir la microcellule électrochimique à capillaire. A l'aide de cette technique ils ont tracé les courbes de polarisation locales dans un milieu de NaCl 1M, en utilisant des microcapillaires de taille de 25 μm et une vitesse de balayage de 16,6 mV/s. Le comportement de la matrice seule et de la matrice avec des précipités de type Al_2Cu et Al-Si-Mn-Fe-Cu a été suivi.

Dans la Figure I-27 sont présentées les courbes de polarisation tracées pour des zones qui contiennent des précipités Al_2Cu , des oxydes et des précipités Al-Si-Mn-Fe-Cu [Kra09].

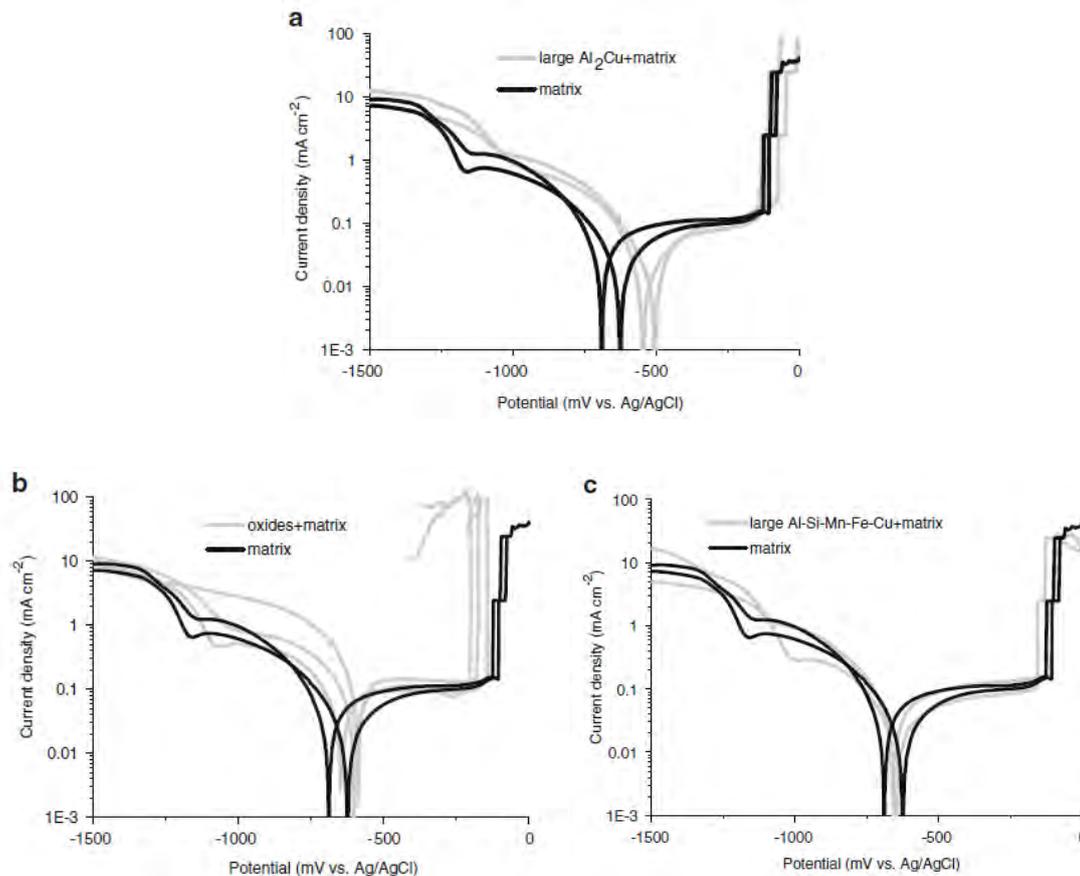


Figure I-27 : Courbes de polarisation locales (vitesse de balayage de potentiel de 16,6 mV/s, microcapillaire de 25 μm) déterminées sur des zones contenant la matrice et les précipités : (a) Al_2Cu , (b) oxyde et (c) Al-Si-Mn-Fe-Cu [Kra09].

Les auteurs ont observé que la présence de cuivre dans une zone avec des précipités Al_2Cu améliorait les réactions cathodiques. Ainsi, ils ont constaté que le courant cathodique des précipités était supérieur à celui déterminé pour la matrice, étant déplacé de 130 mV vs. Ag/AgCl dans le domaine anodique (Figure I-27a). Les piqûres sont initiées dans le même intervalle de potentiel autour de -115 mV vs. Ag/AgCl, ce qui indique que les piqûres s'initient autour des grains. Par contre, pour les sites contenant des oxydes les auteurs constatent une diminution significative du potentiel de piqûre vers -115 mV par rapport à la matrice (-115 mV vs. Ag/AgCl) (Figure I-27b). A partir de ces observations les auteurs considèrent que les oxydes sont précurseurs des piqûres. Pour les zones contenant des précipités de Al-Si-Mn-Fe-Cu, le comportement est similaire à celui de la matrice, ce que l'on peut observer sur les courbes de polarisation locales (Figure I-27c). En conclusion, en utilisant la microcellule électrochimique à capillaire les auteurs ont mis en évidence que les réactions cathodiques étaient initiées au niveau des particules riches en cuivre et que les oxydes étaient précurseurs des piqûres.

Toujours en utilisant la microcellule, Krawiec *et al.* ont évalué l'influence d'une contrainte appliquée (5,5 % de déformation plastique) sur le comportement électrochimique. Les valeurs obtenues varient beaucoup, le potentiel de corrosion est autour de -1000 mV vs Ag/AgCl

et la densité de courant est de 1 mA/cm^2 . Les zones les plus actives correspondent aux zones contenant des microfissures et des défauts. Sans endommagement les valeurs du potentiel de corrosion sont plus anodiques et la densité de courant plus faible ($0,5 \text{ mA/cm}^2$).

Buchheit *et al.* [Buc10] ont étudié les phénomènes de corrosion localisée, notamment le comportement électrochimique des particules intermétalliques telles que $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2CuMg , Al_3Fe , Mg_2Fe , présentes dans un alliage d'aluminium 7075, exposé dans une solution de NaCl 0.1 M pendant 24 h. Les données électrochimiques acquises à l'aide d'une microcellule, ont été corrélées aux observations des endommagements après corrosion. La correspondance entre les cartographies de taux de corrosion et les observations de la corrosion localisée révèlent la possibilité d'utiliser les données déterminées pour prévoir l'initialisation de la corrosion localisée.

Par ailleurs le couplage galvanique du système Cu-Al dans un alliage 2024 et le taux de corrosion du cuivre au potentiel de corrosion a été suivi par l'association deux techniques d'analyse locale : le microscope électrochimique SECM (Scanning Electrochemical Microscope) et la microbalance à quartz EQCM (Electrochemical Quartz Cristal Microbalance) par Blanc *et al.* [Bla10]. Ainsi, le SECM a été utilisé pour contrôler l'épaisseur de la couche d'électrolyte avec une précision de l'ordre du micromètre. Le taux de corrosion du cuivre a été quantifié par EQCM. Les auteurs ont mis en évidence que le cuivre se dissolvait même si le potentiel du système ($-0,750 \text{ V/SSE}$) était inférieur au potentiel de corrosion du cuivre pur ($-0,310 \text{ V/SSE}$). L'aluminium peut être dissout, le phénomène est confirmé par la présence du dépôt d' Al_2O_3 sur l'électrode du cuivre. Dans Na_2SO_4 de concentration 10 mM, après 60 minutes d'immersion, $1,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ de cuivre est dissout. Aucun phénomène de dissolution n'a été observé si l'électrode de 2024 est absente ou si la distance entre les deux électrodes est trop grande (plus de $150 \mu\text{m}$).

DeRose *et al.* [DeR12] ont étudié l'évolution de la microstructure et l'influence de cette microstructure sur l'initiation de la corrosion localisée dans le cas d'un alliage 2024 T351 avec un rapport massique $\%_{\text{m.Cu}}/\%_{\text{m.Mg}}$ égal à 3,7 (supérieurs à ceux habituels dans un alliage 2024). Le comportement en corrosion localisée dans un milieu de NaCl 0,5 ou 1 M a été suivi à l'aide des microcapillaires de taille entre 20 et $40 \mu\text{m}$. Les informations fournis par les courbes de micropolarisation révèlent que l'étape d'initiation de la corrosion localisée est différente de celle observée pour l'alliage 2024 avec un rapport massique $\%_{\text{m.Cu}}/\%_{\text{m.Mg}}$ de 2,9. Les auteurs considèrent que ce comportement est lié à la différence de microstructure, notamment en ce qui concerne les particules de phase $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$ plus riches en cuivre. Au niveau micro- et nanométrique, le couplage entre ces particules et celles de phase S peut induire l'apparition des piqûres. Les valeurs du potentiel de corrosion déterminées par des courbes de micropolarisation et par OCP pour les deux types de particules (Al_2CuMg et $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn}, \text{Fe},\text{Si})$) sont très dispersées (entre 350 et 900 mV/SCE). Etant connu le rôle joué par les particules intermétalliques grossières dans l'initiation et la propagation de la corrosion par piqûres, dans les dernières années, les recherches à l'échelle micro- et nanométrique se sont portées sur l'étude du comportement électrochimique des particules intermétalliques. Les techniques d'analyse locale, plus résolues, comme l'AFM en mode sonde de Kelvin (SKPFM), l'électrode vibrante (SVET), la microscopie électrochimique (SECM) ou encore la microcellule à capillaire apparaissent être des techniques adaptées à l'étude du comportement en corrosion localisée. Zhou *et al.* [Zho12]

ont modélisé par éléments finis les courbes d'approche pour une réaction de transfert d'électrons d'une zone de petite taille entourée d'une matrice, en fonction de la vitesse de réaction. Le modèle présenté dans cette étude donne une idée concernant l'influence des différents paramètres (taille des régions analysées, constante de vitesse pour les régions actives et la matrice) sur les courbes obtenues par SECM. Ce modèle pourrait être appliqué à l'alliage 2024 pour étudier l'évolution du phénomène de corrosion localisée en fonction des précipités contenant du cuivre, de la composition chimique de la matrice, du pH et de l'état de surface.

I.5.3.2 INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LE COMPORTEMENT DES PARTICULES INTERMETALLIQUES

A partir de la connaissance du rôle des particules intermétalliques dans l'initiation et la propagation des particules intermétalliques, l'influence du traitement thermique de revenu sur les caractéristiques électrochimiques des particules intermétalliques est à envisager. L'alliage 2024 est plus étudié dans son état T351. Les informations concernant le comportement en corrosion des particules intermétalliques grossières sont nombreuses [Buc90, Buc97, Sch98^b, Alo98, Gui01, Leb02, Sha03, Lac08]. Cependant, l'évolution des propriétés électrochimiques des particules intermétalliques grossières après l'application des traitements thermiques de revenu (T6) et de sur-revenu (T7) a peu été étudiée. Le traitement de sur-revenu est pourtant appliqué aux alliages d'aluminium de la série 7xxx contenant du cuivre pour améliorer la ténacité, la résistance à la fatigue et à la corrosion sous contrainte. De manière générale, il accroît la résistance à la corrosion localisée, notamment la corrosion feuilletante. Par contre, pour les applications aéronautiques de l'alliage 2024, le traitement T6 est privilégié par rapport au traitement T7. On vise alors plus une résistance mécanique élevée plutôt que la résistance à la corrosion localisée. Celle-ci est en effet prévenue par placage d'aluminium non allié 1050A et anodisation.

Campestrini *et al.* [Cam00] ont étudié l'influence du traitement thermique sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage 2024. Notamment, les auteurs ont étudié l'influence du délai de trempe (temps passé à l'air entre les étapes de mise en solution et de trempe). Tout d'abord, ils ont remarqué un changement dans la microstructure. En plus des particules déjà rapportées dans la littérature (Al_2CuMg et $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$), les auteurs montrent l'existence de particules dites en forme de coquille (« shell-shaped ») dont un exemple est reporté à la Figure I-28.

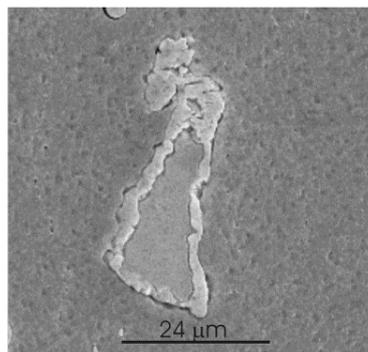


Figure I-28 : Observation MEB d'une particule en forme de coquille après un temps à l'air de 81 secondes avant trempe à l'eau [Cam00].

Ce type de particule apparaît après un délai de trempage supérieur à 54 secondes et se caractérise par leur morphologie et leur composition particulières : le cœur de particule contient des éléments spécifiques des particules Al-Cu-Mn-Fe-Si, tandis que la peau contient des éléments spécifiques aux particules Al-Cu-Mg.

Le comportement en corrosion semble d'être influencé par le traitement thermique, le type de corrosion est modifié par l'augmentation du temps passé à l'air : la corrosion généralisée évolue vers la corrosion par piqûres et la corrosion exfoliante. D'après les auteurs, la formation des particules en forme de coquille rend l'alliage 2024 plus sensible à la corrosion par piqûres, à cause de la formation des couplages galvaniques très localisés entre le cœur et la coquille d'une même particule. Dans ce sens, des mesures AFM/KFM ont été réalisées sur des échantillons avec un délai de trempage de 81 s (avant immersion dans une solution de NaCl 3,5 %). Les résultats obtenus confirment l'existence d'un couplage galvanique fort au niveau des mêmes particules. Une différence de potentiel de 400 mV, entre le cœur et la peau a été mesurée, une différence beaucoup plus élevée que celle mesurée entre une particule de phase S-Al₂CuMg et la matrice (100 mV) ou bien entre une particule Al(Cu,Mn,Fe,Si) et la matrice (130 mV). Donc, ce type de particules apparu après un traitement thermique de mise en solution et trempage frais (T4), à cause de leur particularité, peut initier la corrosion par piqûres.

Pour l'alliage 2024, Zhang et ses collaborateurs ont étudié le comportement en corrosion après l'application d'un traitement de revenu, T8 et T8+, réalisé à 190 °C pour 12 h respectivement 36 h. Corrélativement, ils ont fait des observations de la microstructure revenue [Zha03]. Il est connu que les particules intermétalliques grossières sont insolubles au cours du traitement thermique [Wan05]. Notamment, les particules contenant du fer (Al,Cu,Mn,Fe,Si) sont insolubles, due à la faible solubilité du fer dans l'aluminium et du silicium dans l'aluminium allié à du manganèse. En générale, le traitement de revenu n'a pas une forte influence sur les particules intermétalliques grossières, mais l'influence est visible au niveau des précipités durcissants, qui sont dissouts par mise en solution. Le traitement de revenu à 190 °C, permet la précipitation des phases S', à partir des zones GPB dans la matrice [Spe72]. Zhang *et al.* ont montré l'existence des phase S' sous forme de plaquettes et aiguilles dans l'alliage 2024 T8 et des zones sans précipités (PFZ) au niveau de joints de grains [Figure I-29].

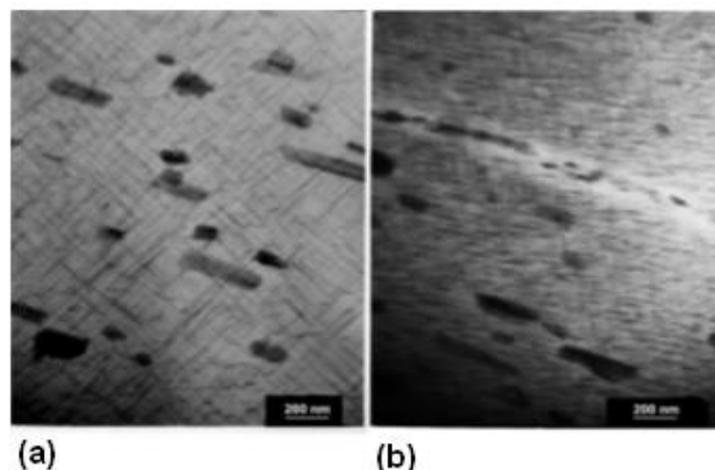


Figure I-29 : (a) Phases S' sous forme de plaquettes et d'aiguilles ; (b) Zones PFZ autour d'un joint de grain [Zha03].

L'effet du traitement thermique de revenu sur le comportement en corrosion est constaté, respectivement sur les valeurs du potentiel de corrosion et le type de corrosion développée. Le potentiel de corrosion diminue avec le temps de traitement et les auteurs expliquent cette diminution par l'effet du traitement au niveau de la matrice (solution solide et précipités durcissants). Ainsi, le traitement de revenu permet la précipitation de particules fines telles que les phases S dans la matrice, associée avec l'appauvrissement en cuivre et l'apparition de zones sans précipités autour des grains. Contrairement à l'état T3, une attaque sélective des grains est détectée au détriment de la corrosion intergranulaire pour les états T8 et T8+, due à la diminution de la teneur du cuivre dans la matrice. Les grains sont donc plus sensibles et les zones GPB plus nobles.

Comme précisé au début du paragraphe, les traitements thermiques de revenu et de sur-revenu, sont plus appliqués aux alliages de la série 7xxx au cuivre. Une étude complexe de l'influence du traitement thermique sur la microstructure, le comportement global et local d'un alliage d'aluminium de la série 7xxx a été faite par Andreatta *et al.* [And04]. Ils ont étudié le comportement à la corrosion pour l'alliage 7075 après l'application des différents traitements ; noté SW (mise en solution et trempe fraîche), T6 (revenu au pic) et T76 (sur-revenu). Tout d'abord, ils ont étudié l'influence du traitement thermique sur la microstructure. Pour les trois états, les observations MEB révèlent les mêmes particules intermétalliques grossières : (Al_7Cu_2Fe) , $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$ et Mg_2Si , mais durant le traitement thermique, la taille et la composition chimique ne se modifie pas. Andreatta *et al.* ont montré dans une étude antérieure [And03^a], que les particules (Al_7Cu_2Fe) , $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$ sont plus fréquentes que les particules Mg_2Si .

En ce qui concerne les précipités durcissants ($MgZn_2$), les auteurs montrent clairement l'influence du traitement thermique. Si dans l'état SW60 on retrouve des zones de solution solide sursaturée de Zn et Mg et des précipités durcissants non complètement dissous, pour l'état T6 une précipitation fine et dense (de quelques nanomètres) est observée. Des précipités $MgZn_2$, de taille 50 nm distants de 30 nm entre eux, sont détectés au niveau de joint de grains. Avec l'augmentation du temps du traitement thermique, la densité de précipités durcissants diminue, et leurs tailles augmentent par rapport à celles observées à l'état T6.

Cette évolution de la précipitation durcissante est retrouvée dans l'évolution du potentiel de corrosion mesuré en milieu NaCl 3,5%. Les valeurs déterminées sont plus négatives pour l'état SW60, en comparaison aux états T6 et T76, du à la présence de la solution solide sursaturée de Mg et Zn. Ces valeurs suggèrent la sensibilité de cet état à la corrosion localisée laquelle est confirmée par l'analyse de la morphologie de la corrosion. Tous les états semblent être sensibles à la corrosion par piqûres, mais des piqûres plus larges sont observées pour l'état SW60. La corrosion exfoliante présente aux états SW60 et T6, est absente à l'état T76. Par ailleurs, la sensibilité à la corrosion intergranulaire est beaucoup diminuée. Les auteurs expliquent cette diminution par l'augmentation de taille des précipités durcissants de $MgZn_2$ au niveau des joints de grains et l'augmentation de la distance inter précipités au cours du traitement de sur-revenu.

La différence de potentiel Volta entre les particules intermétalliques grossières et la matrice, mesurée par SPKFM, augmente pour l'état SW60 et diminue pour les états T6 et T76 (Tableau I-8). Les auteurs expliquent cette évolution par la précipitation des particules $MgZn_2$.

Tableau I-8 : Différence de potentiel Volta entre les particules intermétalliques et la matrice [And04]

| Etat métallurgique | Différence de potentiel Volta (mV) | | |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| | | Al ₇ Cu ₂ Fe | (Al,Cu) ₆ (Fe,Cu) |
| SW60 | Moyenne | 604 | 500 |
| | Ecart type | 84 | 114 |
| T6 | Moyenne | 374 | 322 |
| | Ecart type | 41 | 45 |
| T76 | Moyenne | 413 | 377 |
| | Ecart type | 55 | 58 |

Une différence d'environ 50 mV entre les états T6 et T76 pourrait être causée par l'enrichissement en cuivre des précipités durcissants, au cours du sur-revenu, quand l'appauvrissement en cuivre de la solution solide est observée [Big96]. Ainsi la matrice à l'état T76 est plus anodique par rapport à l'état T6. Gupta *et al.* [Gup12] ont étudié l'influence de la teneur en cuivre des alliages de la série 7xxx au cours du traitement thermique, en constatant que la fraction volumique des précipités augmentait si la teneur en cuivre est plus importante. Par contre l'influence est faible sur la taille des précipités. Cependant les particules de type Al₇Cu₂Fe présentent une différence de potentiel Volta supérieure (d'environ 50 mV) à celle déterminée pour les particules (Al,Cu)₆(Fe,Cu), différence associée à la teneur en cuivre [And03^b].

Par ailleurs, la différence du potentiel Volta induit des couplages galvaniques sévères entre les particules intermétalliques et la matrice. Les auteurs concluent que les deux types de particules, riche en cuivre et fer, représentent des sites d'initiation de la corrosion par piqûres. Les résultats obtenus par les mesures SPKFM sont en accord avec les observations réalisées en utilisant la microcellule à capillaire [And03^a], les deux types de particules intermétalliques, Al₇Cu₂Fe et (Al,Cu)₆(Fe,Cu) sont responsables de l'initiation de la corrosion localisée.

Les recherches concernant l'influence d'un traitement thermique sur les particules intermétalliques grossières ne sont pas nombreuses, mais les auteurs s'accordent à dire que cette influence se manifeste au niveau de la matrice (solution solide et précipités durcissants). En conséquence, le comportement en corrosion des particules intermétalliques et donc de l'alliage est relié aux phénomènes qui se manifestent dans la matrice au cours du traitement thermique

CONCLUSIONS DU CHAPITRE I

Au travers cette étude bibliographique il apparaît que les précipités durcissants des alliages de la série 2xxx influencent également à la fois les propriétés mécaniques et la sensibilité à la corrosion localisée.

Avant et après un traitement thermique, les données de la littérature mettent en évidence deux types de particules intermétalliques grossières : des particules du système Al-Cu-Mg (S-Al₂CuMg) ayant une forme arrondie et la taille d'environ 10 µm et des particules de Al-Cu-Mn-Fe, de forme irrégulière ayant la taille de 10 à 30 µm. Les dispersoïdes de composition Al-Cu-Mn de taille 200 nm sont aussi présents dans la matrice. Les précipités durcissants d'une taille de l'ordre de quelques nanomètres se forment de manière spontanée, sous l'effet de la maturation de la solution solide saturée à température ambiante ou sous l'effet de revenu.

Un traitement thermique appliqué aux alliages de la série 2xxx et notamment pour un alliage 2024, doit être contrôlé de manière à conduire à une amélioration des propriétés mécaniques. L'évolution des propriétés mécaniques au cours du traitement de revenu est la conséquence d'une séquence complexe dépendant du temps et de la température.

L'état sur-revenu (T7) est caractérisé par la coalescence de précipités, l'augmentation de la taille de grains et l'augmentation de la distance entre précipités, et donc par moins d'obstacles pour le mouvement des dislocations ce qui induit la diminution des propriétés mécaniques par rapport à l'état T351 ou T6 (au pic de dureté) de l'alliage.

Le traitement de sur-revenu diminue la sensibilité à la corrosion intergranulaire à cause de la germination et de la croissance d'un grand nombre de précipités nanométriques dans la matrice.

L'étude bibliographique a mis en évidence des domaines peu étudiés :

- Le traitement thermique de sur-revenu a beaucoup été étudié et il est utilisé industriellement pour les alliages d'aluminium de la série 7xxx, mais peu de travaux concernent ceux de la série 2xxx, notamment l'alliage 2024.
- Dans la littérature, rares sont les études concernant la morphologie des particules à l'état sur-revenu, concernant les caractéristiques mécaniques, physico-chimiques et l'évolution du couple matrice/particules sous l'effet du sur-revenu.

Les conclusions issues de l'étude bibliographique nous ont permis de tracer les directions de recherches afin de développer les connaissances dans ces domaines peu étudiés et de comprendre l'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion, notamment localisée de l'alliage d'aluminium 2024.

CHAPITRE II – METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente le matériau d'étude, les techniques et les conditions expérimentales qui ont permis de caractériser l'alliage d'aluminium 2024 aux différentes échelles afin d'étudier son comportement à la corrosion en fonction de ses états métallurgiques.

II.1 PRESENTATION DU MATERIAU

L'alliage d'aluminium 2024 est un alliage à durcissement structural, de type Al-Cu-Mg. Il se présente à l'état T351 sous forme d'une tôle de 20 mm d'épaisseur. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau II-1, en comparaison avec les spécifications extraites de la norme NF EN 573.

Tableau II-1 : Composition chimique de la tôle d'alliage d'aluminium 2024-T351 (mass%).

| Alliage 2024 | Al | Cu | Mg | Mn | Fe | Zn | Si | Ti | Zr |
|----------------|------|---------|---------|---------|------|-------|------|--------|------|
| Tôle étudiée | base | 4,6 | 1,5 | 0,6 | 0,14 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | 0,01 |
| Norme NF EN573 | base | 3,8-4,9 | 1,2-1,8 | 0,3-0,9 | ≤0,5 | ≤0,25 | ≤0,5 | ≤0,015 | ≤0,1 |

Les caractéristiques mécaniques de la tôle de l'alliage d'aluminium 2024-T351 dans le sens de laminage telles que la contrainte maximale en traction (R_m), la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) et l'allongement à rupture (A%) sont présentées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Propriétés mécaniques la tôle de l'alliage d'aluminium 2024-T351.

| Alliage 2024 | Etat | R_m (MPa) | $R_{p0,2}$ (MPa) | A% (%) |
|-----------------|------|-------------|------------------|--------|
| Tôle étudiée | T351 | 467 | 339 | 18 |
| Norme NF EN 573 | T351 | 432 | 329 | 12 |

II.2 TRAITEMENTS THERMIQUES

L'alliage d'aluminium 2024 est dans l'état métallurgique initial T351, état qui correspond à la séquence de traitement thermomécanique suivante : mise en solution, trempe, détensionnement (1,5-3 %) et maturation à la température ambiante. Dans la suite, nous présentons les trois étapes du traitement thermique de revenu qui a fait l'objet de cette étude.

II.2.1 GAMME DE TRAITEMENT THERMIQUE

Tout d'abord, l'alliage d'aluminium 2024-T351 est mis en solution pendant une durée qui dépend de l'épaisseur de la tôle. Les échantillons d'épaisseur 10 mm ont été traités à 495 ± 5 °C

durant 60 min. Ces conditions nous permettent de mettre en solution solide le plus grand nombre d'éléments. L'objectif est d'obtenir une solution solide homogène et des précipités grossiers résultants de la transformation liquide-solide lors de la coulée.

Dans le but de maintenir à température ambiante la solution solide homogène l'alliage est trempé dans l'eau à 20 °C pendant 1 minute.

L'étape finale et fondamentale du durcissement structural consiste en un vieillissement naturel à température ambiante ou un vieillissement artificiel (revenu à une température comprise entre 120 et 220 °C). Plusieurs revenus ont été étudiés pour des températures variant de 150 °C à 190 °C. Ensuite, seules trois températures de revenu ont été retenues : 150 °C, 175 °C et 190 °C.

II.2.2 DETERMINATION DE L'ETAT SUR-REVENU

Afin de déterminer l'état métallurgique de sur-revenu, qui dépend de la durée et de la température de traitement, nous avons suivi l'évolution de la dureté Vickers HV₁₀, en fonction du temps de revenu (Figure II-1).

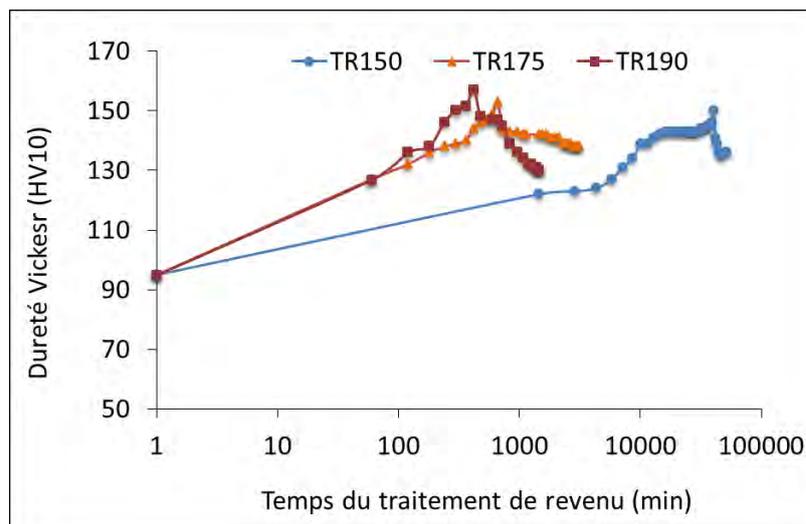


Figure II-1 : Evolution de la dureté en fonction du temps de revenu pour 150 °C, 170 °C et 190 °C.

Les courbes présentent la même évolution globale. La dureté augmente dès les premiers instants de revenu pour atteindre ensuite un premier palier. Ce durcissement est expliqué par des nombreux auteurs par la formation des co-clusters Cu, Mg [Rin97^a, Wan05, Mar10, Sha10]. La dureté augmente ensuite pour atteindre une valeur maximale appelée «dureté au pic de revenu ». Cet état est appelé « revenu au pic » est désigné T6. Cette deuxième augmentation est principalement attribuée à la formation des phases GP et GPB [Rin97^b, Zah98, Wan06,]. Ensuite, la dureté diminue pour des temps de revenu supérieurs à la durée correspondant au pic de dureté. Cette diminution est induite par la coalescence des phases GP et GPB et à la formation des précipités de phases S. Les évolutions de la dureté pour trois températures de revenu 150 °C, 175 °C et 190 °C, ont été comparées aux données de la littérature et sont en bon accord (Figure II-2).

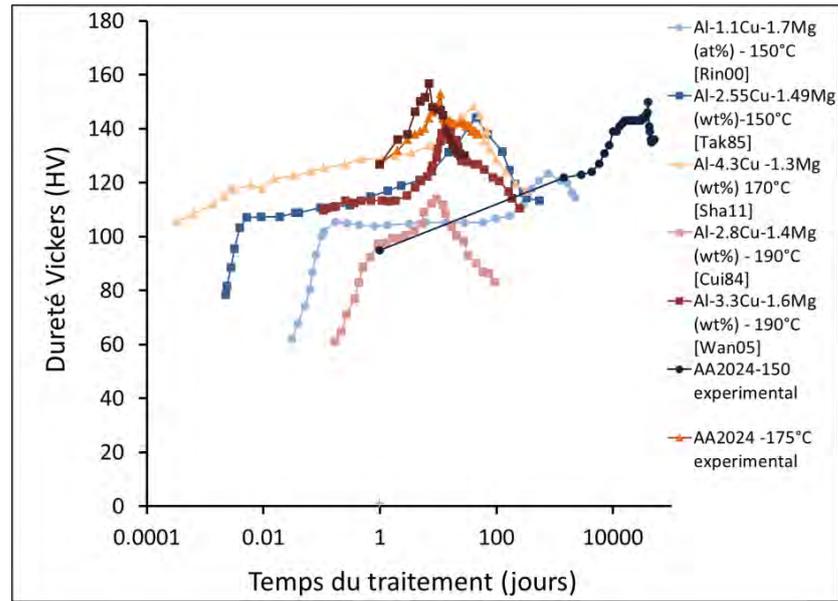


Figure II-2 : Evolution de la dureté expérimentale comparativement aux données de la littérature en fonction du temps de revenu.

Dans le Tableau II-3 et Tableau II-4 sont présentées les durées correspondant à un traitement thermique de revenu au pic (T6) et de sur-revenu (T7) pour les trois températures.

Tableau II-3 : Durée du traitement thermique de revenu.

| | Température du traitement thermique (°C) | Durée du traitement thermique |
|-------------------------|--|-------------------------------|
| Etat revenu (T6) | 150 | 28 jours |
| | 175 | 11 heures |
| | 190 | 7 heures |

Tableau II-4 : Durée du traitement thermique de sur-revenu.

| | Température du traitement thermique (°C) | Durée du traitement thermique |
|-----------------------------|--|-------------------------------|
| Etat sur-revenu (T7) | 150 | 36 jours |
| | 175 | 50 heures |
| | 190 | 24 heures |

II.3 METHODOLOGIE ET MOYENS MIS EN ŒUVRE POUR CARACTERISER LES ETATS METALLURGIQUES DE L'ALLIAGE 2024

Pour la caractérisation de l'état métallurgique de l'alliage 2024, des techniques d'analyse à différentes échelles ont été utilisées.

II.3.1 MICROSTRUCTURE DE LA MATRICE

II.3.1.1 MICROSCOPIE OPTIQUE

Dans cette étude nous avons utilisé la microscopie optique pour caractériser d'une part la texture et la microstructure, et d'une autre part, l'évolution des phénomènes de corrosion.

La macrostructure a été observée au microscope optique après attaque au réactif de Keller. Cette attaque chimique révèle les joints de grains, et permet donc avoir une première idée sur la morphologie et la taille des grains et le fibrage résultant du laminage.

Les particules intermétalliques grossières peuvent être observées par microscopie optique après un polissage jusqu'à $\frac{1}{4}$ μm . La répartition des précipités intermétalliques, en termes de fraction surfacique et de densité surfacique peut être déterminée par analyse d'images, ce qui a été réalisé grâce au logiciel d'acquisition et de traitement d'images Areas.

L'évolution des phénomènes de corrosion a été suivie en rapport avec le nombre de particules intermétalliques grossières sur des zones de $2 \times 2 \times 1$ mm^3 . La morphologie des défauts développés après les essais de corrosion (la nature, le nombre, la profondeur de défauts, les grains attaqués) a été particulièrement étudiée.

La microscopie optique a permis de suivre l'évolution de la préparation de la surface et aussi de définir les zones d'intérêts et d'identifier les particules intermétalliques grossières, en vue des examens à l'échelle locale par microscopie à force atomique et nanoindentation.

II.3.1.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour caractériser la morphologie des particules intermétalliques grossières pour les différents états de sur-revenu. Afin de calculer le taux de corrosion à l'état de corrosion, chaque particule intermétallique a été observée en microscopie électronique à balayage. Les faciès de rupture non corrodés ou corrodés ont été observés au MEB pour obtenir des informations sur l'influence du traitement thermique de revenu sur la nature de la rupture et la morphologie des défauts. Pour notre étude a été utilisé un microscope électronique à balayage à effet de champ à cathode chaude, JEOL 7100F. Grâce à un système de microanalyse chimique élémentaire avec un détecteur à sélection d'énergie (EDS) de marque BRUKER, des analyses chimiques qualitatives et quantitatives ont été réalisées.

Les observations ont été effectuées en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés. L'imagerie en mode électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique. Ce mode nous a permis d'identifier les particules intermétalliques grossières par rapport à la matrice et ce même à faible grossissement. Ainsi les zones de masse atomique faible apparaissent plus sombres et celles de masse atomique plus élevée apparaissent plus claires. Ainsi pour l'étude de la distribution des particules intermétalliques, nous avons acquis les images

en électrons rétrodiffusés, dans lesquelles les particules intermétalliques riches en cuivre apparaissent plus claires. La tension d'accélération utilisée a été de 10 à 15 keV.

II.3.1.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'état de surface est un paramètre important pour les analyses à l'échelle locale. La rugosité des échantillons doit être faible, mais la préparation ne doit pas modifier la surface. La majorité des observations ont nécessité des surfaces polies miroir. En fonction des analyses, différentes gammes de polissage ont été appliquées.

Observations MEB, analyse d'images : la préparation de la surface a consisté en un polissage mécanique au papier de SiC (grade 600, 1000, 2500 et 4000) jusqu'à un polissage sur draps avec pâte diamantée (granulométrie 3 μm et 1 μm), suivi d'une étape de finition par Vibromet. Il s'agit d'un polissage mécano-chimique, polissage très doux sur un feutre combiné avec une attaque chimique légère, en utilisant de l'OPS, silice colloïdale (SiO_2).

II.3.2 NATURE ET DENSITE DES PRECIPITES GROSSIERS

II.3.2.1 MISE EN PLACE D'UNE METHODOLOGIE POUR L'ETUDE DE LA REPARTITION DES PARTICULES INTERMETALLIQUES GROSSIERES

Il est important de connaître la nature et la distribution des particules intermétalliques, (fraction surfacique, f_s et densité surfacique, d_s), étant connu le rôle des particules de phase S- Al_2CuMg dans l'initiation de la corrosion par piqûres notamment.

La microscopie optique représente un premier pas pour l'identification de particules intermétalliques grossières décrites dans la littérature sur une surface polie miroir après leur forme (sphérique et irrégulière) et leurs dimensions. Mais, nous ne pouvons pas identifier avec précision chaque type de particules.

Pour ce faire, par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, nous avons identifié les deux types de particules : des particules sphériques et d'autres irrégulières. Les analyses chimiques ont permis d'identifier chaque type de précipités grossiers (Figure II-3) : particules de phase S- Al_2CuMg et particules $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$. En utilisant le mode électrons rétrodiffusés, une fine précipitation est visible (dispersoïdes) répandue de manière homogène dans la matrice.

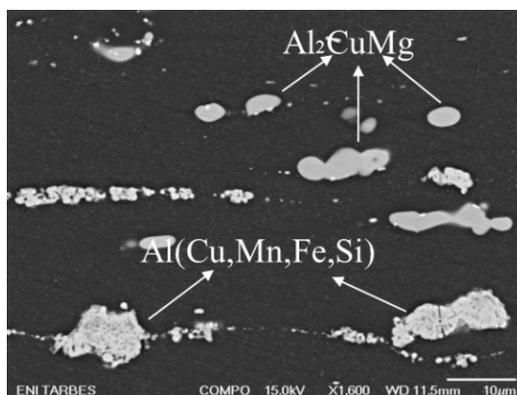


Figure II-3 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés des précipités grossiers dans un alliage 2024.

L'un des objectifs était de mettre en œuvre une méthode d'étude de la distribution de particules intermétalliques grossières. Par analyse d'images nous avons pu obtenir des informations, telles que le nombre de précipités par unité de surface, la surface occupée, le diamètre. A partir de ces informations nous pouvons calculer deux paramètres représentatifs pour la distribution des particules : fraction surfacique (f_s) et densité surfacique (d_s).

$$d_s = \frac{N_{IP}}{S_{analysée}}$$

$$f_s = \frac{S_{IP}}{S_{analysée}} = \frac{\sum_i S_i}{S_{analysée}}$$

avec : S_{IP} , la surface des particules intermétalliques grossières

N_{IP} , le nombre des particules intermétalliques grossières

S_i = surface totale des particules intermétalliques grossières

Mais pour obtenir des valeurs représentatives l'analyse d'une seule image n'est pas suffisante. Deux questions se posent :

1. Quel type d'observations est nécessaire pour l'étude de la distribution?
2. Quelle est la surface représentative ?

Tout d'abord, nous avons essayé de traiter des observations en microscopie optique par analyse d'image. Les observations en microscopie optique ont été réalisées à un grossissement de X10 et X20, mais après un nombre d'environ 10 images analysées nous avons établi :

- l'objectif X10 permet une meilleure représentativité, mais induit des erreurs sur les mesures.
- l'objectif X20 assure une moins bonne représentativité, mais les erreurs sur les mesures sont minimisées.

Une micrographie optique réalisée avec un grossissement X20, traitée avec le logiciel Areas est présentée dans la Figure II-4a. Les données obtenues nous ont permis de calculer la fraction surfacique, qui est représentée en fonction de surface totale analysée (Figure II-4b), pour un nombre de 11 micrographies optiques.

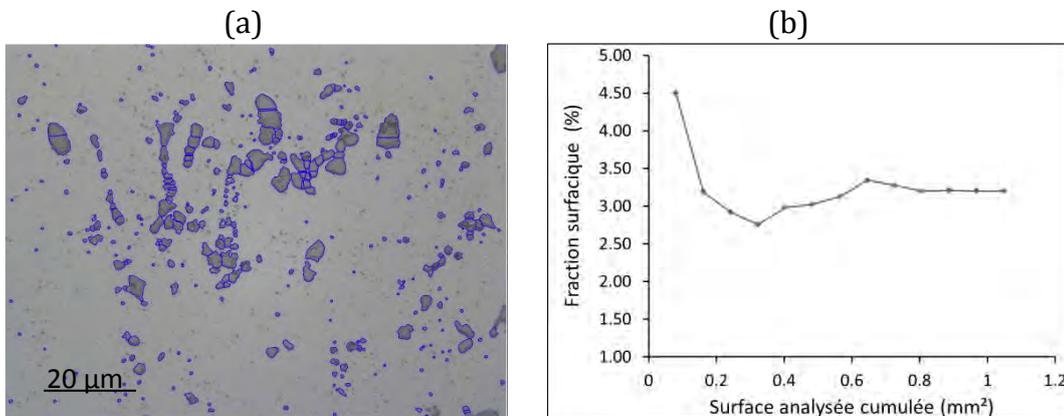


Figure II-4 : (a) Analyse d'image d'une micrographie optique réalisée à X20 ; (b) fraction surfacique représentée en fonction de la surface totale analysée.

De manière à minimiser l'erreur, nous avons utilisé des observations MEB, dans le but de trouver une valeur statistique pour la fraction surfacique et la densité surfacique. En conséquence, trois grossissements : X100, X200 et X400 ont été retenus, pour obtenir des résultats qui peuvent être considérés comme représentatifs. Les analyses d'images avec le logiciel Areas ont montré que :

- les analyses d'images MEB avec un grossissement de X100 donnent des valeurs caractéristiques pour la répartition des particules intermétalliques qui se stabilisent rapidement, mais l'erreur sur la mesure de la surface d'une particule est importante.
- pour le grossissement X200 les valeurs de la fraction surfacique et de la densité surfacique des particules intermétalliques se stabilisent après un nombre suffisant d'images analysées. Nous avons constaté le meilleur compromis entre le nombre des images analysées, le temps nécessaire pour faire l'acquisition des images MEB et les erreurs sur les mesures.
- les résultats obtenus au grossissement X400 sont dispersés, ce qui rend difficile d'obtenir une valeur représentative pour la répartition surfacique des particules intermétalliques grossières. Aussi pour obtenir une valeur représentative il faut faire de nombreuses observations MEB, environ de 40 images, ce qui est très consommateur de temps.

Suite à toutes les analyses d'images nous avons considéré que l'analyse avec le logiciel Areas des images MEB réalisées à un grossissement X200, représente une méthodologie optimale pour l'étude statistique de la répartition des particules intermétalliques. Au total, pour l'état T351 et pour chaque état revenu, ont été analysées 21 images MEB à X200. Pour chaque image, une surface de $0,29 \text{ mm}^2$ a été analysée. La surface totale, cumulée, est de l'ordre de 6 mm^2 . On a observé que la stabilisation du nombre de particules intermétalliques, commence à partir d'une surface minimale cumulée de 4 mm^2 . Le schéma de la méthode analysée est présenté à la Figure II-5 : micrographie MEB obtenue à X200, traitement des micrographies MEB par analyse d'image et le résultat de l'analyse.

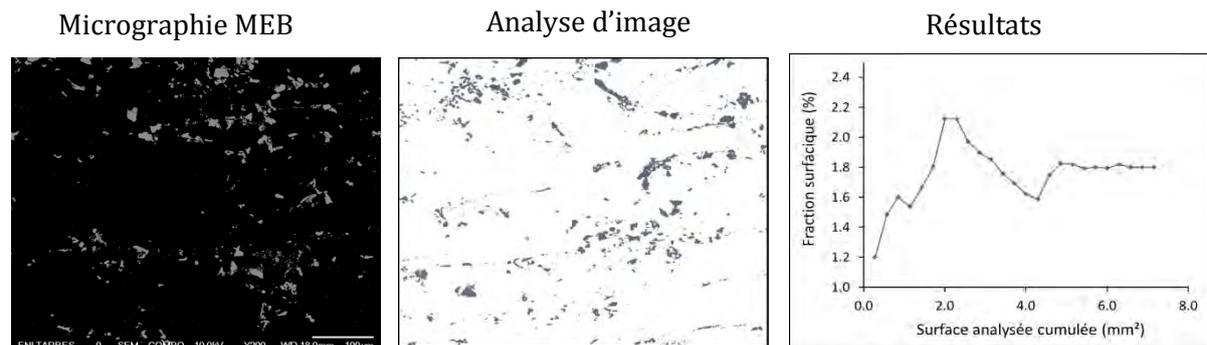


Figure II-5 : Schéma de la méthode utilisée pour l'analyse de la distribution des particules intermétalliques d'un alliage 2024 T351.

II.3.3 NATURE ET DENSITE DE PRECIPITATION DURCISSANTE

II.3.3.1 ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

L'état de précipitation de l'alliage 2024 peut être caractérisé par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Elle permet de mesurer les libérations et les absorptions de flux d'énergie qui ont lieu dans un échantillon durant un traitement thermique. Grâce à ces variations d'énergie

il est possible de déterminer la précipitation présente dans l'alliage, le potentiel de précipitation de l'alliage et les transformations de phases.

L'analyse calorimétrique différentielle permet de suivre les évolutions du matériau dans le temps dans des conditions thermiques prédéfinies et sous une atmosphère contrôlée. Pour les alliages 2024, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage entre 20 et 500 °C avec une vitesse de balayage qui peut varier (5, 10, 20 mm/s), suivi d'un refroidissement. La référence utilisée est de l'aluminium pur à 99,99 %. Pour une réaction exothermique (précipitation d'une phase), la DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base; le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme (Figure II-6).

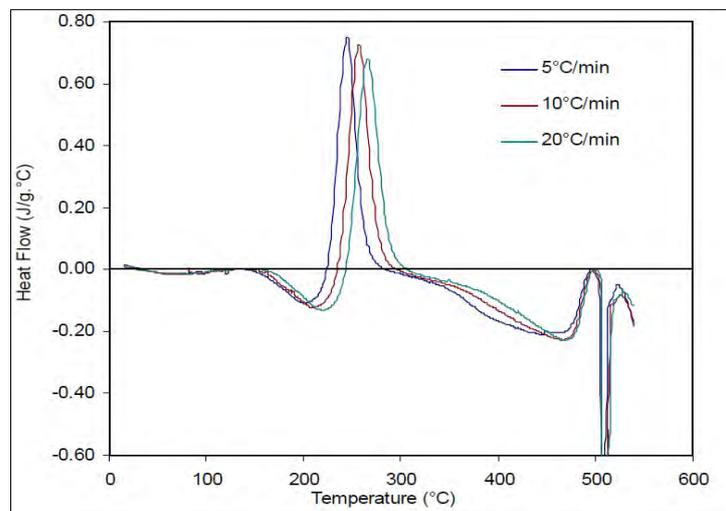


Figure II-6 : Exemple d'un thermogramme DSC d'un alliage 2024-T351 pour trois vitesses de balayage [Yan06].

Dans notre étude la DSC a été principalement utilisée afin de connaître l'état de précipitation de l'alliage 2024 dans les échantillons traités thermiquement. Les échantillons ont été découpés sous forme de carré et ajustés par polissage. Le poids des échantillons n'excède pas 20 mg. La vitesse de balayage utilisée a été de 10 °C/min.

II.3.3.2 MICROSCOPIE EN TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a permis d'observer la taille et la morphologie des précipités nanométriques. La microanalyse chimique (STEM), spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie combinée au MET, a été utilisée pour identifier la nature de chaque précipité.

Nous avons utilisé un MET haute résolution JEOL, sous une tension d'accélération de 200 kV, de l'Institut National de Recherche de Matériaux de Bucarest - Măgurele. Pour ces observations, les matériaux ont été prédécoupés à l'aide d'une tronçonneuse de précision en tranches de 400 µm d'épaisseur dans le plan longitudinal. Ils ont été amincis par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 150-200 µm puis des pastilles de 3 mm de diamètre ont été prélevées dans les zones sélectionnées par poinçonnage manuel. Elles ont finalement été

aminées par polissage électrolytique jusqu'à la transparence électronique, en solution composée de 30 % HNO₃ et de 70 % méthanol refroidie à -25 °C sous une tension de 20 V.

II.3.4 PROPRIETES MECANIQUES

II.3.4.1 ESSAIS DE TRACTION

Dans cette étude, l'évolution des propriétés mécaniques (la résistance mécanique, la limite élastique et l'allongement) en fonction du traitement thermique appliqué a été suivie. Ainsi, les propriétés mécaniques ont été mesurées avant et après les essais d'immersion en milieu corrosif, pour mettre en évidence l'endommagement global du matériau, caractérisé par la diminution des propriétés mécaniques. Nous avons disposé de deux dispositifs de traction :

- La machine électromécanique de type INSTRON équipée avec deux mors qui nous permettent d'appliquer une charge de 5 kN. Un extensomètre avec une longueur de 25,10 mm est placé sur l'éprouvette pour mesurer les déformations. La vitesse de déplacement imposée pour nos essais est de 2,4 mm/min. Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante.

- La platine DEBEN MTEST5000W avec un logiciel Microtest nous a permis le suivi de la courbe force/déplacement. L'extensomètre vidéo a été utilisé pour suivi la déformation en temps réel. Le logiciel VideoTraction, version LC XY, permet en plus la mesure de la déformation longitudinale. Le principe de mesure repose sur le suivi en temps réel de la position des barycentres des marqueurs disposés sur l'éprouvette de traction. Nous avons imposé une vitesse de déplacement de 0,2 mm/min. La cellule de charge de 5 kN a été choisie en fonction de propriétés mécaniques et de la géométrie des éprouvettes.

Toutes les éprouvettes ont été usinées d'après la même géométrie dans le plan TL/TC. Pour l'usinage des éprouvettes nous avons tenu compte du sens de propagation des défauts intergranulaires plus rapide dans le sens de laminage. La géométrie des éprouvettes utilisées pour les essais avec la machine INSTRON, respectivement la platine DEBEN MTEST5000W, est présentée à la Figure II-7.

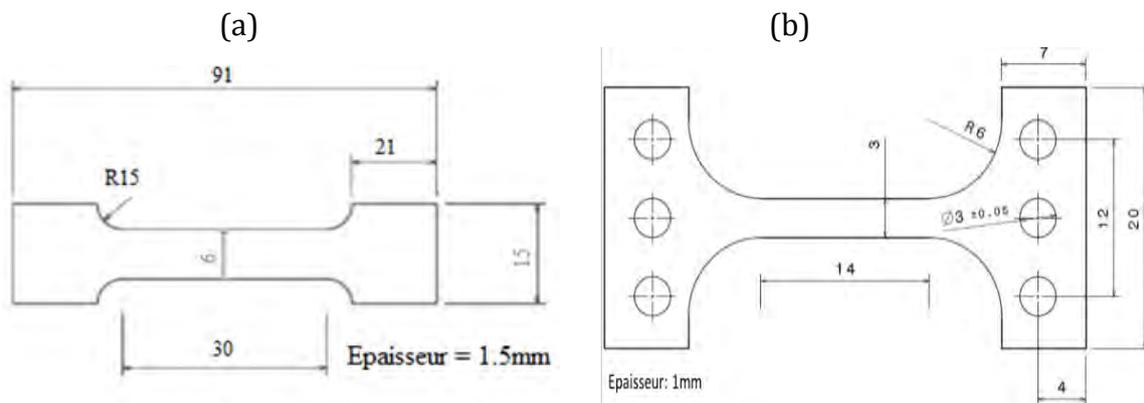


Figure II-7 : Géométrie d'une éprouvette de traction dans le plan TL/TC pour la machine INSTRON (a) et la platine DEBEN (b).

II.3.4.2 MESURES DE LA DURETE

Les mesures de dureté ont été réalisées aux échelles macroscopique et nanométrique.

- Pour suivre l'évolution de la dureté au cours du traitement thermique et définir les paramètres du traitement de revenu, nous avons fait des essais de macrodureté Vickers en utilisant un indenteur de forme pyramidale de base carrée et d'angle de 136° entre les faces opposées en sommet. Les charges de 10 daN et 30 daN ont été appliquées pour ces essais.
- Les propriétés mécaniques au niveau local (la dureté et le module du Young) ont été obtenues par nanoindentation. La détermination de la rigidité ainsi que celle du module du Young a été obtenue au cours d'essais de nanoindentation dynamiques (Continuous Stiffness Measurement).

Le principe des essais de nanoindentation consiste en une pointe, positionnée à la verticale de l'échantillon qui pénètre de façon contrôlée dans le matériau, en appliquant une charge croissante jusqu'à l'obtention d'une force maximale prédéfinie. Alors, la charge est réduite progressivement jusqu'à obtenir une relaxation partielle ou totale du matériau. A partir des courbes chargement-déchargement ont été calculés le module du Young et la dureté. L'avantage de l'instrument de nanoindentation est la capacité à mesurer avec une résolution nanométrique et une profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres. Les essais sont effectués avec un nanoindenteur équipé avec une pointe de type Berkovich en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire; la géométrie pyramidale en trois faces limite les défauts de la pointe. La pointe en diamant est choisie d'une part pour ses propriétés mécaniques remarquables et d'autre part pour son caractère hydrophobe qui limite les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur les mesures. Avant chaque campagne de nanoindentation, le bon fonctionnement de l'instrument est vérifié et la pointe est calibrée par une série d'empreintes sur un étalon de silice fondue, pour lequel les valeurs des propriétés mécaniques sont de l'ordre 72 GPa pour le module du Young et 10 GPa pour la dureté. La fréquence des oscillations est de 45 Hz et leurs amplitudes de 2 nm. Pour déterminer le module du Young, il faut connaître le coefficient de Poisson. Celui-ci pour un alliage d'aluminium est de 0,33.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés dans le but de déterminer la dureté et le module du Young pour la matrice de l'alliage d'aluminium 2024–T351 et revenu ainsi que pour les propriétés des particules intermétalliques grossières. Pour déterminer la dureté et le module du Young de la matrice de l'alliage, la tête XP équipée d'un indenteur Berkovich a été utilisée. La profondeur maximale a été définie à 2000 nm.

Pour déterminer les propriétés mécaniques des précipités intermétalliques grossiers, une tête DCM, plus précise que la tête XP, a été utilisée. La profondeur maximale atteinte est de 300 nm. Pour chaque état de sur-revenu ont été analysés 50 précipités (1 indent sur chaque précipité, Figure II-8), repérés sur une surface de 4 mm². La nanoindentation nécessite une surface non écrouie et de faible rugosité, car cette technique est très sensible à l'écrouissage et à la rugosité.

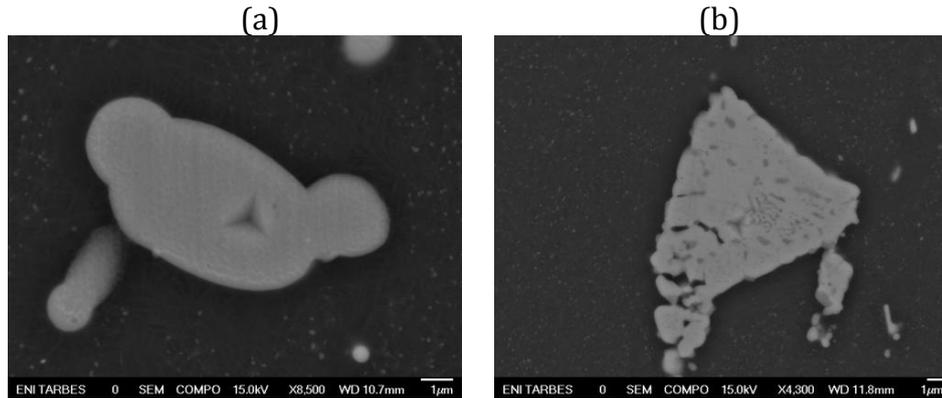


Figure II-8 : Exemple des particules grossières indentées (a) particule $S\text{-Al}_2\text{CuMg}$ et (b) particules $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$.

II.4 METHODOLOGIE ET MOYENS MIS EN ŒUVRE POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 2024

Afin d'étudier le comportement en corrosion de l'alliage 2024 et l'influence du traitement thermique, des techniques d'analyses électrochimiques à différentes échelles ont été utilisées. Ainsi, des mesures de potentiel libre (OCP) et des courbes de polarisation ont été réalisées pour caractériser le comportement global du matériau revenu au cours des essais de corrosion. Deux milieux corrosifs ont été utilisés : un milieu mixte, qui contient des ions sulfates et chlorures ($\text{Na}_2\text{SO}_4\ 10^{-1}\text{M} + \text{NaCl}\ 10^{-3}\text{M}$) et un milieu chloruré ($\text{NaCl}\ 1\text{M}$). Les solutions ont été préparées à partir de chlorure et sulfate de sodium Rectapur et d'eau desionisée. Pour obtenir des résultats reproductibles tous les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions de pH (entre 5,5-6,5) et de température ($20\ ^\circ\text{C}$).

II.4.1 CELLULE ELECTROCHIMIQUE

Pour toutes les mesures, soit du potentiel libre, soit des courbes de polarisation, une cellule électrochimique classique a été mise en place. C'est une cellule double-enveloppe en verre ; la double enveloppe permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un thermostat/cryostat. Un montage à trois électrodes nécessite une électrode de référence, une contre électrode de platine et une électrode de travail, constituée du matériau d'étude. L'électrode de travail est réalisée à partir de cubes de l'alliage. Les cubes sont reliés à un fil électrique en cuivre et enrobées dans une résine à froid. Pour éviter l'apparition de piqûres au cours des essais de corrosion, l'interface échantillon – résine a été protégée par l'application d'une couche du vernis. La surface de l'électrode de travail a été polie au papier SiC jusqu'au grade 4000, ensuite sur drap avec suspension diamanté de $3\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$. Un potentiostat Biologic relié à un système d'acquisition des données permet de réaliser différents essais électrochimiques. Les données sont acquises et traitées avec le logiciel EC-Lab.

II.4.2 MESURES DE POTENTIEL LIBRE

Le potentiel libre mesuré au cours du temps d'immersion nous donne des informations sur l'analyse du processus qui a lieu à l'interface métal/milieu corrosif telles que la corrosion et

la passivation. Nous avons suivi l'évolution du potentiel libre pour une durée d'immersion de 24h.

II.4.3 COURBES DE POLARISATION

Les courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique du matériau dans le milieu corrosif, d'appréhender l'éventuelle formation d'un film d'oxyde protecteur. La présence d'un film protecteur est révélée par l'invariance du courant sur un large domaine anodique. La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence et à mesurer le courant qui en résulte. La courbe obtenue permet aussi de mettre en évidence la sensibilité du métal à la corrosion localisée. L'apparition de piqûres sur l'échantillon se traduit, lors du tracé à potentiel croissant, par une brutale augmentation de courant. Pour tracer les courbes de polarisation dans le domaine anodique et cathodique, les essais consistent en un balayage effectué depuis le potentiel de corrosion (obtenu après 20 minutes) soit vers le domaine cathodique soit vers le domaine anodique. La vitesse de balayage choisie était de 500 mV/h.

II.4.4 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

Le microscope à force atomique (AFM), fait partie de la famille des microscopes à sonde locale (SPM, pour Scanning Probe Microscope), qui permet de mesurer la topographie à l'échelle atomique. L'un des avantages de ce microscope est l'obtention d'images de tous types de matériaux (conducteurs, semi-conducteurs, isolants) à l'air, en milieu liquide ou sous vide.

Le principe de ce microscope est basé sur une sonde de petite taille, constituée d'une pointe (Figure II-9) au bout d'un bras de levier, et placée à proximité de la surface. La pointe est sensible aux forces présentes au champ proche de tout échantillon, qui peuvent être de nature attractives (électrostatiques, Van des Waals, de capillarité) et répulsives (de contact ou coulombiennes).



Figure II-9 : Image d'une pointe AFM [www.nanoworld.com]

En balayant la sonde au-dessus de la surface, on obtient la topographie de l'échantillon avec une résolution latérale de l'ordre de la dizaine de nanomètres et une résolution verticale qui peut être inférieure au dixième de nanomètre.

Trois modes d'acquisition existent :

Le mode contact classique a été le premier mode développé, reconnu pour sa facilité d'utilisation et sa rapidité d'acquisition des mesures. La pointe est maintenue en permanence au contact de la surface d'échantillon. L'image topographique est obtenue par mesure de la

composante normale à la surface de la force répulsive entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Comme la pointe est en contact direct avec la surface analysée, elle peut s'user rapidement.

Dans le mode non-contact, la pointe est maintenue au-dessus de la surface de l'échantillon. Ce mode a été développé pour éviter le frottement entre la pointe et l'échantillon, qui peut apparaître dans le mode contact et aussi pour acquérir la topographie de matériaux fragiles. Dans ce cas, la pointe est située à proximité de la surface, à une distance de l'ordre de 10 à 100 nm et est donc sensible aux forces d'interaction de plus longue portée de type Van der Waals attractive, électrostatique ou magnétique.

Le mode contact intermittent ou résonnant (TappingTM) : la pointe oscille au-dessus de l'échantillon et est en contact intermittent avec l'échantillon. Les acquisitions de la topographie pour cette étude ont été réalisées en mode Tapping. Le principe de fonctionnement est développé dans le paragraphe suivant.

II.4.4.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE EN MODE TAPPING

Le principe simplifié du mode Tapping de l'AFM est présenté à la Figure II-10. Il y a deux moments principaux :

Au début, la pointe est loin de la surface de l'échantillon et ne ressent aucune force. Mais la pointe est solidaire du levier et le bimorphe piézoélectrique incorporé provoque l'oscillation mécanique du levier avec une pulsation proche du mode principal de résonance. L'échantillon n'influence pas la pointe AFM et donc le levier et la pointe peut être considérée comme un oscillateur harmonique. L'amplitude et la fréquence de résonance sont obtenues à l'aide du laser réfléchi sur le levier et détectées par une photodiode. Quand le laser est aligné sur l'écran de la photodiode la pointe commence à s'approcher de la surface d'échantillon.

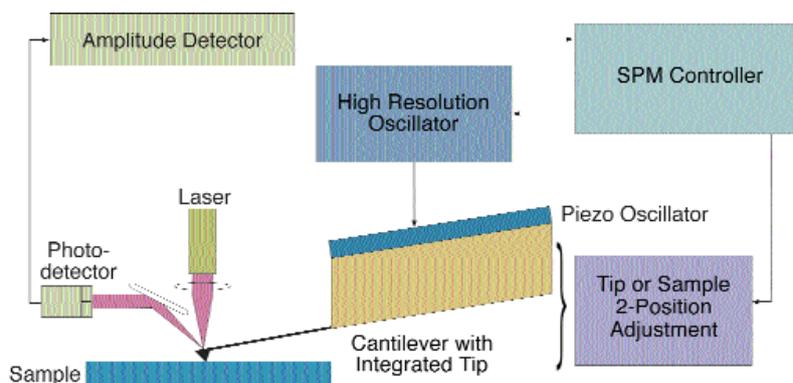


Figure II-10 : Schéma du fonctionnement en mode Tapping de l'AFM [www.veeco.com]

Lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon la distance entre l'échantillon et la pointe est diminuée et la pointe va ressentir l'influence des forces de surfaces. La fréquence de résonance diminue, le système sort de la résonance et en conséquence l'amplitude d'oscillations est réduite. La réduction de l'amplitude est régulée de manière à maîtriser la force avec laquelle la pointe touche et tape la surface de l'échantillon. En balayant la surface, la hauteur de la pointe est régulée par la boucle d'asservissement, et l'amplitude est maintenue

constante. La hauteur est acquise point par point et la topographie de la surface est alors obtenue. Le mode Tapping présente de nombreux avantages par rapport des deux autres modes :

- il permet d’obtenir de hautes résolutions latérales (1 nm à 5 nm).
- les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages sur les échantillons mous
- les forces latérales sont éliminées et ne provoquent pas d’usure par friction.
- la pointe passe moins de temps en contact de la surface ce qui permet de limiter son usure dans le temps.

L’inconvénient principal du mode Tapping est qu’il ne permet pas de faire des balayages rapides.

II.4.4.2 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE EN MODE KELVIN

Initialement, le microscope à force atomique a été utilisé pour mesurer la topographie, mais après quelques années il a permis d’effectuer des mesures du potentiel de la surface par le mode non-contact. Le mode Kelvin de l’AFM est une technique qui permet de mesurer la différence de potentiel de contact après avoir acquis la topographie. Le potentiel électrostatique d’une petite zone sous la pointe AFM à la surface d’échantillon est mesuré par rapport au potentiel de la pointe. Pour que soit mesurable cette différence de potentiel, la taille de la sonde ne doit pas être inférieure à une taille critique, la résolution étant limitée par la taille de la sonde. Pour des microscopes commerciaux la résolution est comprise entre 50 et 100 nm.

Dans le cas présent, toutes les mesures ont été faites dans le mode Lift (LiftMode™) développé par Digital Instruments. Ce mode est capable acquérir la topographie et le potentiel de surface au cours de deux balayages différents de la même ligne. La microscopie de force atomique en mode Kelvin est basée sur la technique du condensateur vibrant. Dans ce cas, le paramètre qui doit être annulé est l’oscillation de la pointe induite par une excitation électrique. La taille de la sonde Kelvin est réduite à quelques dizaines de nanomètres.

1^{er} balayage : AFM en mode tapping



2^{ème} balayage : KFM en mode lift

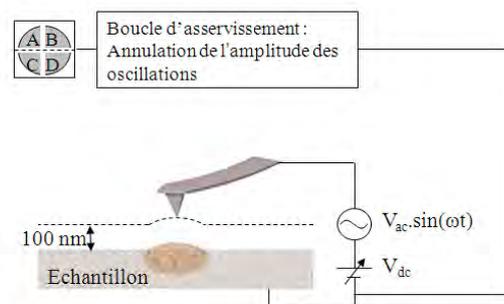


Figure II-11 : Schéma de principe simplifié du KFM, le mode Lift [Lac08].

L'acquisition du potentiel en mode Kelvin (Figure II-11) se fait en deux temps. Au cours d'un premier balayage, l'acquisition de la topographie est réalisée.

Ensuite, lors d'un deuxième balayage, de la même ligne, la pointe reproduit la topographie acquise au cours du premier aller-retour, à une certaine distance, 100 nm dans notre cas. Une tension continue et sinusoïdale est ensuite appliquée entre l'échantillon et la pointe. La tension sinusoïdale provoque l'oscillation de la pointe, une oscillation proportionnelle à la différence de potentiel $V_{CPD} - V_{DC}$. V_{CPD} correspond à la différence de potentiel de contact et V_{DC} à la tension continue appliquée. Cette dernière est réglée de manière à annuler l'oscillation de la pointe. Alors, la pointe et l'échantillon sont au même potentiel. Ce potentiel appliqué à la pointe est enregistré point par point et une cartographie de potentiel peut alors être réalisée.

Deux facteurs influencent la résolution latérale de la cartographie de potentiel, à savoir la hauteur de Lift et les paramètres atmosphériques. La résolution latérale pour la topographie est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La sensibilité électrique est de l'ordre du millivolt. Nous avons utilisé un microscope à force atomique de type MultiMode Nanoscope IIIa commercialisé par Veeco (Bruker). L'amplitude de la tension d'excitation V_{ac} est fixée à 6V et la hauteur de Lift à 100 nm. Les acquisitions sont réalisées à la résolution numérique de 512 pixels \times 512 pixels.

A partir de l'idée que la dissolution d'une particule se caractérise par l'augmentation en valeur absolue de la différence de potentiel de la surface entre la matrice et la particule nous voulons suivre cette dissolution des particules intermétalliques et quantifier ce phénomène. Pour avoir une valeur représentative, il n'est pas suffisant d'analyser quelques particules. En conséquence, pour un seul échantillon, nous avons analysé un nombre important de particules, environ 150 particules. Les mêmes particules ont été analysées avant et après les essais de corrosion : en conséquence nous avons utilisé une méthode de repérage. Ainsi, sur un échantillon de 1 cm², une surface de 4 mm² a été délimitée par microrayage. Les particules intermétalliques ont été repérées par microscopie optique et leur nature a été identifiée par analyses EDX. Le potentiel de surface des particules rapporté à celui de la matrice a été obtenu par observation AFM en mode Kelvin. Après essai de corrosion, l'évolution du potentiel de surface des mêmes particules a été suivie par AFM par rapport à celui de la matrice. L'endommagement en milieu corrosif (particule corrodée ou non corrodée) et l'évolution de la composition chimique ont été observés par MEB et analyses EDX.

CHAPITRE III - ETATS METALLURGIQUES A DIFFERENTES ECHELLES DE L'ALLIAGE 2024 EN FONCTION DU REVENU

Le chapitre III est consacré dans un premier temps à la caractérisation métallurgique de l'alliage 2024 en fonction du revenu, aux échelles macroscopique, microscopique et nanométrique, en utilisant des techniques usuelles. Dans un second temps, a été réalisée la mise en place d'une méthode robuste d'étude de la répartition des particules intermétalliques à l'échelle locale. Nous avons caractérisé la distribution des particules intermétalliques grossières par deux paramètres : la fraction surfacique et la densité surfacique. Enfin, le comportement mécanique de l'alliage 2024 soumis à un traitement de revenu, a été étudié à l'échelle macroscopique et à l'échelle locale.

Dans le début du chapitre, il est rappelé les conditions des états métallurgiques, revenus et sur-revenus, résultant lors de l'application du traitement de revenu pour différentes durées.

Etats revenus :

T6-150 (28 j à 150 °C)

T6-175 (11 h à 175 °C)

T6-190 (7 h à 190 °C)

Etats sur-revenus :

T7-150 (36 j à 150 °C)

T7-175 (50 h à 175 °C)

T7-190 (24 h à 190 °C)

III.1 ETAT METALLURGIQUE ET MACROSTRUCTURE

III.1.1 STRUCTURE GRANULAIRE

La Figure III-1 présente les notations utilisées pour la définition des plans et directions du matériau : sens de laminage (L), travers long (TL) et travers court (TC).

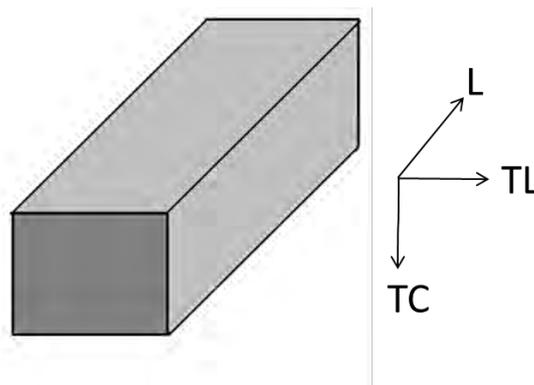


Figure III-1 : Définition des plans et directions de la tôle laminée.

Dans la Figure III-2 sont présentées les observations en microscopie optique pour l'état sur-revenu, après l'attaque chimique de type Keller. Les résultats montrent que l'alliage présente une structure fibrée classique avec des grains alignés suivant la direction de laminage (L).

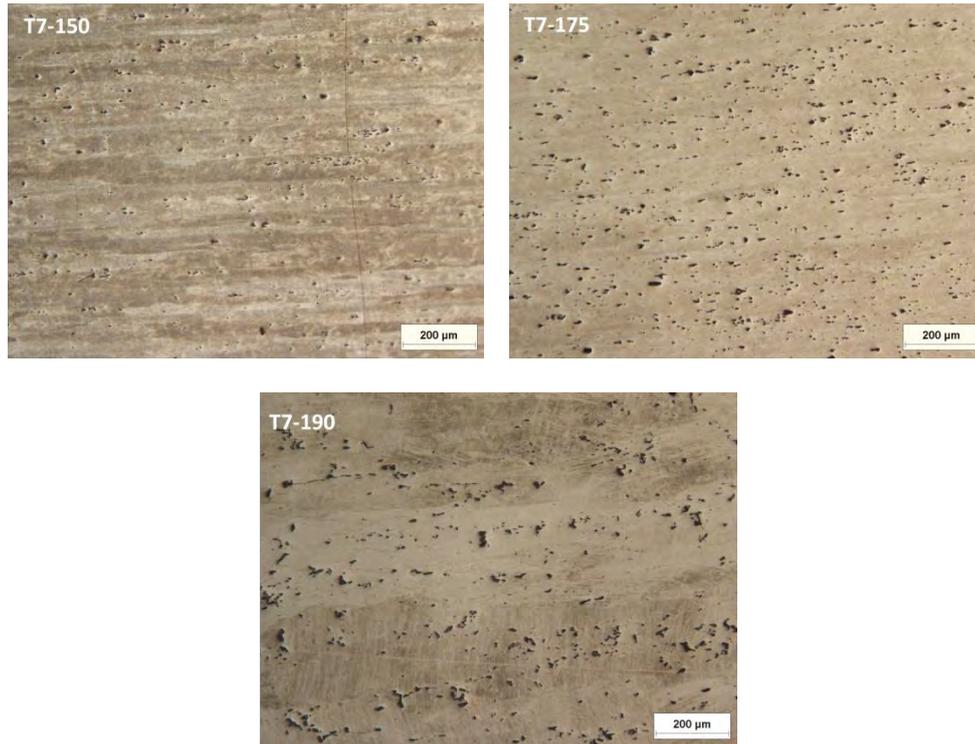


Figure III-2 : Observation optique de l'alliage 2024 sur-revenu pour les températures de traitement de 150, 175 et 190 °C après attaque Keller.

III.1.2 ETAT DE PRECIPITATION

L'influence du traitement de revenu sur l'état de précipitation a été suivie par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Sur les Figures III-3 sont présentés les thermogrammes DSC pour les trois températures de revenu, 150 °C (a), 175 °C (b) et 190 °C (c) dans les deux états, revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7). Le thermogramme obtenu pour l'état T351 est superposé sur les trois graphes pour comparaison.

Les résultats montrent la diminution de l'aire du pic de précipitation de la phase S (Al_2CuMg), entre les états T6 et T7. Le traitement de revenu provoque la diminution du pic de précipitation de phase S, lorsque le temps du traitement augmente. Le pic de la précipitation de phase d'équilibre S est à 260 °C, en conformité avec la littérature qui attribue le pic de formation de la phase S entre 220 et 350 °C [Wan04, Yan06]. Dans le cas du traitement réalisé à 150 °C, aucun pic n'a été détecté dans l'intervalle de température 200-300 °C, donc aucune phase S ne précipite pour cette durée de traitement. On peut supposer que la phase S est déjà formée avant les 36 jours de traitement. Bien que le traitement de revenu soit réalisé à une température inférieure à la température de formation de la phase S (200 °C), le temps de traitement est suffisamment long pour permettre la précipitation à partir de la phase S', et donc la stabilisation de la microstructure.

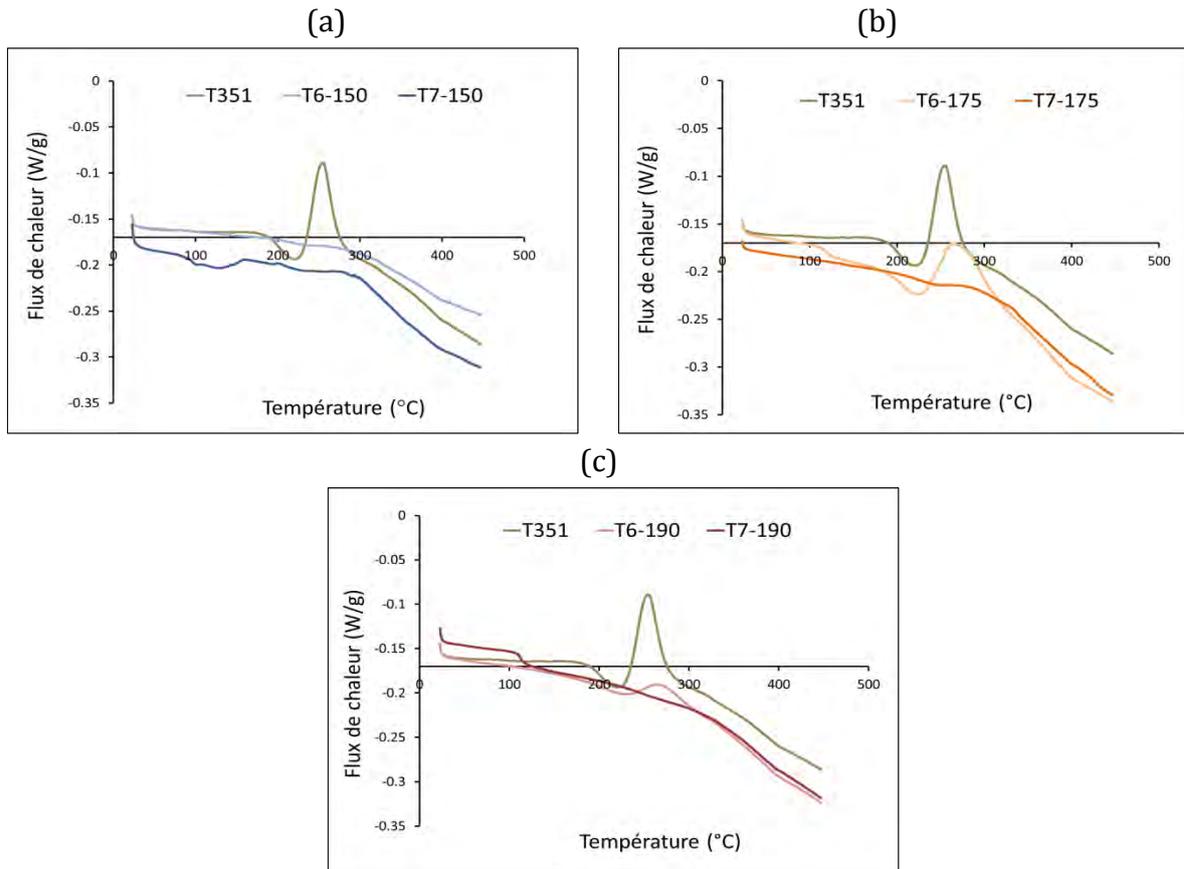


Figure III-3 : Thermogrammes DSC réalisées sur l'alliage 2024 à l'état T351, revenu au pic et sur-revenu pour les trois températures de revenu, 150 (a), 175(b) et 190 °C(c).

III.1.3 MICROSTRUCTURE

L'alliage 2024 est un alliage à durcissement structural. Les étapes de traitement thermique confèrent à cet alliage une microstructure caractéristique qui joue un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques et qui intervient dans le comportement à la corrosion.

Dans les paragraphes suivants est présentée l'évolution de la microstructure après un traitement thermique de sur-revenu. La composition chimique et la distribution des particules intermétalliques grossières seront particulièrement étudiées.

III.1.3.1 PRECIPITATION INTERMETALLIQUE GROSSIERE

Les observations en microscopie optique d'une surface polie miroir permettent de mettre en évidence la présence des précipités intermétalliques grossiers. Les particules intermétalliques sont intragranulaires et alignées selon la direction de laminage.

En conformité avec la littérature [Buc97, Gui99, Gao98, Lia99] deux types des particules intermétalliques grossières ont été identifiés. La première catégorie correspond à des particules ayant une forme sphéroïdale, d'environ 5 μm , définie comme des phases S-Al₂CuMg. La deuxième catégorie correspond à des particules plus grosses (de 10 à 30 μm), légèrement plus sombres en microscopie optique (Figure III-4) avec une forme plus irrégulière. Ces particules ont été identifiées comme des particules multiphasées, de type Al(Cu,Mn,Fe,Si).

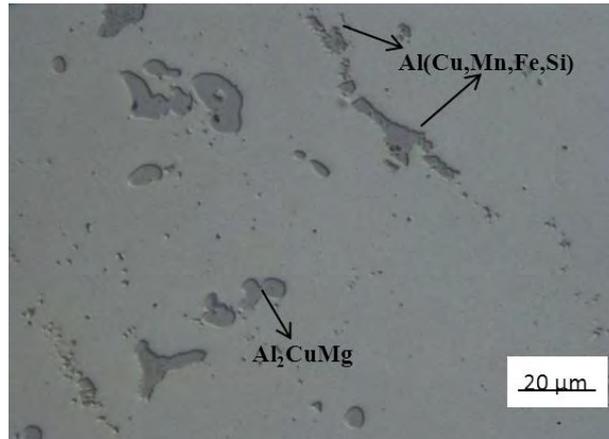


Figure III-4 : Micrographie optique représentant les particules intermétalliques de type Al_2CuMg et $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$.

Les observations en microscopie électronique à balayage couplées à des analyses EDS ont confirmé la nature des deux types de particules. Les observations ont été réalisées en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Dans la Figure III-5 sont présentés les deux types de particules intermétalliques grossières : Al_2CuMg et $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$, en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés.

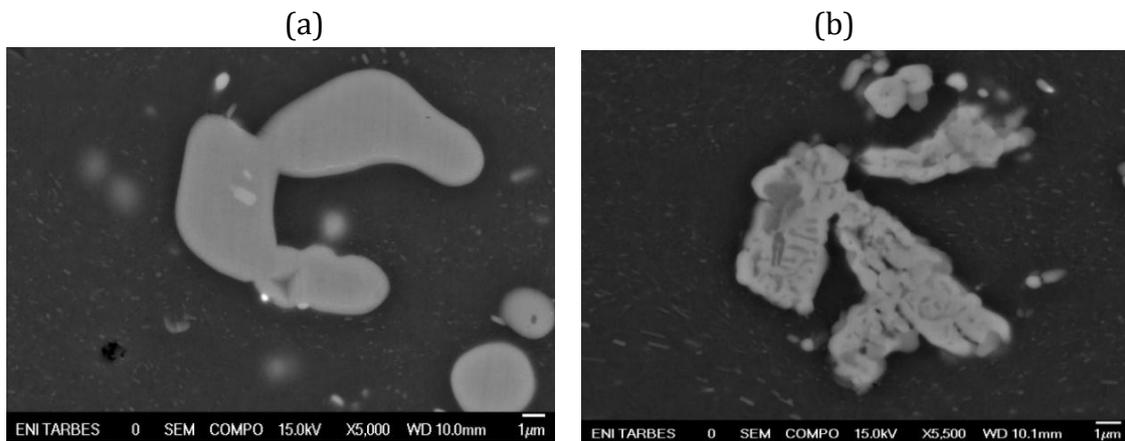


Figure III-5 : Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés des particules intermétalliques grossières de type Al_2CuMg (a) et de type $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ (b) pour l'état sur-revenu (T7).

Une étude statistique de la composition chimique des particules intermétalliques grossières, a été réalisée, pour chaque état métallurgique. L'analyse quantitative nécessite un métal pur comme témoin. Pour notre étude on a utilisé le cuivre pur. Un nombre de 100 particules de type S- Al_2CuMg et de 50 particules de type $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ a été pris en compte pour le calcul. Dans le Tableau III-1 est reportée la composition chimique moyenne pour les particules de phase S- Al_2CuMg , pour les états T6 et T7. On remarque que la composition chimique des particules S- Al_2CuMg est homogène et très proche de la composition stoechiométrique (Al-50 %at, Cu-25 %at, Mg-25 %at).

Tableau III-1 : Composition chimique des particules S-Al₂CuMg.

| Etat métallurgique | Al (at.%) | Cu (at.%) | Mg (at.%) |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|
| T6-150 | 52,4 ± 0,6 | 24,6 ± 0,8 | 22,5 ± 0,4 |
| T7-150 | 52,8 ± 1,9 | 26,3 ± 0,8 | 22,5 ± 1,1 |
| T6-175 | 51,3 ± 0,8 | 24,6 ± 0,4 | 23,9 ± 0,4 |
| T7-175 | 51,5 ± 0,9 | 26,0 ± 0,5 | 23,0 ± 0,5 |
| T6-190 | 53,0 ± 2,9 | 24,3 ± 1,3 | 22,5 ± 1,6 |
| T7-190 | 53,8 ± 3,9 | 24,5 ± 2,4 | 21,7 ± 2,2 |

Le rapport de concentration entre l'élément cuivre et l'élément magnésium peut être un paramètre pour suivre l'évolution de la composition chimique au cours des différentes étapes du traitement de revenu, d'autant plus que l'alliage est riche en cuivre (4,5 %) et pauvre en magnésium (1,5 %). L'augmentation ou diminution du rapport de concentrations Cu/Mg peut suggérer un enrichissement ou un appauvrissement en l'un des éléments au cours du traitement thermique. Dans le Tableau III-2 est présenté le rapport de concentration Cu/Mg.

On observe une légère augmentation du rapport Cu/Mg entre les états T6 et T7, montrant un enrichissement en cuivre, ce qui est en accord avec la littérature [Dub92, Qui04, Tan02]. Selon Tanaka *et al.*, un traitement thermique de revenu, induit une augmentation de la teneur en cuivre des particules associée à un appauvrissement de la matrice.

Tableau III-2 : Rapport de concentration Cu/Mg des particules S-Al₂CuMg au cours du traitement de revenu.

| Etat métallurgique | Rapport Cu/Mg particules |
|--------------------|--------------------------|
| T6-150 | 1,09 |
| T7-150 | 1,16 |
| T6-175 | 1,02 |
| T7-175 | 1,13 |
| T6-190 | 1,08 |
| T7-190 | 1,16 |

La composition chimique des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) présentée dans le Tableau III-3 révéla le caractère hétérogène de ces particules. Elles peuvent avoir différentes formules chimiques, identifiées dans la littérature comme : Al₈Fe₂Si ou Al₁₀Fe₂Si [Che96], Al₁₀Mn₃Si [Wei98], Al₆MnFe₂, Al₆(Cu,Fe,Mn), Al₇Fe₂Cu, (Al,Cu)₆Mn [Buc97,Gui99].

Tableau III-3 : Composition chimique des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

| Etat métallurgique | Al (at.%) | Cu (at.%) | Mn (at.%) | Fe (at.%) | Si (at.%) | Mg (at.%) |
|--------------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| T6-150 | 71,5 ± 2,1 | 14,6 ± 1,4 | 4,9 ± 0,5 | 5,4 ± 0,7 | 0,6 ± 0,4 | 0,6 ± 0,4 |
| T7-150 | 73,3 ± 2,2 | 16,9 ± 0,8 | 4,3 ± 0,2 | 6,1 ± 0,2 | 6,1 ± 0,2 | 0,7 ± 0,1 |
| T6-175 | 72,9 ± 1,1 | 15,3 ± 0,3 | 3,7 ± 0,7 | 5,9 ± 0,3 | 0,7 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 |
| T7-175 | 71,9 ± 1,3 | 15,1 ± 0,7 | 5,9 ± 0,6 | 4,5 ± 0,5 | 1,2 ± 0,7 | 0,9 ± 0,1 |
| T6 -190 | 72,3 ± 1,1 | 14,8 ± 1,8 | 4,2 ± 0,4 | 6,0 ± 0,5 | 1,4 ± 0,8 | 1,0 ± 0,1 |
| T7-190 | 73,8 ± 2,6 | 15,4 ± 1,5 | 3,9 ± 0,7 | 5,1 ± 0,8 | 0,6 ± 0,4 | 1,0 ± 0,2 |

La microscopie électronique à balayage (Figure III-6) révèle dans la même particule de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) des zones qui apparaissent avec un contraste légèrement différent. Cet aspect « coquille » des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) trempées a été décrit par Campestrini [Cam02]. Suite à une analyse EDS, une composition chimique différente entre le cœur et la peau a été constatée; le cœur contient les éléments Al, Cu, Mn, Fe, Si et la peau les éléments Al, Cu, Mg. Les particules de type coquille résultent de la dissolution de petites particules Al-Cu-Mg, lors de la mise en solution, associée à une ségrégation et/ou précipitation à la surface des particules intermétalliques ce qui conduit à l'apparition d'une peau riche en Al, Cu et Mg. Le processus de précipitation dépend d'une part du temps de diffusion des éléments d'alliage dans la matrice d'aluminium, ce qui est directement proportionnel à la température et d'autre part à la force motrice qui augmente avec la température.

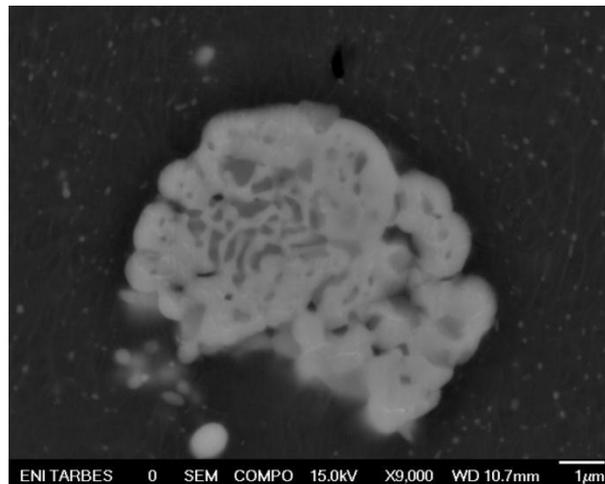


Figure III-6 : Observation MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une particule « coquille ».

III.1.3.2 REPARTITION DE LA PRECIPITATION INTERMETALLIQUE GROSSIERE

Ce paragraphe présente les résultats des calculs de densité surfacique et de fraction surfacique de particules intermétalliques grossières de taille supérieure à 2 µm. La méthode de calcul statistique est décrit au Chapitre II. Pour cela, le logiciel Areas a été utilisé et les calculs ont été réalisés sur 21 images MEB en électrons rétrodiffusés avec un grossissement de X200.

Ces 21 images correspondent à une surface totale de 6 mm². Cette méthode a permis de déterminer un nombre minimum de particules intermétalliques représentatives et donc de rendre plus robustes les résultats.

Il est rappelé que la densité surfacique d_S et la fraction surfacique f_S sont définies ainsi :

$$d_S = \frac{N_{IP}}{S_{analysée}}$$

$$f_S = \frac{S_{IP}}{S_{analysée}} = \frac{\sum_i S_i}{S_{analysée}}$$

avec : N_{IP} = nombre total de particules

S_{IP} = surface totale de particules

S_i = surface de la particule i

Il n'est pas attendu d'évolution importante de la densité surfacique en fonction de la température de revenu car aucune précipitation de particules grossières n'est attendue au cours des traitements de revenu. Il s'agit en revanche d'un paramètre influençant les éventuels couplages galvaniques mis en jeu lors de la dissolution de ces particules. Il est donc important de pouvoir le quantifier. Dans un premier temps, nous avons calculé la densité surfacique de particules intermétalliques. Le nombre de particules en fonction de l'aire analysée, de manière cumulée, est présentée dans la Figure III-7 pour les états T351 et trempe fraîche (TF).

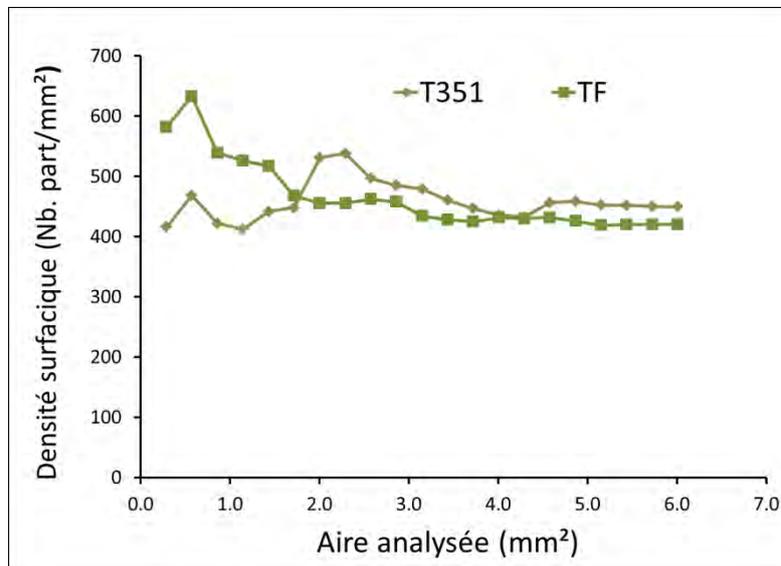


Figure III-7 : Densité surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée pour les états T351 et trempe fraîche (TF).

Il apparaît que la densité surfacique des particules intermétalliques se stabilise pour chacun des états métallurgiques à partir d'une surface totale de 4 mm². On peut donc constater que l'étude, basée sur l'analyse de 21 images, a été réalisée sur un nombre d'images suffisant pour considérer les résultats représentatifs de la microstructure du matériau. Ces résultats permettent aussi de montrer que seule des surfaces supérieures à 4 mm² sont représentatives de

l'ensemble de la surface en terme la densité surfacique. Comme attendu, la densité et donc le nombre de précipités ne varient pas entre les deux états. Ont été obtenues les valeurs de 457 et 420 particules/mm² respectivement pour les états T351 et TF. Les densités surfaciques de précipités en fonction de l'aire analysée sont représentées pour l'état T6 (Figure III-8a) et T7 (Figure III-8b).

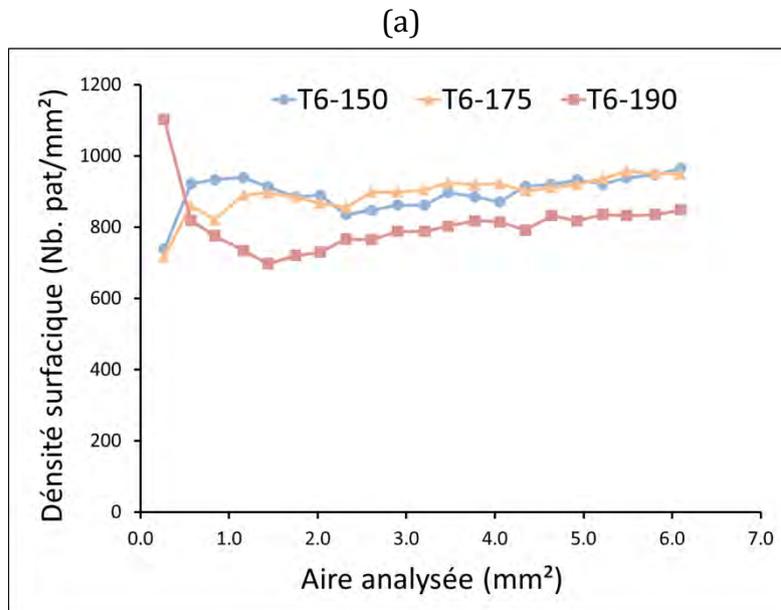


Figure III-8a : Densité surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée pour les états revenus (T6).

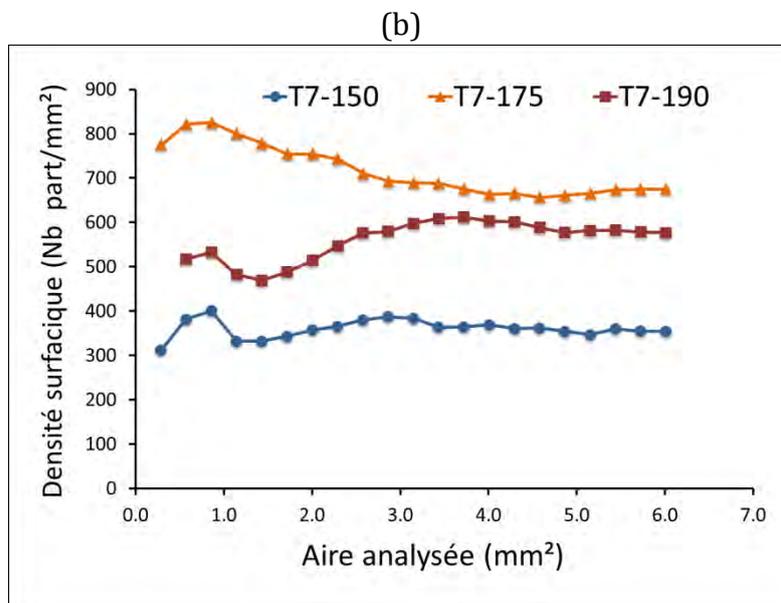


Figure III-8b : Densité surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée pour les états sur-revenus (T7).

A l'état T6 on constate une densité de précipités élevée pour les trois températures de traitement. La valeur de la densité surfacique est située autour de 900 particules/mm² pour l'état T6. Pour l'état T7, on constate un nombre de particules intermétalliques plus faible.

La précipitation peut être décrite par les mécanismes de germination, croissance et coalescence [Dub92]. La germination implique une augmentation du nombre des précipités et de la fraction volumique des précipités. La croissance induit l'augmentation de la taille des précipités et aussi de la fraction volumique ; par contre le nombre de précipités diminue. Les précipités obtenus présentent une large distribution de taille (diamètre, longueur et épaisseur). La coalescence des gros précipités se fait aux dépens de petites particules. Ainsi, au cours d'un traitement de revenu prolongé (sur-revenu) la fraction surfacique reste constante, la coalescence de grosses particules se fait au détriment de particules plus petites qui se redissolvent. Doherty *et al.*, [Doh83] ont montré par modulation de la cinétique de coalescence des précipités que l'augmentation moyenne typique des tailles des particules est fonction de la durée du traitement thermique de revenu.

Dans le Tableau III-4 est présenté le nombre de précipités déterminés par unité de surface pour les états étudiés.

Tableau III-4 : Densité surfacique des particules intermétalliques pour les états métallurgiques TF, T351, T6 et T7 aux trois températures de revenu.

| Etat métallurgique | | Densité surfacique (mm ⁻²) |
|--------------------|------|--|
| | TF | 420 ± 42 |
| | T351 | 457 ± 24 |
| T6 | 150 | 970 ± 37 |
| | 175 | 953 ± 35 |
| | 190 | 840 ± 45 |
| T7 | 150 | 377 ± 15 |
| | 175 | 675 ± 50 |
| | 190 | 577 ± 36 |

Dans un second temps, la fraction surfacique a été évaluée en appliquant la même méthode que pour la densité surfacique. La Figure III-9 représente l'évolution de la fraction surfacique pour les états T351 et TF en fonction de l'aire analysée.

Comme pour la densité surfacique, ces résultats montrent que pour être représentative une surface doit avoir une aire supérieure à 4 mm². Pour l'état T351 nous avons déterminé une valeur de la fraction surfacique de 1,8 % comparable avec la valeur de 1,9 % trouvée pour le même état de l'alliage 2024 par Augustin *et al.* [Aug08]. Pour l'état de trempe fraîche la valeur de la fraction surfacique est comparable (2,2 %).

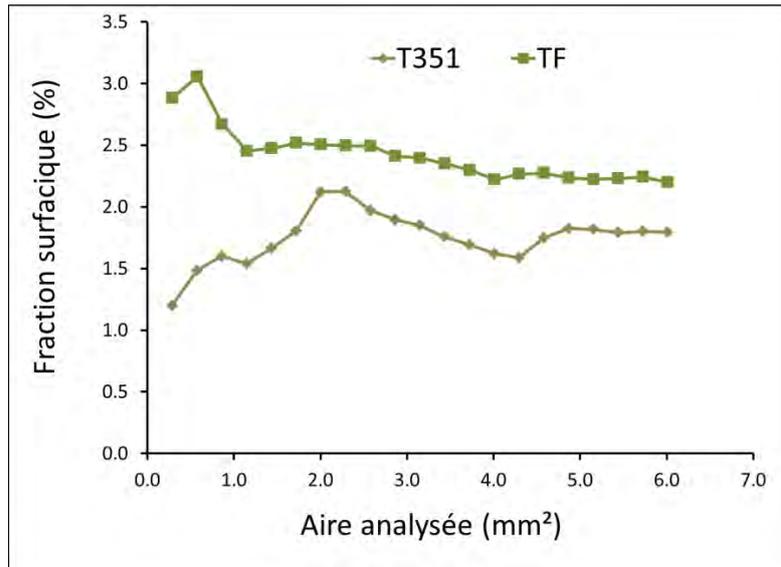


Figure III-9 : Fraction surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée, pour les états T351 et TF.

La Figure III-10 présente l'évolution de la fraction surfacique en fonction de la surface analysée pour l'alliage 2024 T6 (Figure III-10a) et T7 (Figure III-10b) pour les trois températures du traitement thermique.

Bien qu'aucune précipitation grossière ne soit attendue au cours du traitement de revenu, nous avons observé une évolution de la fraction surfacique. En effet, la fraction surfacique pour l'état revenu au pic est légèrement plus élevée que la fraction surfacique pour l'état revenu après le pic.

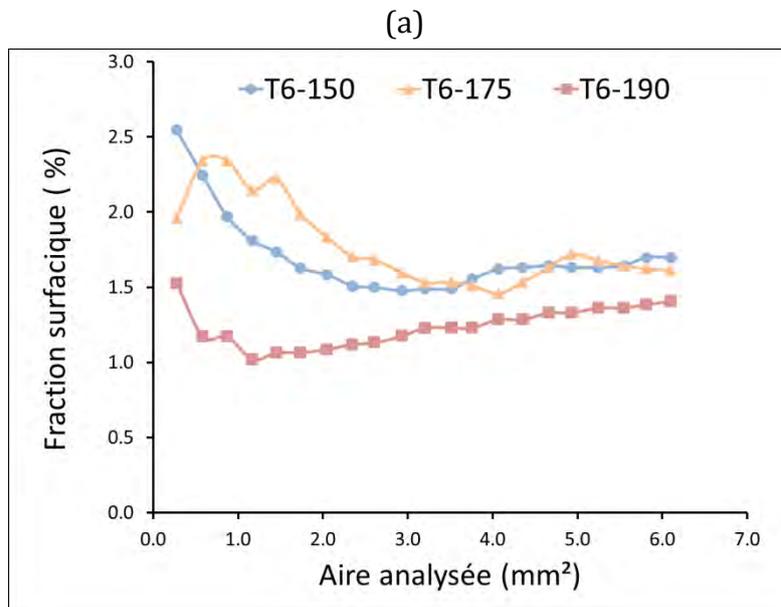


Figure III-10a : Fraction surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée, pour les états revenus (T6).

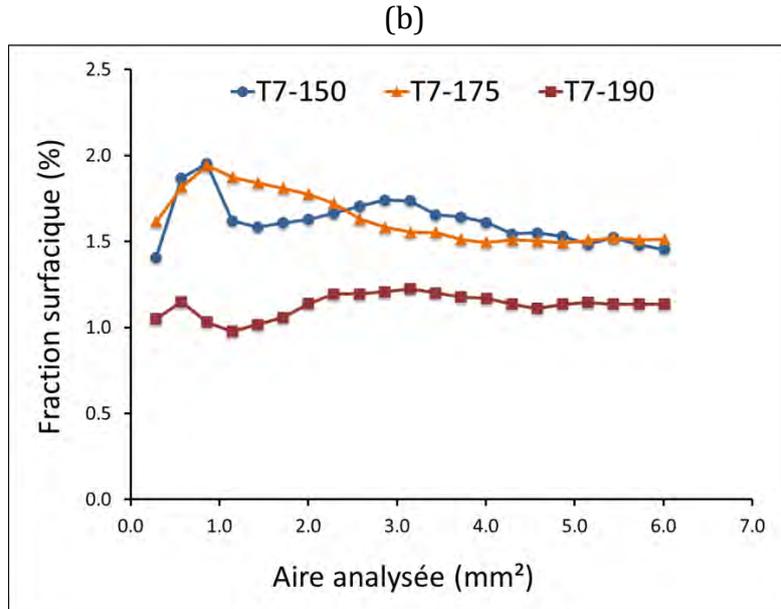


Figure III-10b : Fraction surfacique des particules calculée en fonction de l'aire analysée, pour les états sur-revenus (T7).

Comme dans la littérature il n'est pas envisagé une précipitation de précipités grossiers au cours du traitement de revenu, cette différence de la fraction surfacique entre les deux états peut être expliquée par une éventuelle erreur sur les analyses d'images, même si nous avons pris pour le calcul toutes les particules avec une taille supérieure à 2 μm . Dans les deux cas, la fraction surfacique diminue avec l'augmentation de la température de traitement. Le Tableau III-5 récapitule les valeurs de fraction surfacique pour les différents états métallurgiques étudiés.

Tableau III-5 : Fraction surfacique des particules intermétalliques pour les états métallurgiques TF, T351 et T6 et T7 aux trois températures de revenu.

| Etat métallurgique | | Fraction surfacique (%) |
|--------------------|------|-------------------------|
| | TF | 2,2 \pm 0,2 |
| | T351 | 1,8 \pm 0,2 |
| T6 | 150 | 1,7 \pm 0,2 |
| | 175 | 1,6 \pm 0,2 |
| | 190 | 1,4 \pm 0,1 |
| T7 | 150 | 1,5 \pm 0,1 |
| | 175 | 1,5 \pm 0,1 |
| | 190 | 1,1 \pm 0,05 |

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de fractions surfaciques de particules intermétalliques grossières sont proches. On notera tout de même une fraction surfacique légèrement plus élevée pour l'état de trempe fraîche (TF). En effet cet état représente l'état obtenu par mise en solution et refroidissement rapide dans laquelle est gardé la microstructure obtenue après la mise en solution ; c'est dire avec tous les éléments d'addition en solution solide et une forte densité de lacunes, par contre les gros précipités ne sont pas dissous par mise en solution, donc la répartition des particules intermétalliques grossières est semblable à celle de l'état T351. Comme l'échantillon correspondant doit être préparé pour les observations MEB nécessaires pour les analyses d'images, il est resté à la température ambiante environ 24 h. Dans la littérature [Bar97] précise que l'alliage d'aluminium atteint le maximum de durcissement après quatre jours à température ambiante (25 °C). On peut supposer qu'entre le traitement et les analyses, l'échantillon durcit, d'où résulte l'augmentation légère de la fraction surfacique.

Un autre paramètre permettant de mettre en évidence l'évolution de la précipitation au cours du traitement de revenu consiste à regarder la taille des précipités (diamètre équivalent).

La Figure III-11 montre la distribution des particules intermétalliques selon le diamètre équivalent pour les états T351 et TF. Les particules peuvent atteindre une taille de 30 μm . Mais environ 90 % des particules ont un diamètre compris entre 2 et 8 μm .

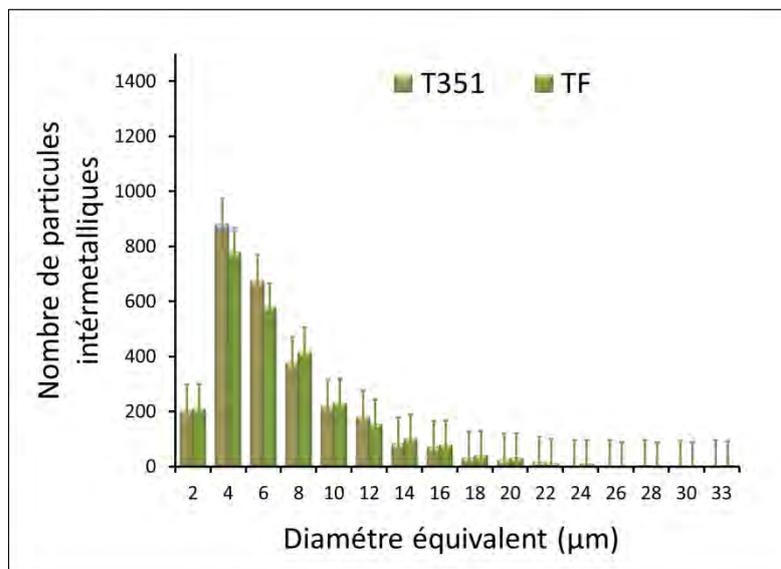


Figure III-11 : Distribution du diamètre équivalent des particules intermétalliques pour les états T351 et TF.

Nous avons suivi ensuite l'évolution de la taille des particules en fonction du traitement de revenu. La distribution des particules intermétalliques en fonction de leurs diamètres pour chaque état revenu et sur-revenu est représentée sur Figure III-12.

Pour l'état T6 on constate que la population de précipités avec une taille de 2 à 8 μm est dominante (95 %) et que seules quelques particules intermétalliques ont une taille supérieure à 10 μm . On peut conclure que les particules sont petites mais que leur densité comme on a vu dans le paragraphe précédent est importante.

A l'état sur-revenu (T7) les particules intermétalliques peuvent arriver jusqu'à une taille supérieure à 30 μm . Par contre le pourcentage des particules intermétalliques avec une taille de 2 à 8 μm demeure toujours élevé à 85 % ; les autres particules (15 %) ont une taille supérieure à 10 μm allant jusqu'à 30 μm . Il semble que le traitement de sur-revenu favorise l'évolution des particules intermétalliques vers un diamètre équivalent plus important et une densité plus faible.

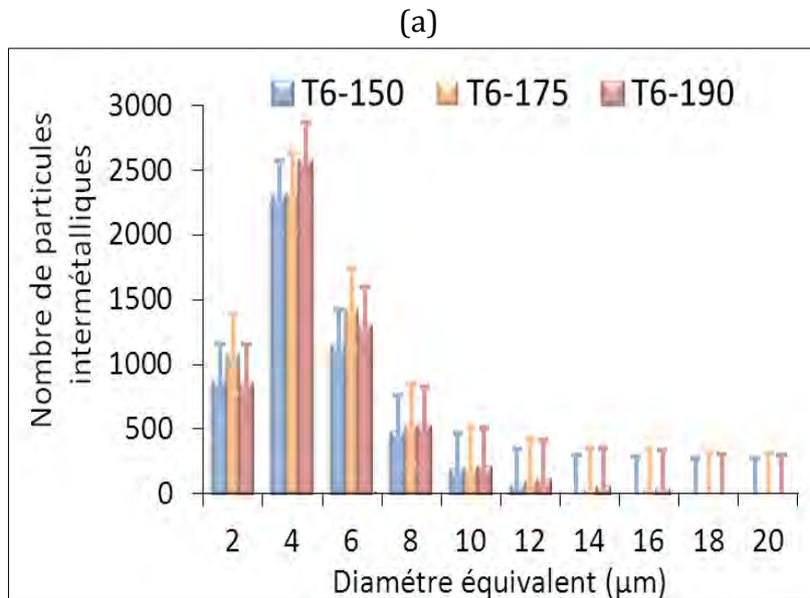


Figure III-12a : Distribution des diamètres équivalents des particules intermétallique pour les états revenus (T6)

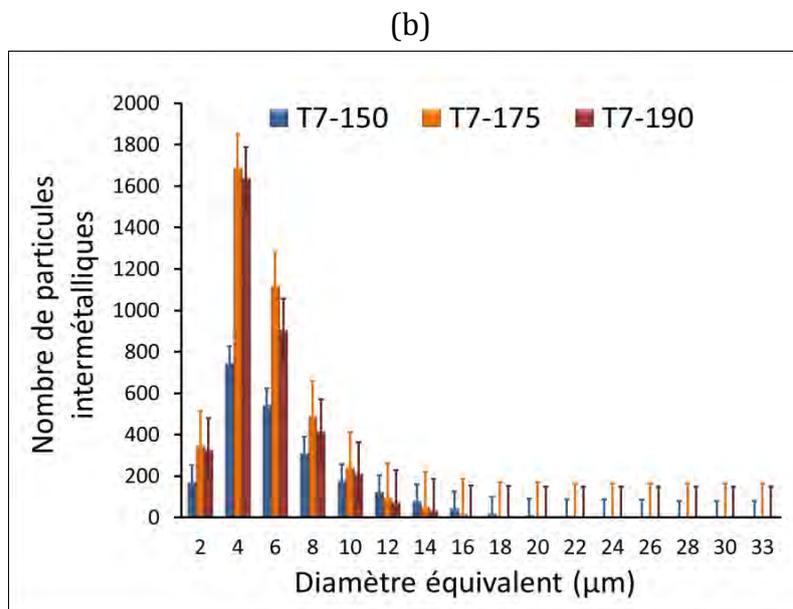


Figure III-12b : Distribution des diamètres équivalents des particules intermétallique pour les états sur-revenus (T7).

Les valeurs de la densité et de la fraction surfacique peuvent varier selon les plans d'observations et les zones d'observation, peau ou cœur, comme Augustin la montré [Aug08]. Il a déterminé une fraction surfacique des particules légèrement plus élevée dans le plan L par

rapport à celles trouvées dans les plans TL et TC, et également entre peau et cœur. De même, les résultats obtenus montrent qu'il n'existe pas de différence significative entre les fractions surfaciques de particules intermétalliques grossières observées suivant les plans TL et TC, respectivement entre le cœur et la peau du matériau. On note que pour notre étude l'analyse de la distribution des particules intermétalliques grossières a été faite principalement pour les échantillons prélevés au cœur du matériau avec l'objectif de mettre en place une méthode pour quantifier la distribution des particules intermétalliques.

III.1.3.3 PRECIPITATION NANOMETRIQUE

La Figure III-13 représente une micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés. On peut constater une répartition hétérogène des précipités aciculaires dans la matrice. Ces précipités n'apparaissent pas en effet autour des particules intermétalliques grossières. Pour des raisons de tailles l'analyse EDX n'a pas été faite sous MEB mais sous microscope électronique en transmission (MET). Les observations MET mettent en évidence deux types de particules correspondant aux particules riches en cuivre et dispersoïdes (Figure III-14) ; le premier type apparaît sous forme arrondie et l'autre sous forme de plaquette, en conformité avec la littérature [Wei98, Zha03, Aug08].



Figure III-13 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la matrice, des précipités grossiers et des précipités aciculaires.

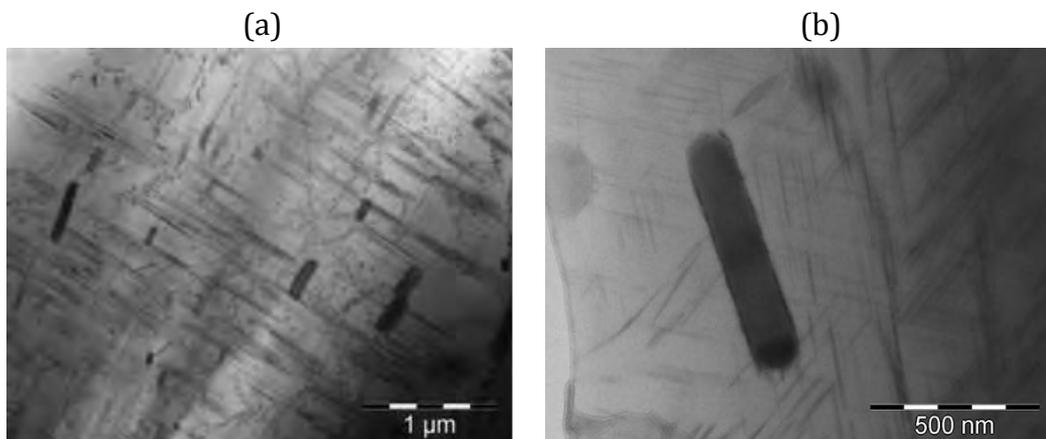


Figure III-14 : Observation en MET en transmission de deux types des particules : arrondie (a) et en plaquette de type $Al_{11}Cu_5Mn_3$ (b).

Les particules de formes arrondie et en plaquette ont dans leur composition Al, Cu et Mg. Les précipités parallélépipédiques (plaquette) avec une longueur de 300 à 600 nm et une largeur de 70 à 150 nm, contiennent de l'aluminium, du cuivre et du manganèse, et ont une structure de type $Al_{11}Cu_5Mn_3$ identifiée par analyse EDX. Autour de ces précipités la matrice ne contient pas de manganèse, la composition chimique de la matrice est Al-96%at, Cu-2%at et Mg-2%at. Dans la Figure IV-15 sont présentés les spectres obtenus suite aux analyses EDX du précipité qui contient de l'aluminium, du cuivre et du manganèse (Figure III-15a) et de la matrice (Figure III-15b).

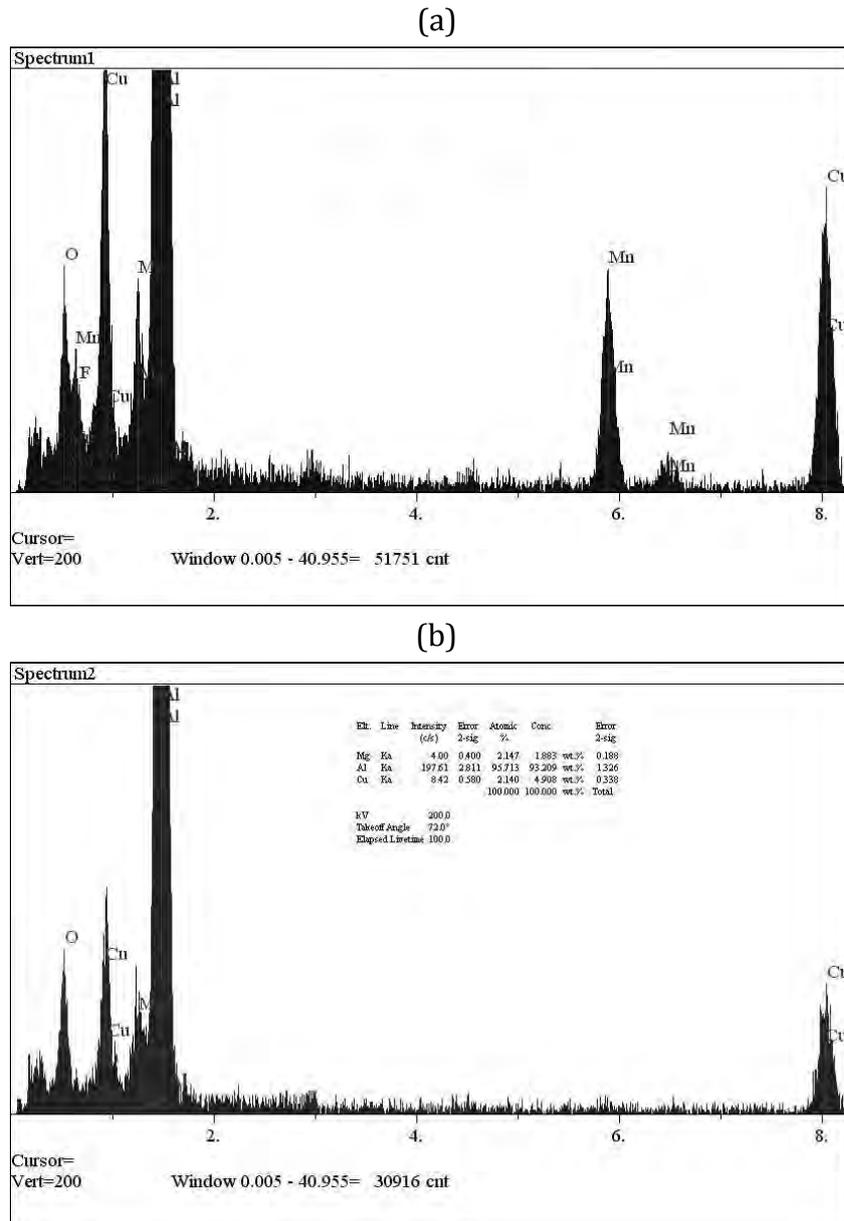


Figure III-15 : Analyses EDX du précipité de type Al-Cu-Mn (a) et de la matrice (b).

Des grands précipités incohérents avec la matrice qui contiennent du fer, ont été identifiés comme ayant une structure Al_7Cu_2Fe (Figure III-16) avec la composition chimique Al-67 %at,

Cu-19 %at, Fe-10 %at et Mn-4 %at. Il est probable que ces précipités correspondent aux particules intermétalliques grossières Al-Cu-Mn-Fe ; ils sont très rares dans le matériau.

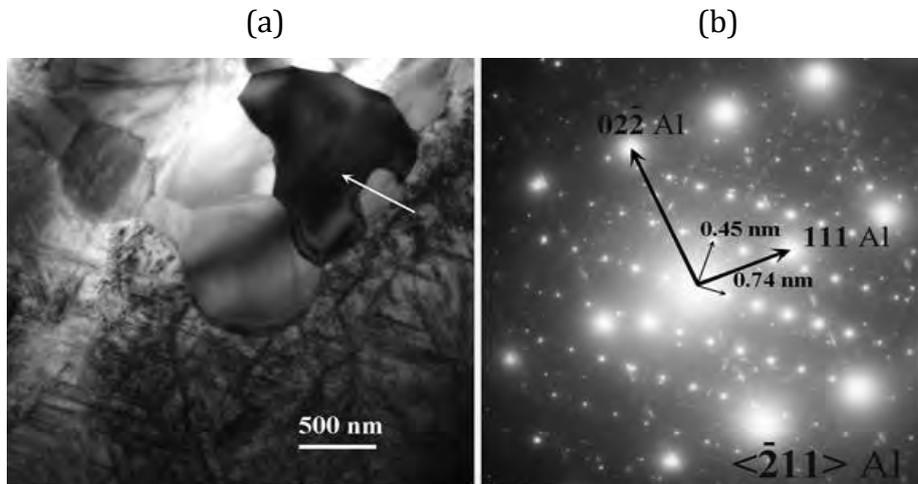


Figure III-16 : Observation en microscopie électronique en transmission d'un précipité de type Al_7Cu_2Fe (a) et cliché de diffraction électronique selon l'axe de zone $[-2\ 1\ 1]$ (b).

Sur la Figure III-17 trois zones (A, B et C) ont été analysées par EDX : un précipité de type Al-Cu-Mg (A), la matrice (B) et un précipité qui contient du manganèse (C). Les analyses EDX indiquent leur composition chimique :

- pour la zone A : Al 95 %at, Cu 4,5 %at et Mg 0,5 %at
- pour la zone B : Al 99,2 %at et Cu 0,7 %at
- pour la zone C : Al 78,7 %at, Cu 8,9 %at, Mn 11,9 %at et Mg 0,5 %at

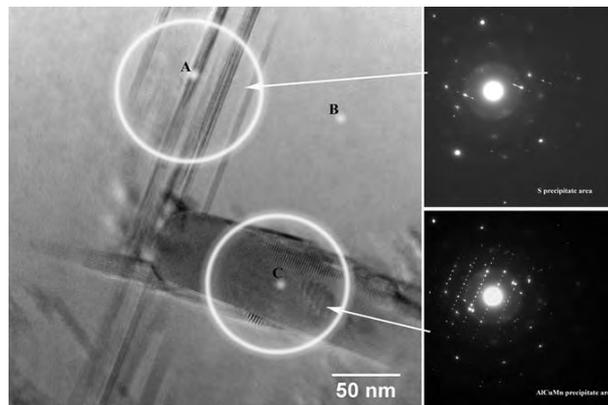


Figure III-17 : Analyse MET d'une zone avec un spot électronique de 2 nm.

Les analyses quantitatives sont valables pour toute l'épaisseur d'échantillon. Par conséquent, la particule S dans la zone A, apparaît plus riche en aluminium, et appauvrie en cuivre. Mais, l'analyse faite dans la zone B dans les mêmes conditions (à seulement 100 nm de distance) montre un appauvrissement en cuivre considérable de la matrice. De même, pour le précipité qui contient du manganèse, zone C, l'analyse serait très proche de la composition vraie si l'épaisseur de l'échantillon était inférieure à l'épaisseur du précipité, en d'autres termes le faisceau électronique doit traverser seulement le précipité et pas la matrice.

III.2 PROPRIETES MECANIQUES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE

III.2.1 MACRODURETE

Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées pour deux charges différentes : 10 daN et 30 daN. Sur chaque échantillon, 5 mesures ont été réalisées dans le but d'avoir une valeur moyenne représentative. Le traitement thermique de revenu conduit à une amélioration des propriétés mécaniques de résistance, le degré de durcissement par précipitation étant fonction de la durée et de la température de traitement. La Figure III-18 présente la variation de la dureté en fonction du temps de traitement de revenu pour les trois températures retenus.

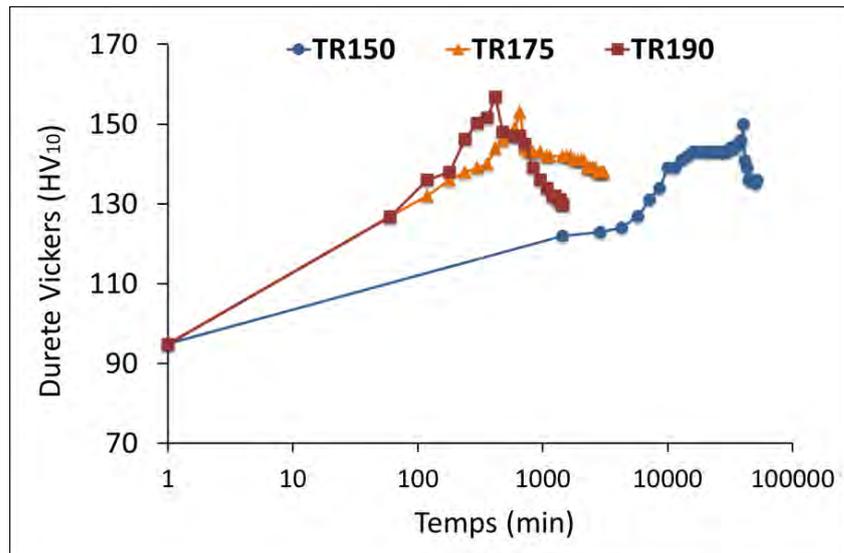


Figure III-18 : Courbes de dureté en fonction de la durée de traitement.

L'évolution de la dureté Vickers, au cours du traitement thermique de revenu peut être tracée comme une courbe en cloche représentative d'un durcissement par précipitation dans laquelle la dureté augmente progressivement, atteint un maximum et décroît ensuite progressivement. C'est observé pour toutes les courbes de revenu à 150, 175 et 190 °C. Ainsi, la dureté maximale (pic de dureté) à 150 °C, 175 °C et 190 °C est atteinte après respectivement 28 jours, 11 heures et 7 heures de traitement, et une stabilisation de la dureté apparaît respectivement après 36 jours, 50 heures et 24 heures. La dureté maximale est en accord avec la littérature [Dev92, Dav93, Mas02]. Les valeurs de la dureté Vickers ont été calculées à partir des courbes chargement – déchargement. Ces courbes sont présentées à la Figure III-19 pour chaque état. La variation de la dureté en fonction du temps de revenu montre deux étapes qui apparaissent généralement pour l'alliage 2024. La première étape de durcissement, représentant une période initiale d'augmentation de la dureté, se produit très rapidement, après environ 60 secondes. Durant cette étape, se développe 50 à 70 % du maximum de durcissement de l'alliage et correspond à la formation de clusters de cuivre [Rin97^a, Wan05, Mar10, Sha11]. La deuxième étape est caractérisée par une deuxième augmentation de la dureté (pic de dureté). Cette étape est attribuée à la formation des zones GPB et de la phase S-Al₂CuMg [Rin97^b, Wan07, Mar10]. Entre ces deux étapes, il existe une période pendant laquelle la dureté ne change pas pendant de

nombreuses heures de traitement. Le traitement sur-revenu (T7) permet de stabiliser la microstructure et les propriétés mécaniques.

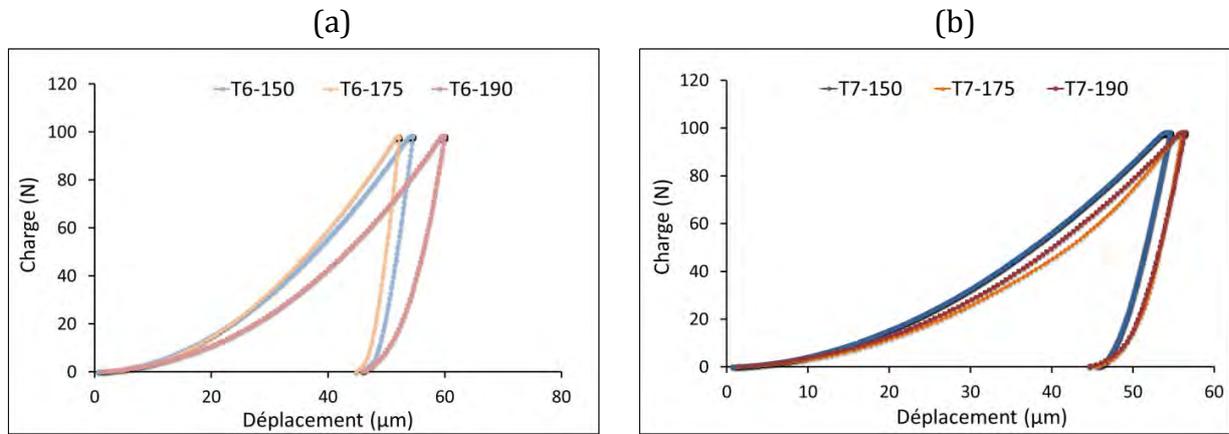


Figure III-19 : Courbes chargement –déchargement de l'alliage 2024 revenu (a) et sur-revenu (b).

Dans le Tableau III-6 sont présentés les résultats de la dureté de l'alliage 2024 dans les états T351, T7-150, T7-175 et T7-190 pour une charge de 10 daN. Les valeurs de dureté Vickers pour les deux charges, 10 daN et 30 daN, sont similaires. Du point de vue du maximum de dureté atteinte, les états métallurgiques (T6 ou T7) obtenus à 150, 175 ou 190 °C sont équivalents.

Tableau III-6 : Evolution de la dureté Vickers en fonction du traitement thermique.

| Etat métallurgique | Dureté Vickers (HV ₁₀) |
|--------------------|------------------------------------|
| T351 | 149 ± 0,3 |
| T6-150 | 150 ± 0,4 |
| T6-175 | 153 ± 0,8 |
| T6-190 | 157 ± 0,6 |
| T7-150 | 136 ± 0,4 |
| T7-175 | 138 ± 0,4 |
| T7-190 | 132 ± 0,3 |

III.2.2 TRACTION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE

L'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de revenu, a été suivie par essais de traction, réalisés à température ambiante sur des éprouvettes prélevées dans le plan TL-TC, dans la direction de laminage L. La géométrie des éprouvettes utilisées est présentée dans le Chapitre II. Les principales propriétés mécaniques déterminées par les essais de traction sont : la résistance mécanique (R_m), la limite élastique (R_e) et l'allongement à rupture (A%). Les

fractographies ont été caractérisés par observations MEB. Durant un traitement thermique de revenu, on observe les évolutions de propriétés mécaniques suivantes :

La résistance mécanique atteint un maximum au pic de revenu, en conformité avec la littérature [Dev86, Dav93]. La limite d'élasticité présente la même évolution. L'augmentation de la résistance mécanique et de la limite élastique est accompagnée d'une diminution d'allongement avec le temps de sur-revenu. La valeur maximale d'allongement à rupture est atteinte immédiatement après l'étape de trempe fraîche. Par contre, la résistance maximale en traction et la limite élastique ont des valeurs faibles. La courbe contrainte-déformation d'un alliage d'aluminium 2024, à l'état de trempe fraîche, a un aspect typique strié lors de la déformation plastique de l'alliage. Il s'agit de l'effet Portevin-Le Chatelier, de vieillissement, qui se traduit par des décrochements sur les courbes contrainte-déformation, résultant de l'interaction dynamique entre les atomes de solutés, qui ont suffisamment de mobilité, et les dislocations en mouvement. L'augmentation de la résistance mécanique entre l'état TF et l'état T6 est induite par la précipitation de la phase S-Al₂CuMg. En conformité avec la littérature, à partir du pic de revenu et après le pic la croissance de la phase S-Al₂CuMg est observée [Dav93, Pol95, Mas02]. Avec l'augmentation du temps de revenu, la force maximale appliquée diminue, ce qui a été confirmé par les essais de traction, car une baisse importante de ductilité est observée lors d'un traitement de sur-revenu.

Dans la Figure III-20 sont présentées les courbes contrainte-déformation au cours d'un traitement de revenu, à 190 °C pendant des durées croissantes jusqu'à 24 h.

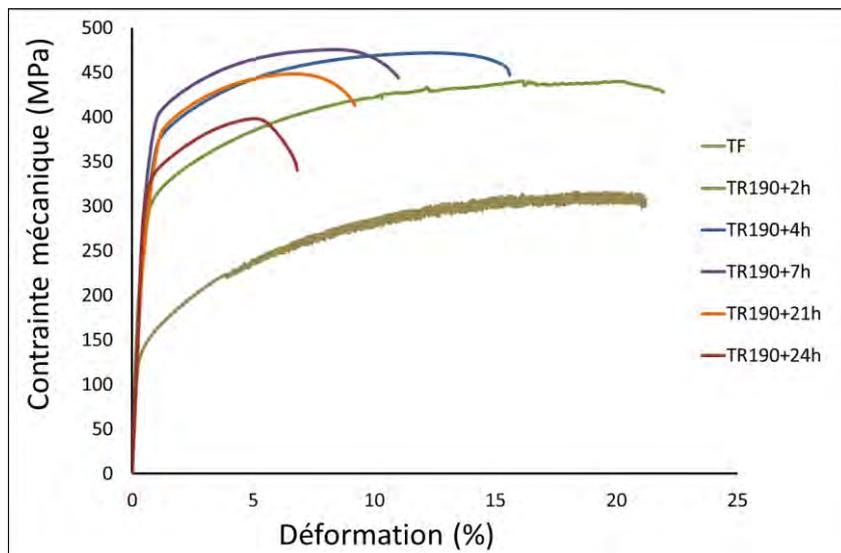


Figure III-20 : Courbes contrainte-déformation de l'alliage en fonction de la durée de revenu à 190 °C.

On peut constater que la résistance maximale en traction et la limite élastique atteignent pour une durée du traitement de 7 heures les valeurs maximales de 475 MPa et 385 MPa respectivement. Ce fait est en concordance avec l'évolution de la dureté, qui est de 157 HV₁₀ pour un traitement de 7 heures à 190 °C.

Dans la Figure III-21 on montre tout d'abord une bonne correspondance entre la dureté Vickers et la contrainte maximale déterminée par essais de traction. On constate aussi une bonne correspondance entre la dureté maximale (pic de dureté) et la résistance maximale en traction.

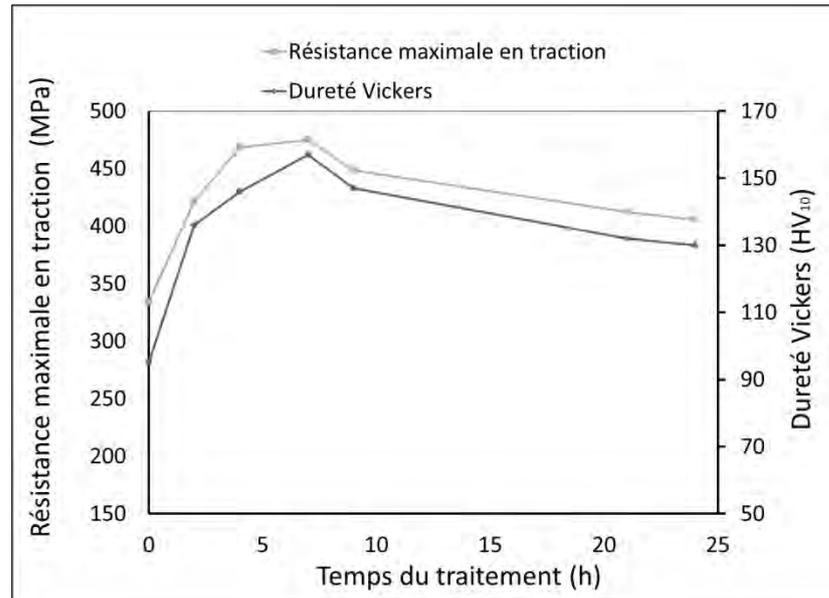


Figure III-21 : Contrainte maximale en traction et dureté Vickers de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 190 °C.

Pour un traitement de 24 heures à 190 °C (T7), les valeurs de contrainte maximale et de limite d'élasticité diminuent jusqu'à 406 MPa, respectivement 343 MPa. La valeur maximale d'allongement environ 20 % est obtenue pour l'état de trempe fraîche. Au cours du traitement, l'allongement va diminuer de manière continue jusqu'à 24 heures de traitement et atteindre la valeur de 6,7 %.

Dans la Figure III-22 sont représentés les propriétés mécaniques (Rm, Re et A%) en fonction de la durée du traitement thermique, pour une température de 190 °C, en comparaison avec l'état métallurgique T351.

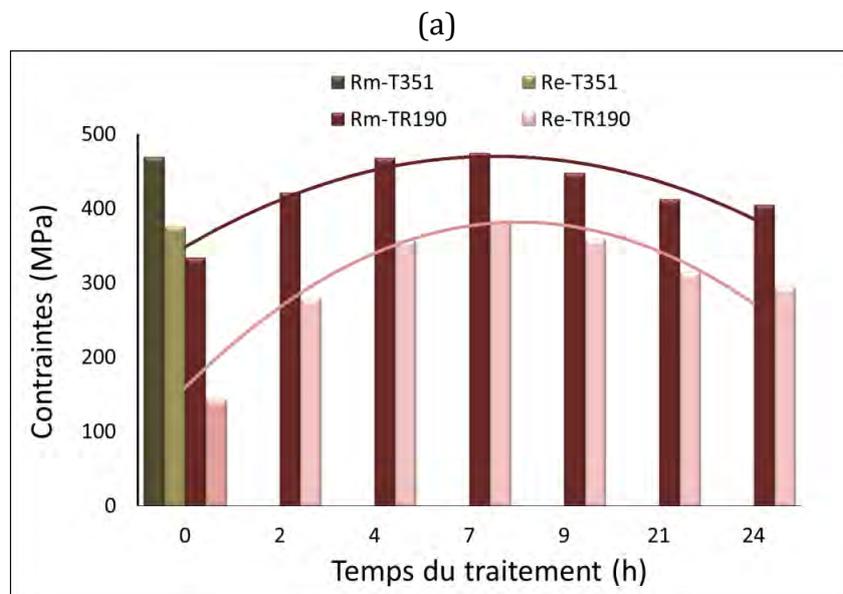


Figure III-22a : Comparaison de la résistance mécanique et de la limite élasticité de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 190 °C.

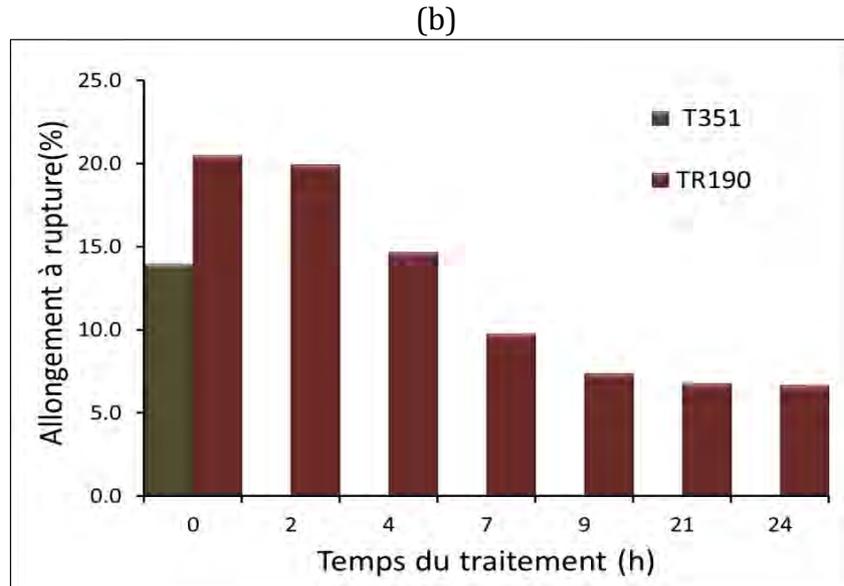


Figure III-22b : Comparaison de l'allongement à rupture de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 190 °C.

L'évolution des propriétés mécaniques suite à un traitement de revenu à 175 °C est représentée par les courbes contrainte/déformation à la Figure III-23.

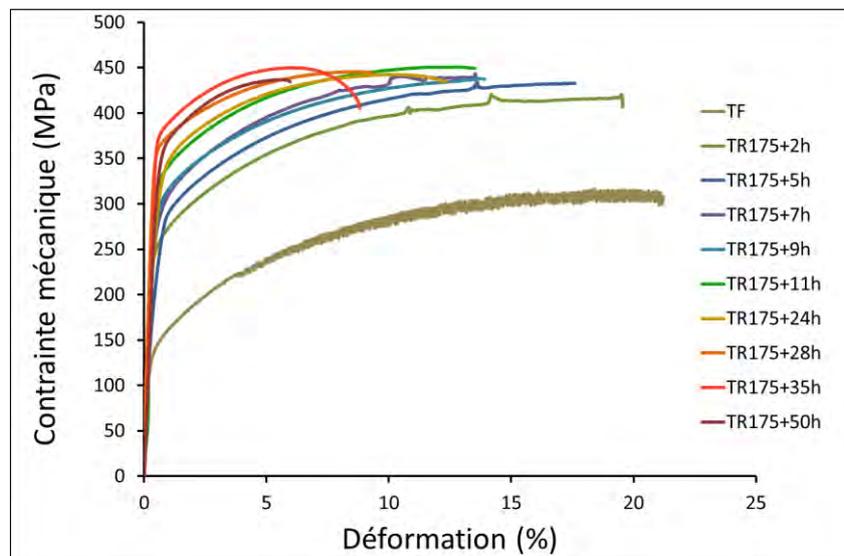


Figure III-23 : Courbes contrainte-déformation de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C.

En conformité avec la littérature, on constate que la résistance mécanique atteint la valeur maximale pour une durée du traitement de 11 heures (453 MPa). Ce fait est en concordance avec l'évolution de la dureté, qui pour un traitement de 11 heures à 175 °C est de 152 HV₁₀. Une bonne correspondance entre la dureté Vickers et la contrainte maximale apparaît à la Figure III-24.

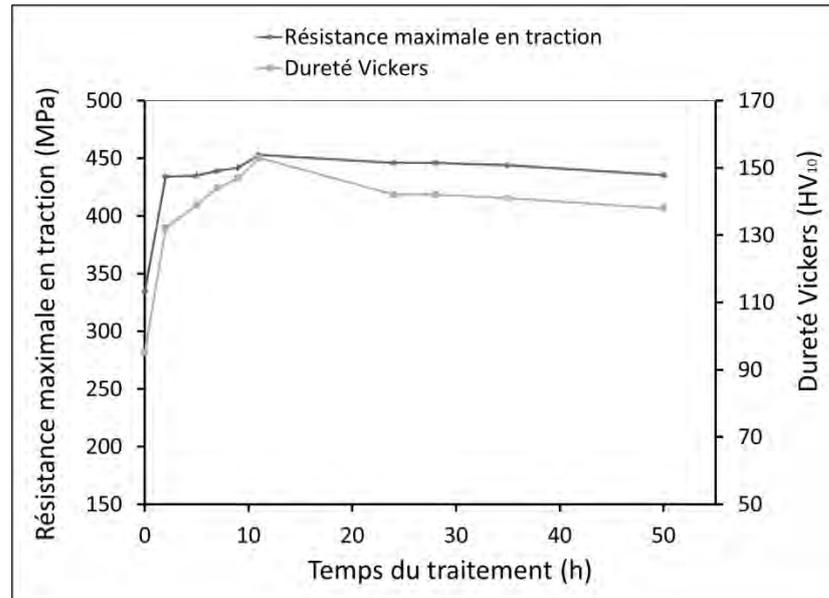


Figure III-24 : Contrainte maximale en traction et dureté Vickers de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C.

Dans la Figure III-25 sont représentées les propriétés mécaniques (R_m , R_e et $A\%$) en fonction de la durée du traitement thermique, pour une température de 175 °C, en comparaison avec l'état T351.

La limite élastique pour 11 heures de traitement est de 305 MPa, et elle augmente jusqu'à une valeur maximale de 367 MPa, pour une durée 50 heures. Après 50 heures de traitement à 175 °C, la résistance maximale en traction est minimale et égale à 436 MPa. La valeur maximale d'allongement est observée et égale à 20 %. Au cours du traitement, l'allongement va baisser continuellement, après 50 heures de traitement jusqu'à 6,4 %.

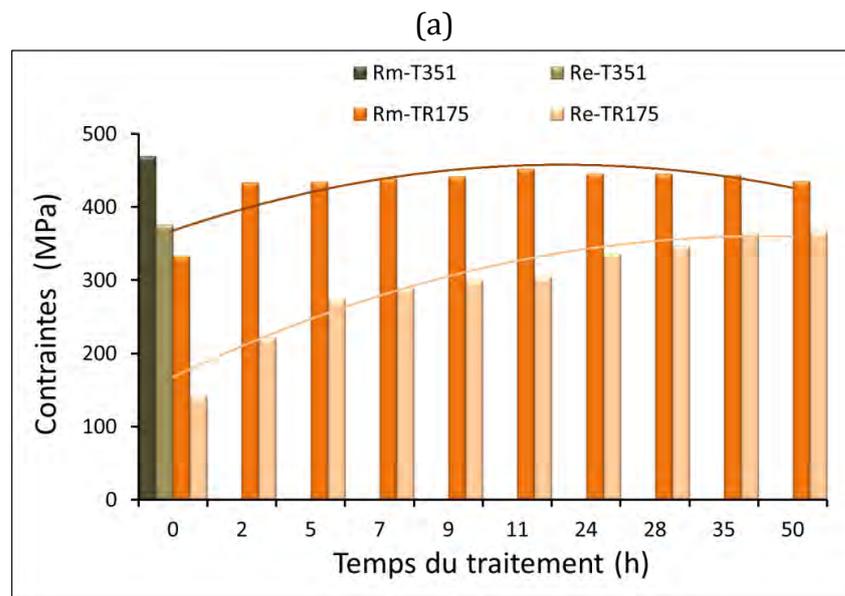


Figure III-25a : Comparaison de la résistance mécanique et de la limite élasticité de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C.

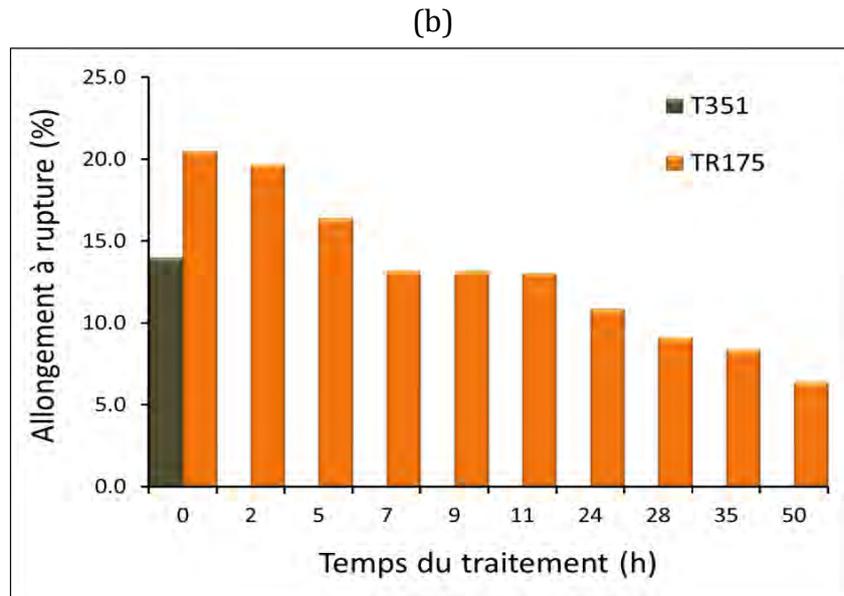


Figure III-25b : Comparaison de l'allongement à rupture de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 175 °C

L'évolution des propriétés mécaniques pour la température de 150 °C, pour une durée de traitement jusqu'à 36 jours est représentée par les courbes contrainte-déformation dans la Figure III-26.

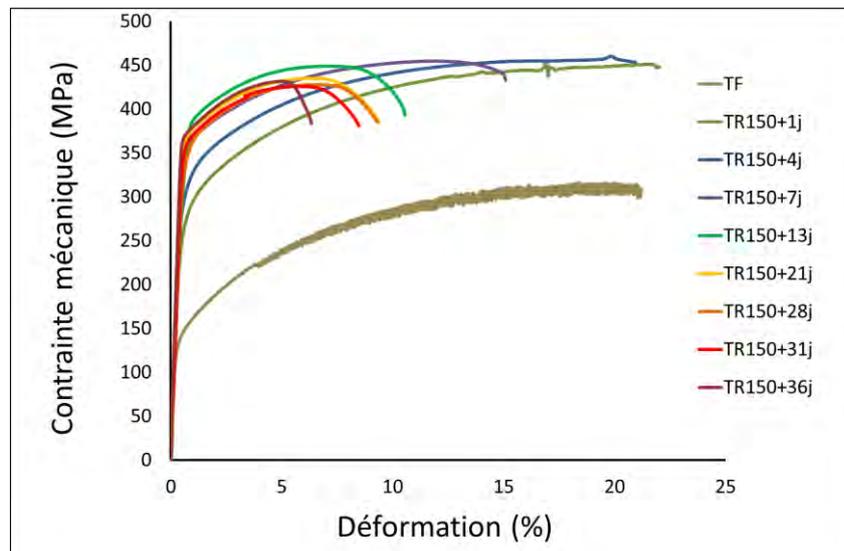


Figure IV-26 : Courbes contrainte-déformation de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 150 °C.

Dans la Figure III-27 sont représentés les propriétés mécaniques (R_m , R_e et $A\%$) en fonction de la durée du traitement thermique, pour une température de 150 °C, en comparaison avec l'état T351.

Concernant le revenu à 150 °C, la résistance maximale en traction et la limite d'élasticité, atteignent les valeurs maximales après 4 jours et 13 jours de traitement et tout égales à 454 MPa et 370 MPa respectivement. Cette évolution ne correspond pas à un résultat attendu en effet la dureté atteint une valeur maximale au bout de 28 jours de traitement. En revanche, l'évolution de

l'allongement est en conformité avec la littérature et avec celles des deux autres cas étudiés (températures de revenu de 175 et 190 °C). L'allongement baisse avec la durée de traitement, la valeur minimale est de 5,3 % atteinte pour 36 jours.

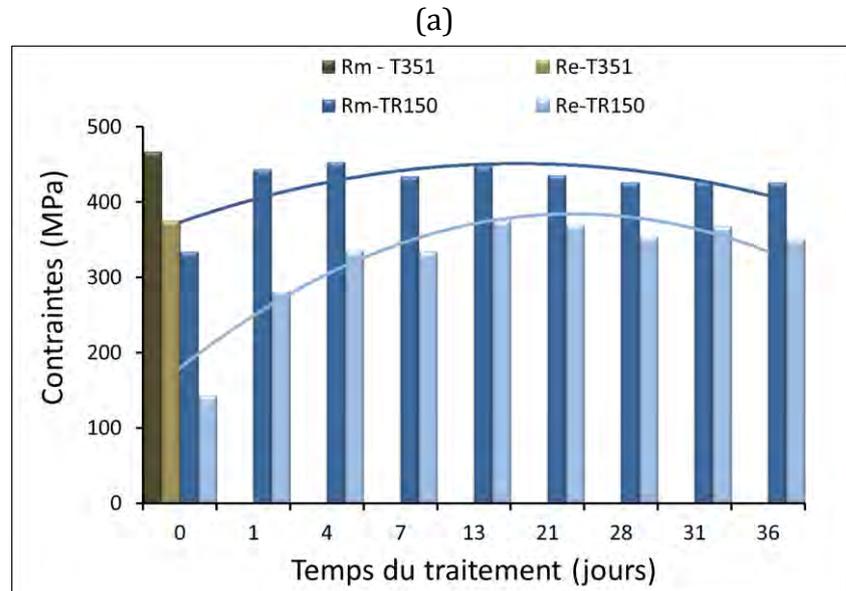


Figure III-27a : Comparaison de la résistance mécanique et de la limite élastique de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 150 °C.

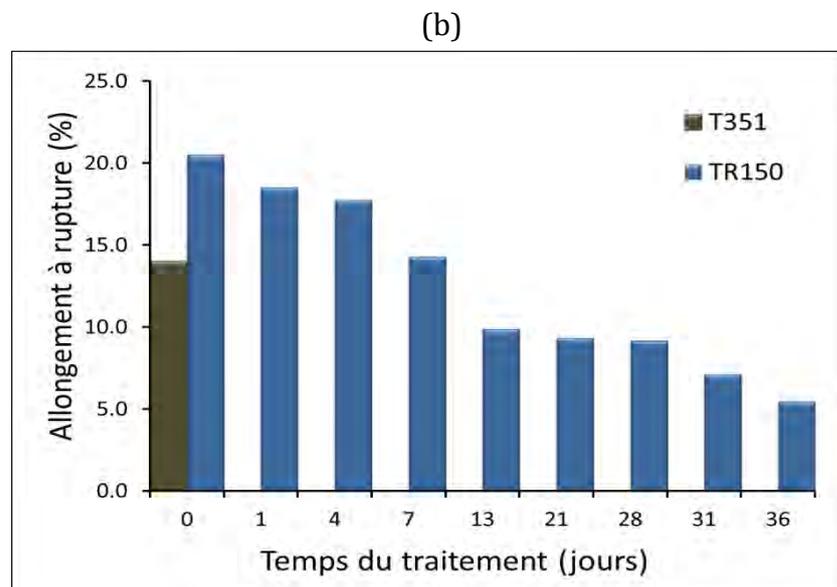


Figure III-27b : Comparaison de l'allongement à rupture de l'alliage 2024 en fonction de la durée de revenu à 150 °C.

La dureté Vickers et la résistance mécanique sont représentées à la Figure III-28. On peut constater une faible concordance entre la valeur maximale de la dureté Vickers et celle de la résistance mécanique.

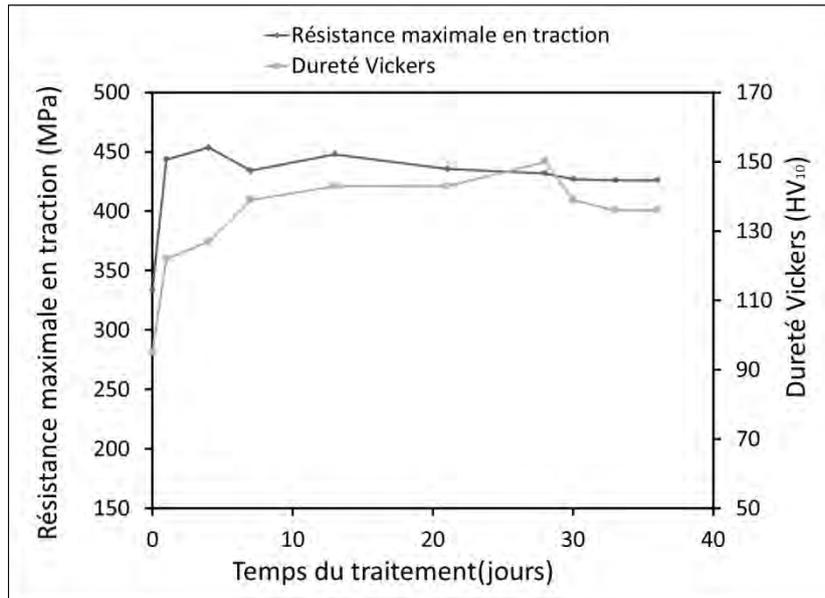


Figure III-28 : Contrainte maximale en traction et dureté Vickers de l'alliage 2024 en fonction du temps de revenu à 150 °C.

L'analyse plus approfondie de l'effet des traitements de sur-revenu permet de dégager les informations suivantes :

Tout d'abord, suite à un traitement thermique de type sur-revenu nous avons constaté une diminution des propriétés mécaniques par rapport à l'état T351. Ainsi la contrainte maximale en traction augmente jusqu'à une valeur maximale atteinte au pic de revenu (T6). On a obtenu une contrainte maximale pour le traitement thermique réalisé à 150 °C, après une longue durée, de l'ordre de quelques jours (4 jours). Pour la limite élastique on remarque la même tendance que pour la contrainte maximale en traction, sauf pour le traitement réalisé à 175 °C. Dans ce dernier cas, la limite élastique augmente continuellement pendant toute la durée du traitement de 50 h. La limite élastique augmente, mais pas de manière significative, sa valeur ne dépassant pas 400 MPa. Cette croissance de la limite élastique est associée à la diminution de l'allongement à la rupture. Ainsi, au début du traitement après l'étape de trempe fraîche l'allongement atteint 20 %. Au pic de dureté l'allongement diminue vers 10 à 13 %, variant en fonction de la température de traitement et à la fin du traitement l'allongement chute vers une valeur proche de 6 %. Les résultats obtenus sont en accord avec l'évolution des propriétés mécaniques décrites par Develay [Dev92] et Alexoupoulos *et al.* [Ale09]. Ils ont mis en évidence l'influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques après un traitement de revenu à une température élevée de 210 °C sur une tôle d'aluminium 2024-T3. Après 2 h de traitement la résistance maximale en traction prend des valeurs maximales (pic de dureté) et en continuant le traitement jusqu'à 8 h les valeurs diminuent.

Dans la littérature, peu de données concernent les valeurs de propriétés mécaniques après un traitement de sur-revenu. Les valeurs expérimentales que nous avons obtenues sont proches des valeurs citées par Barralis *et al.* [Bar97] pour les états T6 et T81. Il faut préciser que l'état T81 correspond à une mise en solution, une trempe, un écrouissage à 1 % et un revenu. Dans le Tableau III-7 sont présentées les valeurs de propriétés mécaniques pour l'état T4, T6 et T81.

Tableau III-7 : Propriétés mécaniques de l'alliage 2024 pour différents états métallurgiques [Bar97].

| Alliage | Etat | R _m (MPa) | R _e (MPa) | A (%) |
|---------|------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 2024 | T4 | 465 | 320 | 18 |
| | T6 | 475 | 390 | 10 |
| | T81 | 480 | 445 | 7 |

L'évolution des propriétés mécaniques dans les états T6 et T81 est le résultat du durcissement structural. L'augmentation de la limite élastique pour l'état T81 est associée à la précipitation des précipités durcissants, facilitée des précipités durcissant de faible taille et plus nombreux. Ces précipités sont des obstacles accrus que doivent franchir les dislocations. D'autre part, l'alliage perd sa capacité à supporter la déformation, ce qui se traduit par la chute de l'allongement à la rupture.

La Figure III-29 présente les courbes contrainte-déformation pour l'état T351 et les états sur-revenus, après stabilisation de la dureté.

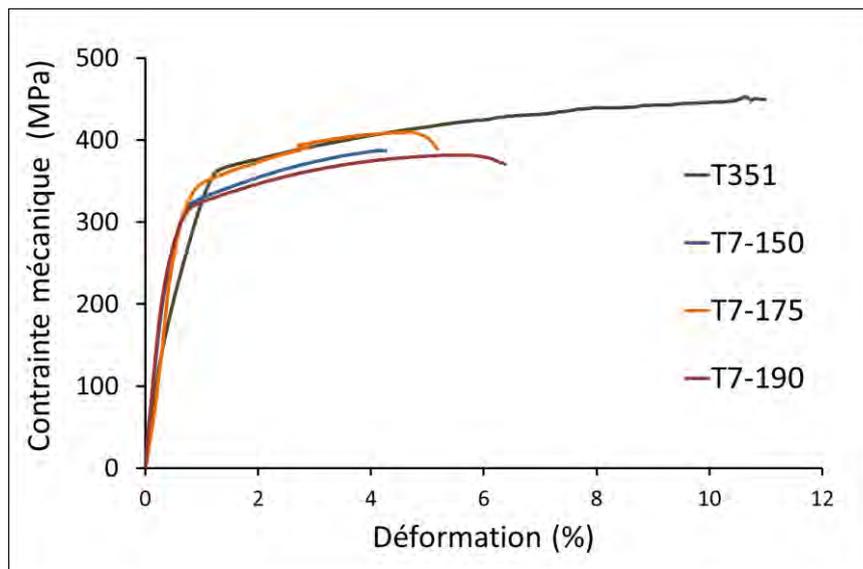


Figure III-29 : Courbes contrainte-déformation pour l'état T351 et T7 pour les températures de 150, 175 et 190 °C (36 j, 50 h et 24 h respectivement).

Dans le Tableau III-8 sont résumées les valeurs des propriétés mécaniques (résistance maximale en traction, limite élastique et allongement à rupture) déterminées par des essais de traction, pour chaque état de sur-revenu.

En fait, si on compare les propriétés mécaniques (résistance mécanique, limite élastique et allongement à rupture) déterminées avec celles relatées dans la littérature [Dev86, Dav93] on peut constater que l'évolution des valeurs en fonction de temps et de la température du traitement de revenu présente la même tendance. Les valeurs expérimentales comparativement à celles de la littérature sont présentées dans la Figure III-30.

Tableau III-8 : Propriétés mécaniques pour les états métallurgiques T351, T6 et T7 aux trois températures de revenu, déterminées par essai de traction.

| Etat métallurgique | Rm (MPa) | Re (MPa) | A (%) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| T351 | 476 ± 3 | 376 ± 2,5 | 15 ± 0,7 |
| T6-150 | 475 ± 4 | 385 ± 2,5 | 10 ± 0,3 |
| T7-150 | 431 ± 0,5 | 365 ± 1,7 | 5,3 ± 0,4 |
| T6-175 | 453 ± 1,5 | 348 ± 5,5 | 13 ± 0,3 |
| T7-175 | 436 ± 0,5 | 367 ± 1 | 6,4 ± 0,5 |
| T6-190 | 425 ± 0,5 | 385 ± 3 | 9,7 ± 0,2 |
| T7-190 | 412 ± 2 | 343 ± 3,5 | 6,7 ± 0,3 |

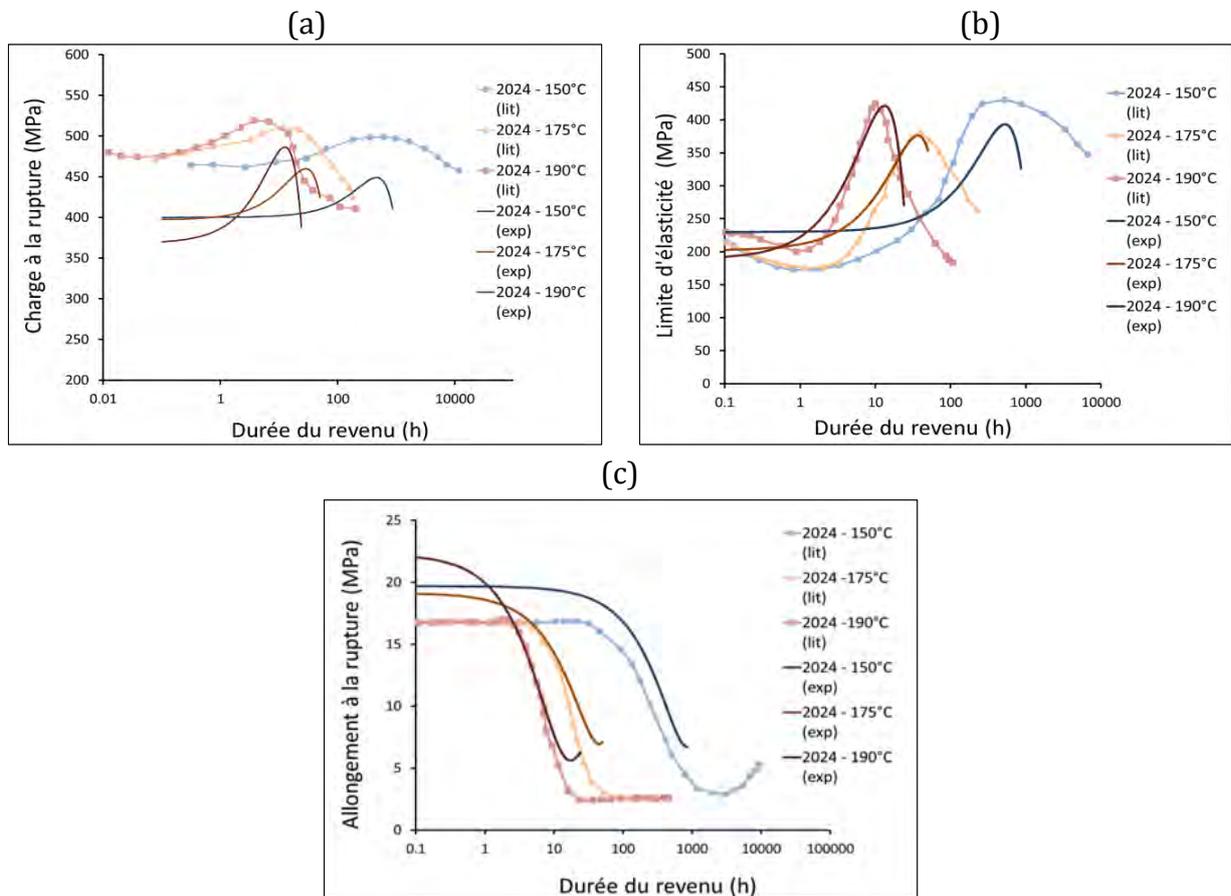


Figure III-30 : Propriétés mécaniques (R_m , R_e , A %) en fonction de la durée de revenu à 150, 175 et 190 °C (comparaison avec les données de la littérature).

Les valeurs de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité ont la même évolution : elles augmentent jusqu'à une valeur maximale identifiée avec le pic de dureté, puis diminuent avec le temps du revenu. La tendance est la même pour les valeurs de la littérature, mais les valeurs obtenues sont un peu plus faibles. Pour la limite d'élasticité mesurée expérimentale à 175 °C et

190 °C on constate une bonne concordance avec les valeurs relatées dans la littérature. L'allongement à la rupture diminue avec le temps de traitement et les valeurs mesurées sont comparables avec celles de la littérature.

Les faciès de rupture ont été observés au microscope électronique à balayage (Figure III-31). L'alliage 2024-T351 se caractérise par une rupture ductile, qui se traduit par la présence de cupules. Les cupules se forment autour des particules intermétalliques grossières avec une dimension de quelques micromètres jusqu'à quelques dizaines de micromètres.

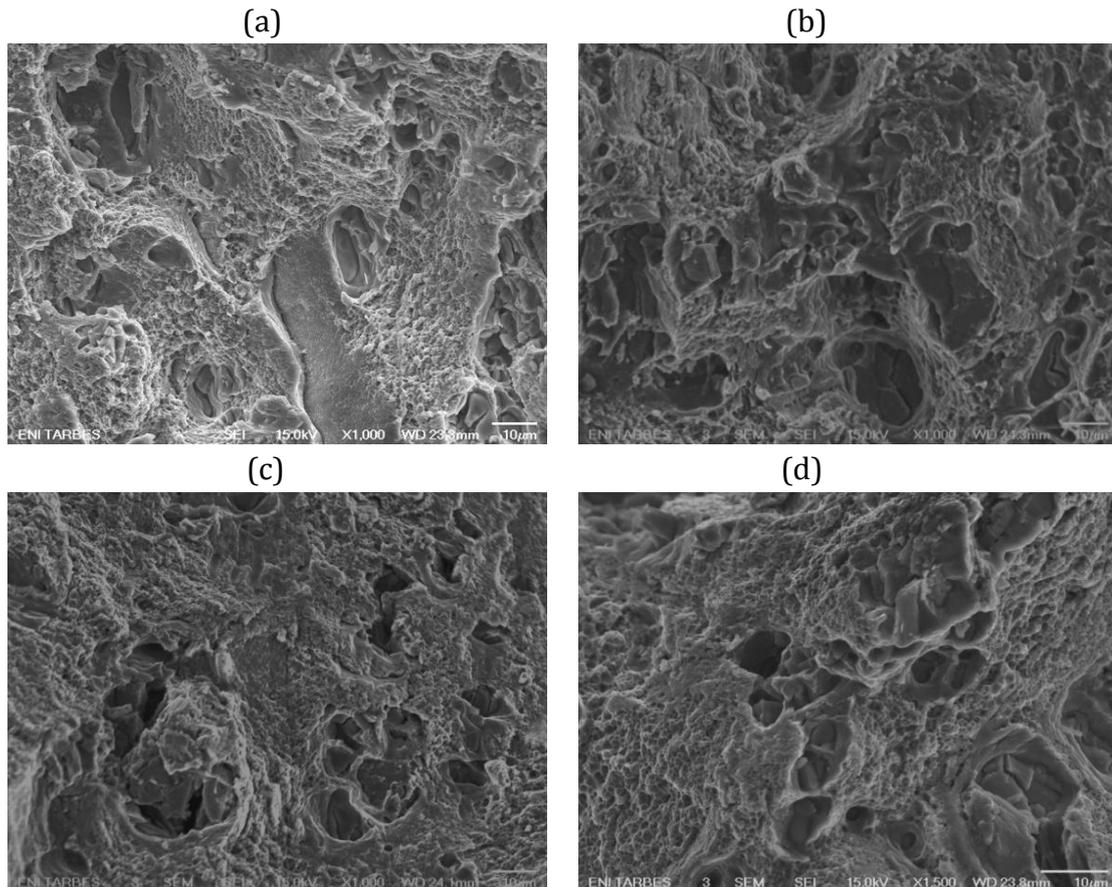


Figure III-31 : Faciès de rupture ductile pour des éprouvettes après traction de l'alliage 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d).

Pour les états revenus au pic et sur-revenus la rupture est en général ductile, à la fois transgranulaire et intergranulaire. La rupture ductile transgranulaire se caractérise par les cavités d'une taille micrométrique qui se forment sur les particules intermétalliques. Les cupules des états revenus sont semblables avec celles de l'état T351, mais elles peuvent se développer autour des particules intermétalliques grossières. La rupture ductile intergranulaire se caractérise par la propagation de fissures le long des joints grains. Elle est favorisée par la coalescence des particules intermétalliques après un traitement de revenu. Le traitement de revenu induit en fait ce type de rupture. Ainsi, après un traitement de revenu au pic les précipités durcissants ont des tailles plus importantes et peuvent fragiliser les joints de grains et faciliter la propagation de fissures [Kir71]. D'autre part, la zone périphérique d'un joint de grain est ductile de par l'absence de précipités durcissants. Ainsi, Ludka et Laughlin dans leur travail suggère une

différence importante entre la limite d'écoulement de la matrice et celle de la zone autour de joints de grains. Ces joints de grains sont rapidement fragilisés suite à localisation de la déformation et au développement des cavités au niveau des précipités intermétalliques [Lud82].

III.3 PROPRIETES MECANIQUES A L'ECHELLE LOCALE

III.3.1 ESSAIS DE TRACTION A L'ECHELLE LOCALE

Afin de pouvoir caractériser et corréler les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique avec celles à l'échelle locale nous avons réalisées des essais de traction sur des micro-éprouvettes prélevées dans le plan TL/TC, dans la direction de laminage L, pour les états T351 et sur-revenu (T7-150, T7-175 et T7-190). La géométrie des éprouvettes est présentée dans le Chapitre II.

Dans la Figure III-32 sont représentées les courbes contrainte-déformation obtenues par essais de microtraction. Par rapport avec l'état T351, les propriétés mécaniques diminuent après un traitement thermique de sur-revenu, après la stabilisation de la dureté. Les valeurs des propriétés mécaniques sont présentées dans le Tableau III-9.

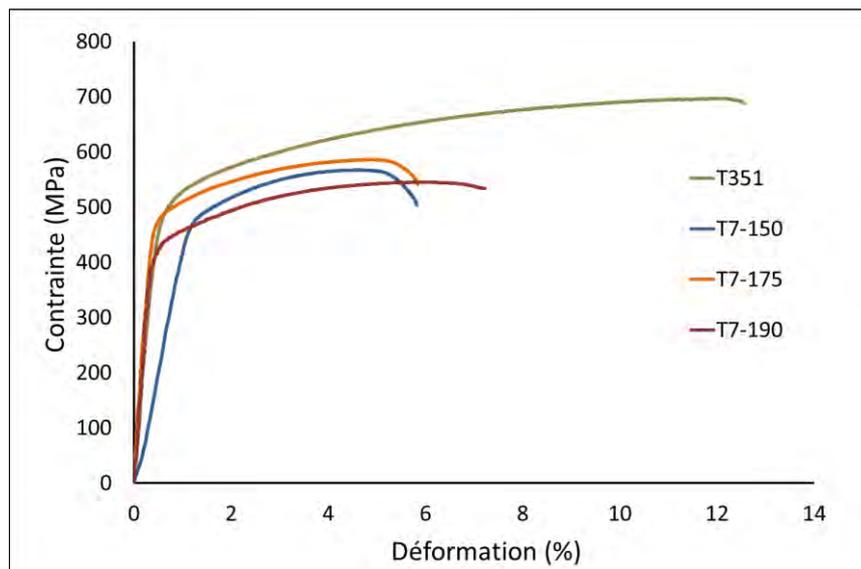


Figure III-32 : Courbes contrainte-déformation pour l'état T351 et T7 pour les températures de 150, 175, 190 °C (36 j, 50 h et 24 h respectivement).

Tableau III-9 : Propriétés mécaniques pour les états métallurgiques T351 et T7 aux trois températures de revenu (36 j, 50 h et 24 h respectivement), déterminées par essai de microtraction.

| Etat métallurgique | Rm (MPa) | Re (MPa) | A (%) |
|--------------------|-----------|------------|------------|
| T351 | 687 ± 8,5 | 463 ± 7,5 | 12,1 ± 0,1 |
| T7-150 | 559 ± 9 | 452 ± 22,5 | 6,0 ± 0,3 |
| T7-175 | 595 ± 10 | 455 ± 10 | 6,45 ± 0,5 |
| T7-190 | 529 ± 15 | 418 ± 13 | 6,9 ± 0,1 |

Les valeurs obtenues à l'échelle locale (microscopique) pour la résistance mécanique et la limite élastique sont supérieures à celles obtenues par des essais macroscopiques, respectivement d'environ 200 MPa et 100 MPa. La section utile des éprouvettes de traction à l'échelle macroscopique (8 mm²) représente 20 grains dans la direction TL, alors qu'elle ne représente que 10 grains dans la même direction des éprouvettes de microtraction (3 mm²). En ce qui concerne l'allongement à la rupture, on ne remarque pas de différences notables entre les deux échelles.

Les fractographies MEB, présentées dans la Figure III-33, ne mettent pas logiquement en évidence de changements dans le mode de rupture en comparaison avec l'échelle macroscopique. Il s'agit d'une rupture ductile, par développement de cupules autour des particules intermétalliques grossières.

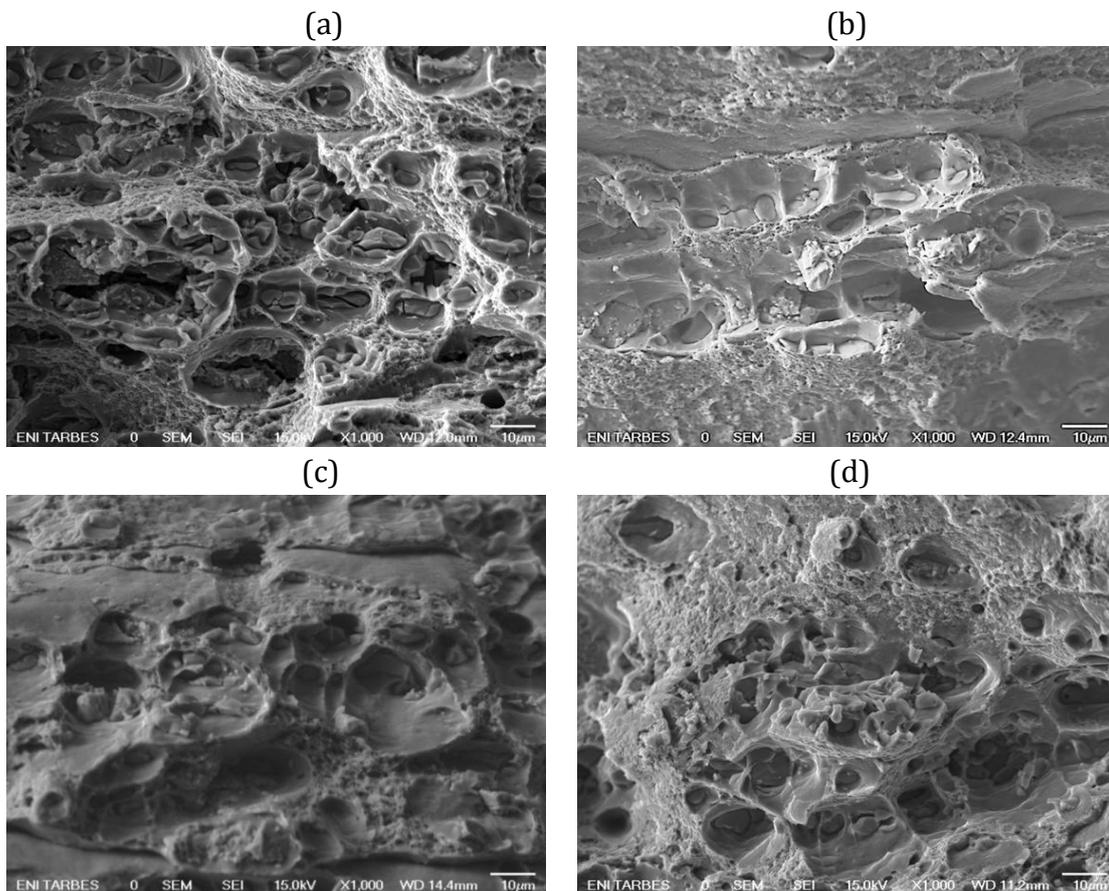


Figure III-33 : Faciès de rupture pour des micro-éprouvettes de l'alliage 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d)

III.3.2 NANOINDENTATION

Les propriétés mécaniques (module d'Young et dureté) au niveau local d'un alliage d'aluminium 2024, pour différents états métallurgiques, ont été déterminées par essai de nanoindentation en mode dynamique CSM. D'une part, on a trouvé les propriétés mécaniques spécifiques de la matrice et, d'autre part les propriétés mécaniques spécifiques des particules intermétalliques grossières.

III.3.2.1 MATRICE D'ALUMINIUM

La dureté et le module d'Young de la matrice dans les états métallurgiques T351, T7 (36 j à 150 °C, 50 h à 175 °C et 24 h à 190 °C) ont été évalués par nanoindentation. Un exemple de cartographie à partir de laquelle les essais ont été effectués est présenté à la Figure III-34. Cette cartographie de 20 indents (quatre par cinq avec un pas de 15 µm) a été réalisée sur chaque type d'échantillon. La profondeur maximale atteinte dans le cas de la matrice est de 2000 nm.

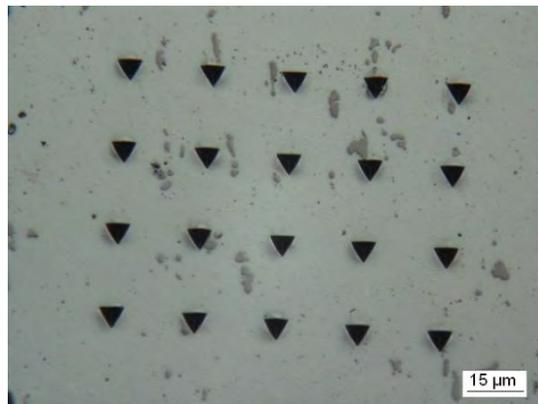


Figure III-34 : Exemple de cartographie de nanoindentation de la matrice de l'alliage 2024 sur-revenu.

Le module d'Young et la dureté ont été calculés à partir des courbes chargement – déchargement (charge – déplacement) présentées à la Figure III-35. On observe que les courbes de chargement-déchargement varient peu avec l'état métallurgique.

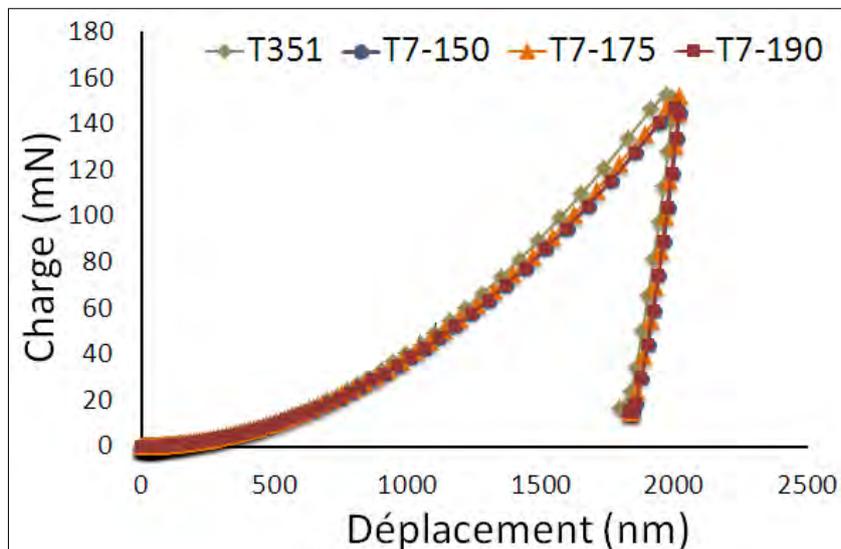


Figure III-35 : Courbes de chargement-déchargement pour la matrice en fonction des traitements thermiques.

Il est observé que la température de sur-revenu a peu d'influence sur le comportement mécanique au cours de l'indentation. Les trois états sur-revenus T7 à 150, 175 et 190 °C, sont d'un point de vue de la dureté, comparables à ce qui était mesuré à l'échelle macroscopique. De la même manière, le rapport travail plastique/travail élastique, calculé à partir de courbes chargement – déchargement, varie peu avec la température de sur-revenu.

Les valeurs de module d'Young et de dureté de la matrice sont proches, respectivement de 85 GPa et 1,7 GPa. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau III-10. Il est aussi possible d'observer sur les courbes chargement-déchargement que le retour élastique est identique, quel que soit le traitement thermique appliqué.

Tableau III-10 : Module d'Young et dureté de la matrice en fonction du traitement thermique.

| Etat métallurgique | Module d'Young (GPa) | Dureté (GPa) | Wp/We |
|--------------------|----------------------|--------------|-------|
| T351 | 84,5 ± 0,8 | 1,9 ± 0,1 | 3,7 |
| T7-150 | 85,3 ± 1,3 | 1,7 ± 0,1 | 3,9 |
| T7-175 | 85,6 ± 0,1 | 1,7 ± 0,1 | 3,9 |
| T7-190 | 85,0 ± 0,7 | 1,7 ± 0,1 | 3,9 |

Comme l'illustre la Figure III-36, représentant le module d'Young (a) et la dureté (b) en fonction de la profondeur indentée, les valeurs de module d'Young sont légèrement dispersées (de l'ordre du gigapascal) en ce qui concerne les états T7-150 et T7-190. En revanche les valeurs de dureté ne sont pas dispersées (de l'ordre du dixième de gigapascal).

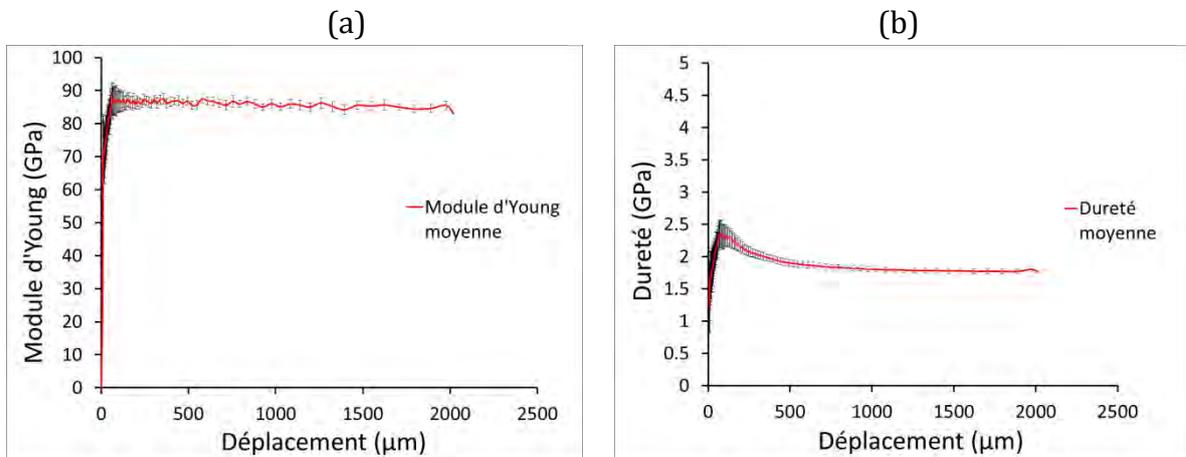


Figure III-36 : Evolution du module d'Young (a) et la dureté (b) en fonction de la profondeur d'indentation de la matrice pour l'état sur-revenu.

III.3.2.2 PRECIPITES INTERMETALLIQUES GROSSIERS

Dans le but de déterminer les propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières, S-Al₂CuMg et Al(Cu,Mn,Fe), des essais de nanoindentation ont été effectués sur 50 particules repérées par microscopie optique sur une surface de 4 mm². La profondeur maximale atteinte dans le cas des précipités était de 300 nm. Dans la Figure III-37 sont présentées les courbes chargement-déchargement pour une particule de phase S-Al₂CuMg, une particule de phase Al(Cu,Mn,Fe,Si) en comparaison avec la matrice, pour l'état T7-150. Les mêmes résultats sont obtenus pour les états T7-175 et T7-190.

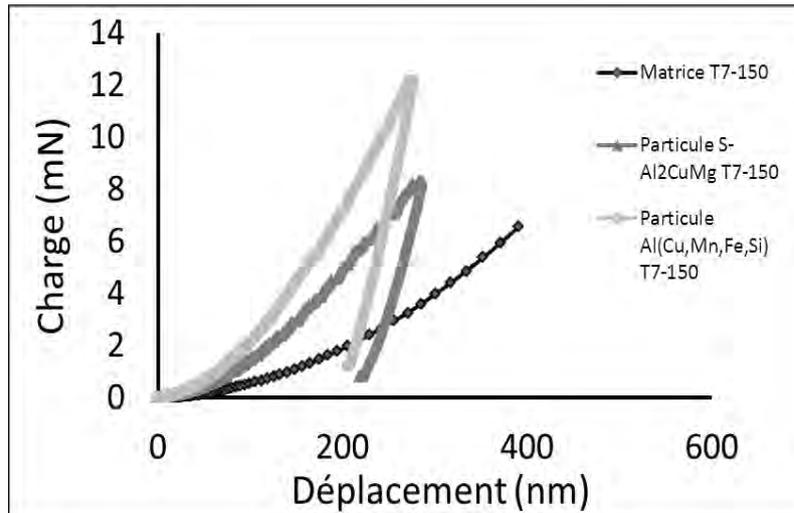


Figure III-37 : Evolution des courbes de chargement-déchargement pour la matrice T351, une particule S-Al₂CuMg et une particule Al(Cu,Mn,Fe,Si) à l'état T7-150.

Dans un premier temps, on observe la différence entre la profondeur maximale atteinte pour les particules intermétalliques grossières, environ 300 nm, et la profondeur atteinte pour la matrice, environ 2000 nm. On peut aussi constater que les valeurs des propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières sont plus élevées que les valeurs de celles de la matrice. La courbe chargement-déchargement des particules intermétalliques contrairement à celle de la matrice présente des discontinuités. Des fissures traduisant une plus grande rigidité et fragilité des particules ont été observées.

Une distribution des particules intermétalliques grossières en fonction de leur module d'Young et de leur dureté a été réalisée et représentée à la Figure III-38. Comme on peut observer les propriétés mécaniques ne sont pas homogènes.

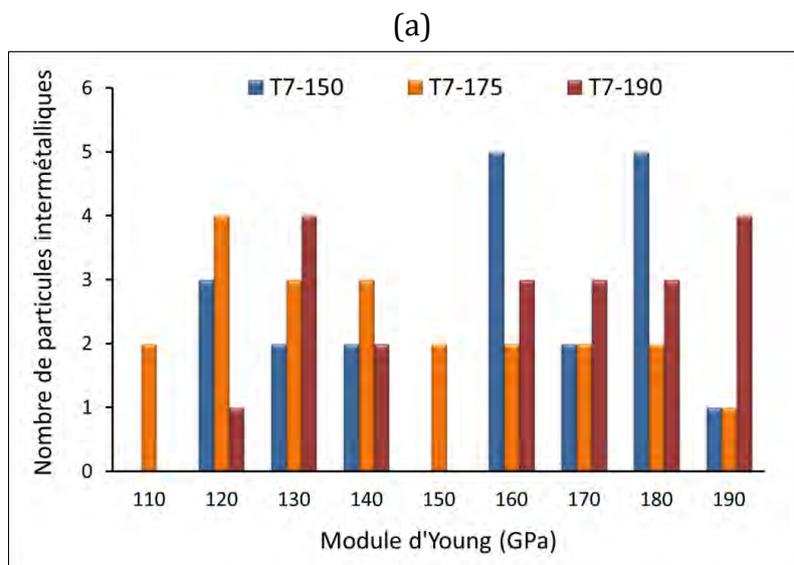


Figure III-38a : Distribution des particules intermétalliques grossières en fonction du module d'Young.

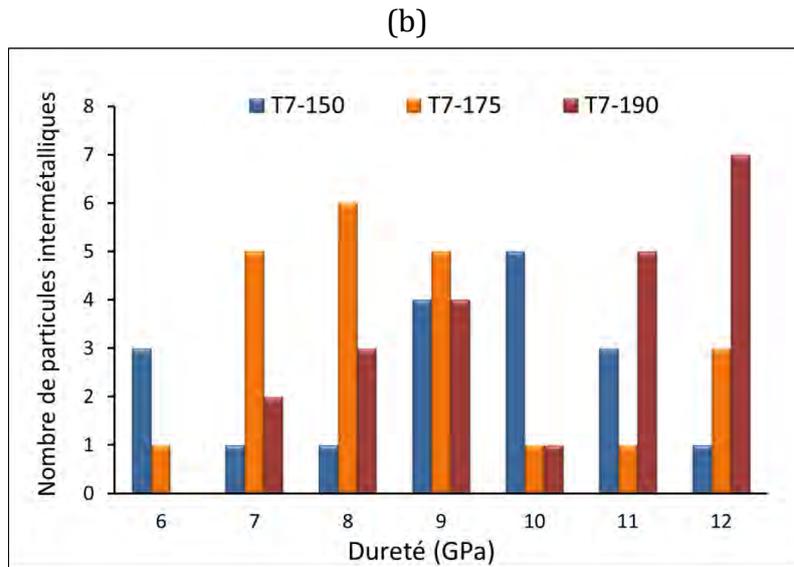


Figure III-38b : Distribution des particules intermétalliques grossières en fonction de la dureté (b).

Le module d'Young prend des valeurs comprises entre 110 et 190 GPa, avec un écart type variable, entre 5,5 et 17,4 quel que soit le type de particule analysée. La dureté prend des valeurs comprises entre 6 et 10 GPa avec un écart type compris entre 0,5 et 1,8. Les différences entre les valeurs de propriétés mécaniques, nous permettent de penser que ces différences peuvent être les causes de fissures et de ruptures mécaniques. Un exemple de particule indentée est représentée à la Figure III-39, représentant une micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés (a et c) et en mode électrons secondaires à plus fort grossissement (b et d).

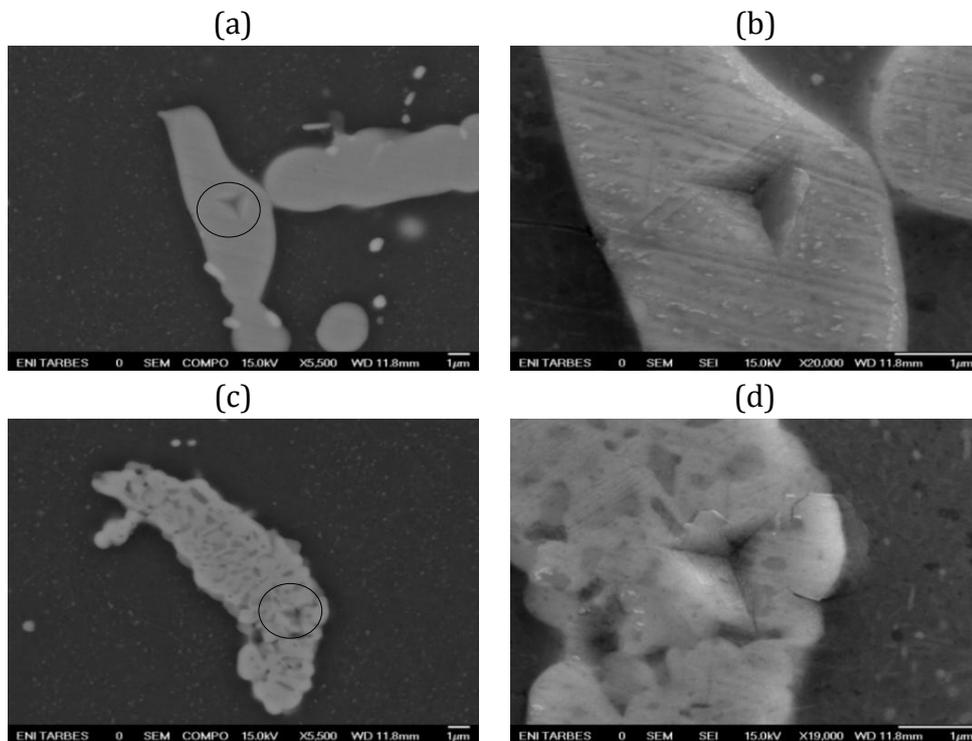


Figure III-39 : Observations MEB d'une particule de phase $S-Al_2CuMg$ (a et b) et de phase $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ (c et d).

Dans le but de déterminer s'il y a une valeur du module d'Young et de la dureté, spécifique pour les particules de phase S-Al₂CuMg et pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si), des analyses de composition chimique EDX ont été réalisées. Ainsi, la composition chimique de chaque particule indentée a été évaluée.

Suite aux analyses EDX, à chaque type de particule a été assignée une valeur représentative du module d'Young et de la dureté. Dans le Tableau III-11 sont présentés les résultats des propriétés mécaniques pour chaque état sur-revenu.

Tableau III-11 : Propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières en fonction du traitement thermique.

| Particules Intermétalliques Grossières | | | | |
|---|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| | Al₂CuMg | | Al(Cu,Mn,Fe,Si) | |
| | Module d'Young (GPa) | Dureté (GPa) | Module d'Young (GPa) | Dureté (GPa) |
| T7-150 | 131,1 ± 3,9 | 6,4 ± 0,5 | 173,7 ± 14,5 | 9,5 ± 1,1 |
| T7-175 | 132,7 ± 7,8 | 7,2 ± 0,8 | 174,7 ± 17,4 | 9,5 ± 1,8 |
| T7-190 | 139,9 ± 3,5 | 7,5 ± 0,6 | 179,3 ± 15,6 | 10,2 ± 1,3 |

Ainsi, les valeurs du module d'Young et de la dureté des particules de phase S sont plus faibles que celle des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si). Pour les particules de phase S, le module d'Young est de 130 GPa et la dureté de 7 GPa ; pour les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si), le module d'Young est de 175 GPa et la dureté de 9,5 GPa.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Ce chapitre concerne les résultats obtenus suite aux traitements de revenu au pic et sur-revenu, à différentes températures. Nous avons suivi deux objectifs : l'étude de la microstructure de la matrice et de la répartition des particules intermétalliques grossières et l'étude de l'influence du traitement de sur-revenu sur les propriétés mécaniques à différentes échelles.

La répartition des particules intermétalliques grossières a été caractérisée par la fraction surfacique et la densité surfacique. Une méthodologie robuste de calcul statistique de ces paramètres par analyse d'images, à partir de micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés a été mise au point.

Des résultats préliminaires ont montré que la fraction surfacique des précipités est plus faible à l'état sur-revenu qu'à l'état T351 et à l'état revenu au pic.

Un autre paramètre que nous avons suivi après le traitement thermique a été la taille des particules. La procédure appliquée aux particules de taille supérieure à 2 µm semble montrer que le traitement de sur-revenu révèle des particules intermétalliques plus grosses à l'état T7. En effet, 15 % ont une taille supérieure à 10 µm contre seuls quelques pourcents pour l'état T351.

Cet écart pourrait être dû à une distribution non équivalente de particules prises en compte dans la méthode.

Les précipités de faible dimension (à l'échelle nanométrique) repartis dans la matrice ont été observés par microscopie en transmission (MET) : précipités sous forme arrondie et sous forme de plaquette (parallélépipédique) riches en cuivre de type $Al_{11}Cu_5Mn_3$, et précipités riches en fer de type Al_7Cu_2Fe .

Les propriétés mécaniques, après traitement thermique, ont été évaluées, à différentes échelles, par essais de macrodureté Vickers, essais de traction et de nanoindentation.

Nous avons constaté que le traitement thermique de sur-revenu entraîne la diminution de la dureté Vickers et des propriétés mécaniques de résistance issues des essais de traction, telles la contrainte maximale en traction, la limite élastique et l'allongement à rupture.

Quelle que soit l'échelle, macroscopique ou microscopique, la résistance mécanique, la limite élastique et l'allongement à la rupture tendent à diminuer après le traitement thermique de sur-revenu. De plus, une perte d'allongement à rupture supérieure à 50% est constatée, par rapport à l'état T351.

A l'échelle nanométrique, les propriétés mécaniques de la matrice et des particules intermétalliques ont été évaluées par des essais de nanoindentation.

Ainsi, pour la matrice nous n'avons pas constaté une variation de la rigidité et de la dureté en fonction du traitement appliqué. Pour les particules intermétalliques grossières les essais de nanoindentation nous ont permis d'évaluer la rigidité et la dureté pour les deux types de particules. Dans un premier temps, nous avons constaté que les propriétés mécaniques des particules intermétalliques sont supérieures à celles de la matrice. Dans un second temps, nous avons observé que les particules de type $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ sont caractérisées par des propriétés mécaniques (rigidité et dureté) supérieures à celles des particules de phase S- Al_2CuMg .

En conclusion, les résultats présentés dans ce chapitre sont synthétisés pour chaque température de traitement de sur-revenu (150, 175 et 190 °C) dans les Tableaux III-12, III-13 et III-14.

Tableau III-12 : Synthèse des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques pour l'alliage 2024 T7-150.

| | | | |
|-------------------------------|---|--|--|
| | Microstructure | Particules intermétalliques grossières | Al ₂ CuMg Al(Cu,Mn,Fe,Si) |
| | | Précipités MET | Al ₁₁ Cu ₅ Mn ₃ , Al ₇ Cu ₂ Fe |
| | | Fraction surfacique | 1,5 ± 0,1 % |
| | | Densité surfacique | 377 ± 15 part/mm ² |
| | Propriétés mécanique à l'échelle macroscopique | Macrodureté | 136 ± 0,44 HV10 |
| | | Contrainte maximale en traction | 431 ± 0,5 MPa |
| | | Limite élastique | 365 ± 1,7 MPa |
| | | Allongement à rupture | 5,3 ± 0,4 % |
| | Propriétés mécanique à l'échelle locale | Contrainte maximale en traction | 559 ± 9 MPa |
| | | Limite élastique | 452 ± 22,5 MPa |
| | | Allongement à rupture | 6,0 ± 0,3 % |
| | | Rigidité de la matrice | 85,3 ± 1,3 % |
| | | Dureté de la matrice | 1,7 ± 0,1 % |
| Rigidité Al ₂ CuMg | | 131,1 ± 3,9 GPa | |
| Rigidité Al(Cu,Mn,Fe,Si) | | 173,7 ± 14,5 GPa | |
| Dureté Al ₂ CuMg | | 6,3 ± 0,5 GPa | |
| Dureté Al(Cu,Mn,Fe,Si) | 9,5 ± 1,1 GPa | | |

Tableau III-13 : Synthèse des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques pour l'alliage 2024 T7-175.

| | | | |
|-------------------------------|---|--|--|
| | Microstructure | Particules intermétalliques grossières | Al ₂ CuMg Al(Cu,Mn,Fe,Si) |
| | | Précipités MET | Al ₁₁ Cu ₅ Mn ₃ , Al ₇ Cu ₂ Fe |
| | | Fraction surfacique | 1,5 ± 0,1 % |
| | | Densité surfacique | 675 ± 50 part/mm ² |
| | Propriétés mécanique à l'échelle macroscopique | Macroducté | 138 ± 0,44 HV10 |
| | | Contrainte maximale en traction | 436 ± 0.5MPa |
| | | Limite élastique | 367 ± 1,2 MPa |
| | | Allongement à rupture | 6,4 ± 0,5 % |
| | Propriétés mécanique à l'échelle locale | Contrainte maximale en traction | 595 ± 10 MPa |
| | | Limite élastique | 455 ±10 MPa |
| | | Allongement à rupture | 6,45 ± 0,5 % |
| | | Rigidité de la matrice | 85,6 ± 0,1 GPa |
| | | Dureté de la matrice | 1,7 ± 0,1 GPa |
| Rigidité Al ₂ CuMg | | 132,7 ± 7,2 GPa | |
| Rigidité Al(Cu,Mn,Fe,Si) | | 174,7 ± 17,4 GPa | |
| Dureté Al ₂ CuMg | | 7,2 ± 0,8 GPa | |
| Dureté Al(Cu,Mn,Fe,Si) | 9,5 ± 1,8 GPa | | |

Tableau III-14 : Synthèse des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques pour l'alliage 2024 T7-190.

| | | | |
|-------------------------------|---|--|--|
| | Microstructure | Particules intermétalliques grossières | Al ₂ CuMg Al(Cu,Mn,Fe,Si) |
| | | Précipités MET | Al ₁₁ Cu ₅ Mn ₃ , Al ₇ Cu ₂ Fe |
| | | Fraction surfacique | 1,1 ± 0,1 % |
| | | Densité surfacique | 577 ± 36 part/mm ² |
| | Propriétés mécanique à l'échelle macroscopique | Macroducté | 132 ± 0,32 HV10 |
| | | Contrainte maximale en traction | 412 ± 2 MPa |
| | | Limite élastique | 343 ± 3.5 MPa |
| | | Allongement à rupture | 6,7 ± 0,1 % |
| | Propriétés mécanique à l'échelle locale | Contrainte maximale en traction | 529 ± 15MPa |
| | | Limite élastique | 418 ± 13 MPa |
| | | Allongement à rupture | 6,9 ± 0,1 % |
| | | Rigidité de la matrice | 85,0 ± 0,7 GPa |
| | | Dureté de la matrice | 1,7 ± 0,1 GPa |
| Rigidité Al ₂ CuMg | | 139,9 ± 3,5 GPa | |
| Rigidité Al(Cu,Mn,Fe,Si) | | 179,3 ± 15,6 GPa | |
| Dureté Al ₂ CuMg | | 7,5 ± 0,8 GPa | |
| Dureté Al(Cu,Mn,Fe,Si) | 10,2 ± 1,3 GPa | | |

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA CORROSION, A DIFFERENTES ECHELLES, DE L’ALLIAGE 2024 EN FONCTION DU REVENU

La présence de particules intermétalliques grossières a une forte influence sur le comportement de l’alliage 2024 vis-à-vis de la résistance à la corrosion dans un milieu corrosif. Deux milieux corrosifs ont été choisis pour réaliser les essais d’immersion : une solution de NaCl, 1M et une solution de Na₂SO₄ 0.1 M + NaCl 0.001 M. L’association des ions sulfates et chlorures permet de localiser les phénomènes de corrosion au niveau des particules intermétalliques grossières. Les ions sulfates sont agressifs vis-à-vis du cuivre et donc avec les particules intermétalliques. Par ailleurs, les ions sulfates ne sont pas agressifs vis-à-vis de la matrice d’aluminium ; ils présentent même un effet inhibiteur de la corrosion vis-à-vis de l’aluminium [Bla97]. Ainsi les phénomènes de piqûration au niveau de la matrice sont évités. Notre étude comprend deux parties :

- une première partie consacrée à l’étude du comportement de l’alliage 2024 en fonction du temps de traitement thermique par des essais électrochimiques et des mesures AFM/KFM.
- une deuxième partie relative à l’étude du comportement mécanique après corrosion de l’alliage 2024 et de l’abattement des propriétés de résistance.

IV.1 COMPORTEMENT GLOBAL EN CORROSION DE L’ALLIAGE 2024 EN FONCTION DU REVENU

IV.1.1 SUIVI DU POTENTIEL LIBRE

L’évolution du potentiel libre (OCP), mesuré en mV/ECS pendant l’immersion dans un milieu corrosif aéré a été suivie pour une durée totale de 24 h. La surface de travail pour tous les échantillons, a été polie jusqu’à 1µm et rincée dans l’éthanol à ultrason. Pour éviter la corrosion cavernueuse pendant les essais électrochimiques, l’interface échantillon/résine a été protégée par l’application d’une couche de vernis. Toutes les mesures du potentiel libre ont été réalisées dans les mêmes conditions (immersion dans un milieu corrosif à 20 °C et un pH environ égal à 6-6,5) pour obtenir des résultats reproductibles.

Nous avons suivi l’évolution du potentiel libre des différents états métallurgiques dans deux types de milieu corrosif : un milieu chloruré (NaCl, 1M) et un milieu qui contient des ions sulfates et chlorures (Na₂SO₄, 0.1M + NaCl, 0.001M). Les premiers essais ont été réalisés sur un alliage de l’aluminium 2024 T351.

Dans la Figure IV-1 est représentée l’évolution du potentiel libre durant 24 h dans NaCl 1M et respectivement Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M. L’évolution du potentiel libre (OCP) pendant l’immersion dans une solution NaCl 1M est caractérisée par une augmentation initiale de -900 mV à -700 mV et après plusieurs fluctuations, il se stabilise autour de la valeur de -650 mV, qui est atteinte après approximativement 10 h d’immersion.

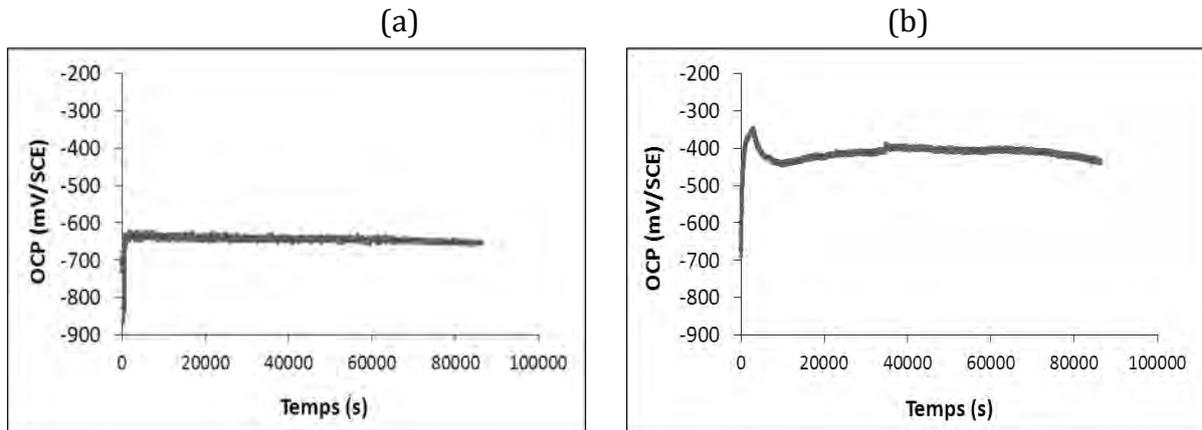


Figure IV-1 : Suivi du potentiel libre dans NaCl 1M (a) et Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b) de l’alliage 2024 T351.

Pour le milieu Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M, on constate dans les premières minutes d’immersion une augmentation du potentiel libre de -700 mV à -350 mV. Après environ 10 h d’immersion l’OCP se stabilise autour de -440 mV. Les valeurs du potentiel libre déterminées dans les deux milieux corrosifs indiquent une sensibilité plus accentuée de l’alliage 2024-T351 dans milieu chloruré de type NaCl 1M. Ensuite, notre étude s’est portée sur l’évolution du potentiel libre de l’alliage 2024 soumis à un traitement thermique de revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7). L’évolution du potentiel libre pendant 24 h de l’alliage 2024 dans l’état T6 et T7 est présentée dans la Figure IV-2.

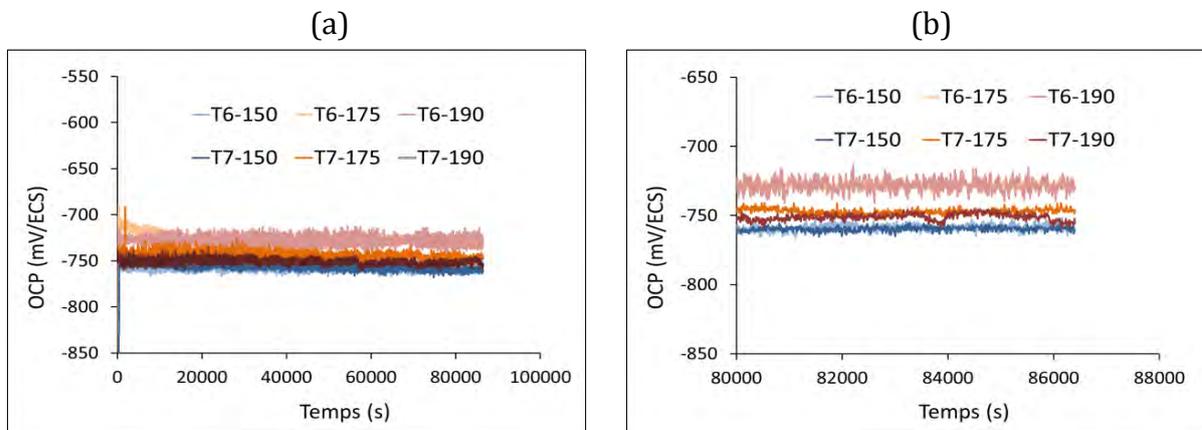


Figure IV-2 : Suivi du potentiel libre dans NaCl 1M de l’alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

Pour le milieu chloruré, NaCl 1M, la variation du potentiel libre pour l’alliage 2024 soumis à un traitement thermique de revenu, au pic de revenu et après le pic de revenu, ne dépasse pas 30 mV autour de -740 mV. Les courbes d’évolution du potentiel libre en fonction du temps sont similaires, quel que soit le traitement thermique appliqué. On peut constater que le potentiel libre de l’alliage ne semble pas être influencé par les conditions du traitement thermique (durée et température du traitement). La variation du potentiel libre de l’alliage à l’état revenu au pic par rapport à l’état revenu après le pic de dureté est de 30 mV, donc une variation qui n’est pas significative.

La Figure IV-3 présente l’évolution du potentiel libre pendant 24 h de l’alliage 2024, dans les états T6 et T7, dans une solution de Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M.

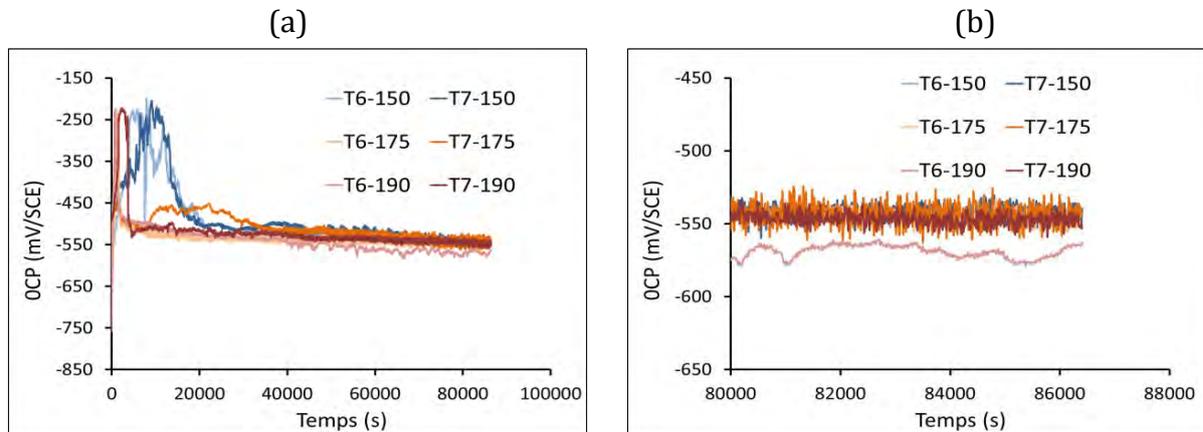


Figure IV-3 : Suivi du potentiel libre dans Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M de l’alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

On peut constater une évolution du potentiel libre différente par rapport au milieu chloruré. Dans une première phase sur un certain nombre d’heures le potentiel varie de manière importante. Ainsi, dans les premières 5-6 heures d’acquisitions, le potentiel présente des fluctuations importantes, d’environ 200-300 mV, autour de -400 mV.

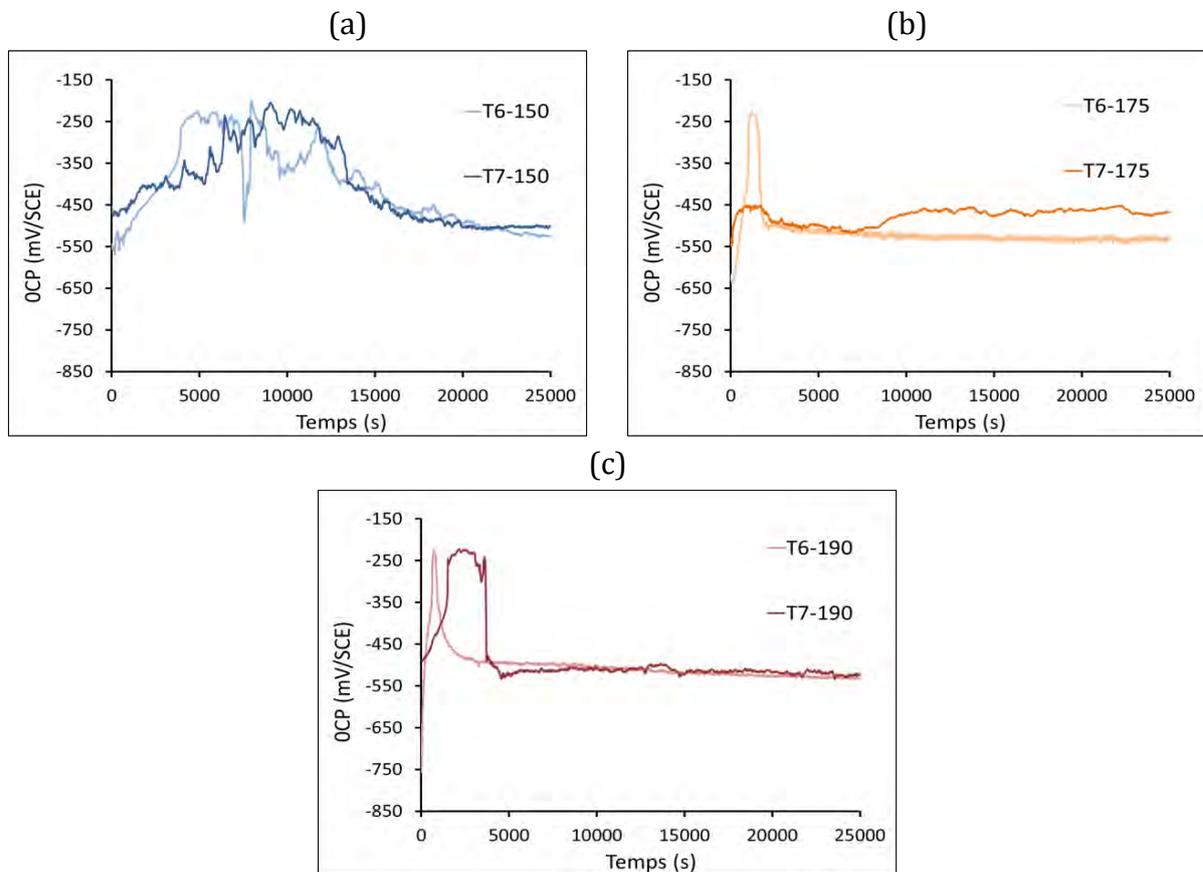


Figure IV-4 : Suivi du potentiel libre dans Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M de l’alliage 2024 T6 et T7 à 150 °C (a), à 175 °C (b) et 190 °C (c) dans les premières heures.

Ces variations apparaissent pour tous les traitements thermiques, mais d’une manière accentuée pour les traitements à 150 °C. Ces fortes fluctuations (Figure IV-4) peuvent être reliées aux phénomènes de piqûration qui se produiraient sur les phases riches en cuivre, étant connu que les ions sulfates provoquent la corrosion par piqûres des particules intermétalliques, mais ils sont, au contraire inhibiteurs vis-à-vis de l’aluminium [Bla97, Idr05]. Après ces fortes fluctuations, la présence d’oscillations importantes est visible, due à la compétition entre le phénomène de dissolution et la passivation des piqûres [Kol61, Gar71, Roz81, Ber92]. Ensuite, une stabilisation du potentiel est constatée, au bout de 24 heures, on remarque une évolution différente du potentiel : les échantillons revenus au pic de dureté possèdent un potentiel libre moins négatif par rapport à celui de ceux revenus après le pic de dureté.

En effet, le traitement thermique influence l’évolution du potentiel libre et après 24 h on peut supposer que la variation du potentiel libre se manifeste par un comportement différent à la corrosion localisée, c’est-à-dire, l’état revenu au pic (T6) est plus sensible à la corrosion localisée. Dans le Tableau IV-1 sont présentées les valeurs du potentiel libre en fonction de milieu et de l’état métallurgique.

Tableau IV-1 : Valeurs du potentiel libre dans NaCl 1M et Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M de l’alliage 2024 revenu au pic et revenu après le pic.

| Etat métallurgique [Tableau II-3 et II-4] | OCP (mV/ECS)- NaCl 1M | OCP (mV/ECS)- Na ₂ SO ₄ 0.1M+ NaCl 0.001M |
|--|--------------------------|--|
| T6-150 | -760 | -546 |
| T7-150 | -755 | -539 |
| T6-175 | -731 | -551 |
| T7-175 | -760 | -469 |
| T6-190 | -730 | -569 |
| T7-190 | -756 | -553 |
| T351 | -651 | -431 |

La comparaison des valeurs présentées dans le tableau montre dans un premier temps que le comportement en corrosion dépend de milieu corrosif. Si dans un milieu concentré en ions chlorures (NaCl 1M) l’alliage est sensible à la corrosion localisée, quel que soit le traitement thermique appliqué, par contre dans un milieu "appauvri" en ions chlorures les valeurs montrent que le traitement thermique peut modifier les valeurs d’OCP et donc la sensibilité à la corrosion. Ainsi, pour le potentiel libre on retrouve une différence d’environ 100 mV, entre le traitement T6 et T7 réalisé à 175 °C.

La Figure IV-5 présente les micrographies de la surface après 24 h d’immersion, dans les deux milieux de corrosion, NaCl 1M respectivement Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M.

Il faut remarquer l'agressivité plus importante du milieu chloruré, qui détermine la piqûration de la matrice. Par contre, le milieu contenant des ions sulfates induit la dissolution uniquement des particules intermétallique, la matrice n'étant pas attaquée.

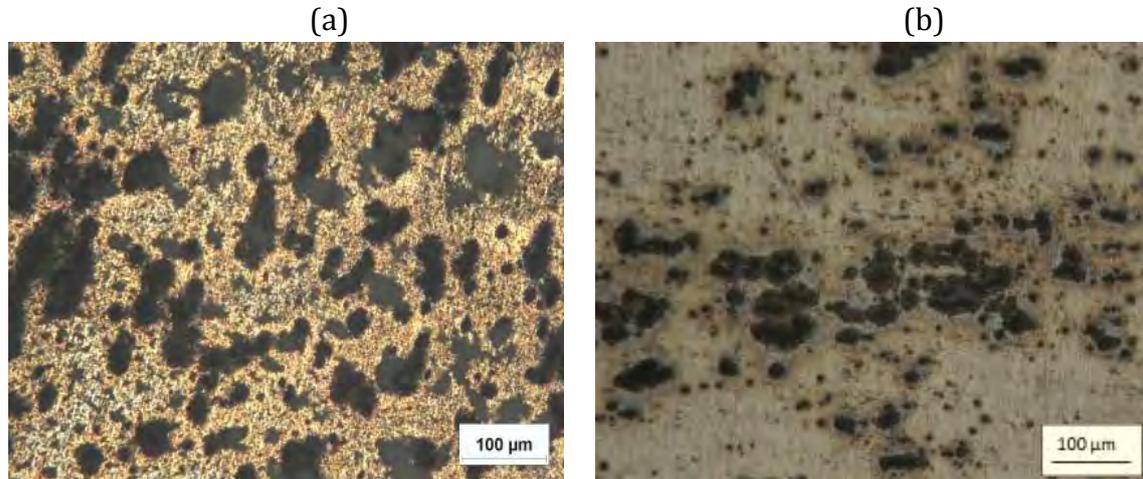


Figure IV-5 : Micrographies optiques de la surface de l'alliage 2024 obtenues après l'acquisition d'OCP pendant 24h dans une solution de NaCl 1M (a) et Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b).

Afin de compléter l'étude de l'influence des différents traitements thermiques sur le comportement global en corrosion de l'alliage 2024 des essais de polarisation potentiocinétiques ont été réalisés.

IV.1.2 COURBES DE POLARISATION POTENTIOCINETIQUES

Les courbes de polarisation ont été tracées du domaine cathodique vers le domaine anodique, quel que soit le milieu considéré, après une acquisition du potentiel libre durant 20 minutes dès l'immersion et à une vitesse de balayage de 500 mV/h.

Les courbes obtenues dans le milieu chloruré, NaCl 1M, présentées dans la Figure IV-6, montrent que le comportement électrochimique de l'alliage est similaire, quel que soit le type de traitement thermique appliqué. On constate une augmentation brutale de la densité de courant anodique, caractéristique des phénomènes de corrosion par piqûre. Nous avons utilisé pour notre étude une solution fortement concentrée en ions Cl⁻ ; en effet, on constate que le potentiel de piqûre (E_{pitt}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}) sont confondus et la densité de courant anodique augmente de manière significative. Cette augmentation se traduit par une forte agressivité du milieu vis-à-vis l'alliage 2024, quel que soit le traitement thermique appliqué. Le potentiel de corrosion de l'alliage revenu au pic et après le pic de dureté est situé autour de -700 mV/ECS.

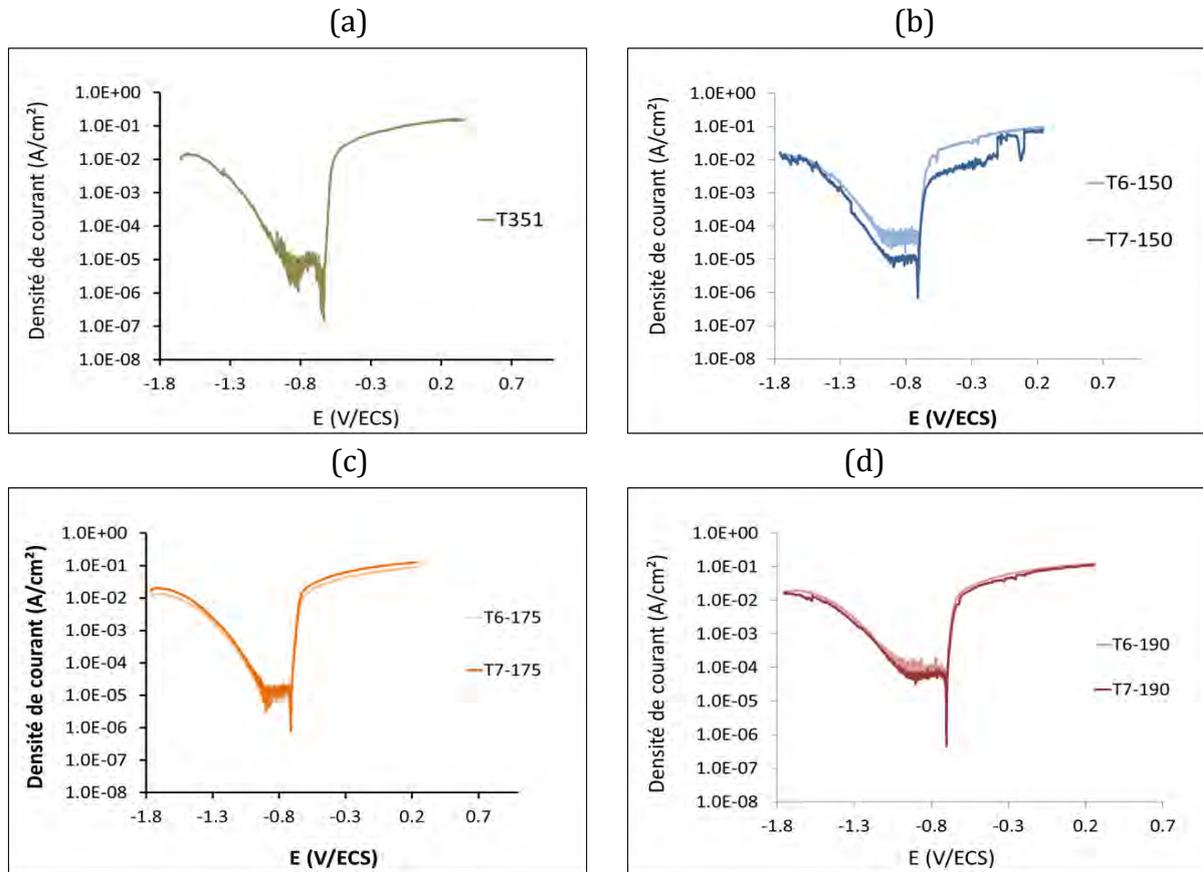


Figure IV-6 : Courbes de polarisation dans une solution de NaCl 1M de l'alliage 2024 T351 (a), T6 et T7 à 150 °C (b), 175 °C (c) et 190 °C (d).

La Figure IV-7 présente les courbes de polarisation pour le milieu contenant des ions sulfates et chlorures, Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M, dans les mêmes conditions que les essais antérieures.

Contrairement au milieu NaCl 1M, le potentiel de corrosion est déplacé vers les potentiels anodiques, les valeurs sont de l'ordre de -200 mV/ECS. On constate pour l'état T351, l'augmentation du courant anodique et l'absence du plateau de passivation. Pour les états traités, au potentiel de corrosion ne sont pas constatés des phénomènes de corrosion par piqûres. Le plateau anodique se caractérise par la présence d'un plateau de passivité d'environ 100 mV, qui indique que l'alliage est protégé par un film passif au potentiel de corrosion. On remarque dans le domaine anodique l'existence d'un pic anodique, pour certains états métallurgiques, notamment les états revenus au pic, T6-175 et T6-190. Il s'agit d'un pic de dissolution, caractéristique de la dissolution des particules intermétalliques. Nous avons constaté l'existence d'une influence du traitement thermique sur le potentiel de corrosion : ainsi le potentiel de corrosion de l'état revenu au pic (T6) est supérieur à celui de l'état revenu après le pic (T7). La variation ne dépasse pas 150 mV, mais cette variation se traduit par une sensibilité plus accentuée de l'état T6 à la corrosion localisée.

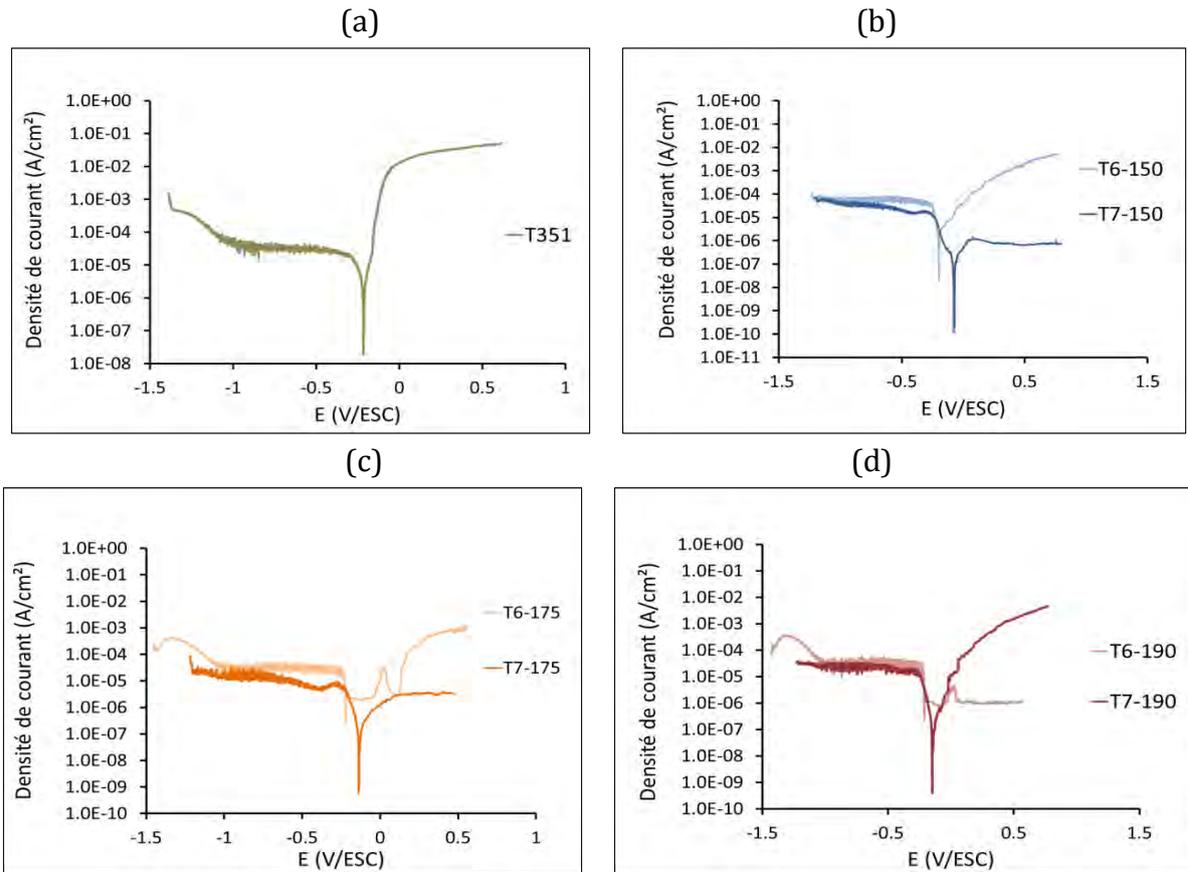


Figure IV-7 : Courbes de polarisation dans une solution de Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 T351, T6 et T7 à 150 °C (b), 175 °C (c) et 190 °C (d).

Dans le Tableau IV-2 sont récapitulées les valeurs de potentiel de corrosion en fonction du milieu de corrosion et de l'état métallurgique.

Tableau IV-2 : Valeurs du potentiel de corrosion dans NaCl 1M et Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M de l'alliage 2024 T6 et T7.

| Etat métallurgique | E_{corr} (mV/ECS) | |
|--------------------|----------------------------|---|
| | - NaCl 1M | - Na_2SO_4 0,1M + NaCl 0.001M |
| T6-150 | -706 | -197 |
| T7-150 | -710 | -78 |
| T6-175 | -721 | -222 |
| T7-175 | -711 | -137 |
| T6-190 | -704 | -212 |
| T7-190 | -702 | -148 |
| T351 | -615 | -215 |

Les résultats obtenus confirment la sensibilité à la corrosion par piqûres de notre alliage et sont en concordance avec les valeurs trouvées pour le potentiel libre.

Dans le milieu NaCl 1M, les valeurs de potentiel de corrosion et de potentiel de piqûre sont situées autour de la même valeur, ce qui montre l’agressivité importante du milieu concentré en ions chlorures. Les valeurs de potentiel de corrosion obtenues dans le milieu mixte, révèlent que les ions sulfates sont peu agressifs vis-à-vis de l’alliage 2024 et on constate que le traitement thermique décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Une différence de 100 mV est retrouvée entre les états métallurgiques T6 et T7. Les valeurs obtenues indiquent une sensibilité accentuée à la corrosion par piqûres de l’alliage traité par le traitement au revenu au pic (T6).

IV.1.2.1 POLARISATION CATHODIQUE

Les études ont montré que dans le domaine cathodique la réaction principale est la réduction de l’oxygène dans la solution [Nis79, Boi08]. Cette réaction intervient dans le phénomène de corrosion localisée de l’alliage 2024, quel que soit le milieu corrosif et induit un endommagement important au niveau des particules intermétalliques grossières. Les modifications de la surface après une polarisation dans le domaine cathodique et anodique ont été suivies. La surface et les particules intermétalliques de l’alliage 2024, ont été évaluées après une polarisation dans le domaine cathodique, de E_{corr} à $E_{\text{corr}} - 1$ V, par balayage du potentiel appliqué à la vitesse de 500 mV/h, après le maintien des échantillons au potentiel libre pendant 20 minutes. Les résultats pour les polarisations cathodiques sont similaires, quel que soit le milieu utilisé. Dans la Figure IV-8 sont présentées les courbes de polarisation dans le domaine cathodique dans une solution de NaCl 1M. Le plateau observé dans le domaine cathodique est attribué à la réaction de réduction de l’oxygène dissous dans la solution électrolytique. La valeur de la densité de courant cathodique associée au plateau cathodique est environ égale à 10^{-5} A/cm².

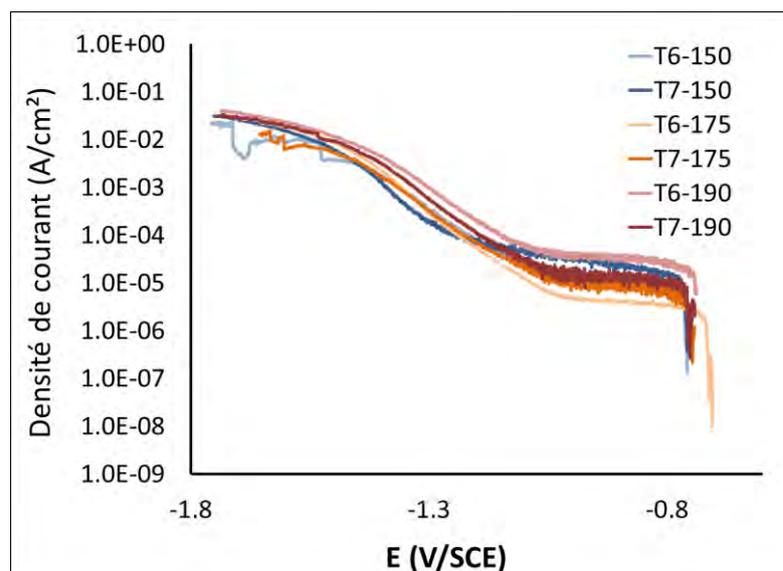
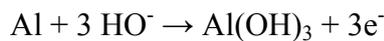
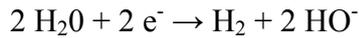


Figure IV-8 : Courbes de polarisation cathodique dans NaCl 1M de l’alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

Par une polarisation cathodique, l’alliage d’aluminium 2024 est soumis à une corrosion indirecte, dite « alcaline ». Ce type de corrosion a été mis en évidence sur un alliage d’aluminium pur commercial dans une solution de NaCl [Nis79]. Les auteurs montrent que le métal est dissous autour des impuretés cathodiques suite à une alcalinisation du milieu. Cette alcalinisation est le résultat de la réduction de l’eau. Ainsi, les ions OH^- induisent une augmentation du pH au niveau des particules intermétalliques cathodiques. Pour un pH supérieur à 9, le film passif existant à la surface de l’alliage est dissous, et en conséquence, l’aluminium va se dissoudre localement. Les réactions qui interviennent dans ce cas sont :



Le comportement de l’alliage 2024 dans le domaine cathodique est associé à une telle corrosion alcaline [Boi08]. La réaction principale existante dans le domaine cathodique est la réaction de réduction de l’oxygène. Mais, pour les potentiels négatifs proches de $-1\text{V}/\text{ECS}$, il ne faut pas exclure la réaction de réduction de l’eau, même si l’effet est faible. La réaction de réduction de l’eau provoque une forte alcalinité du milieu, et en conséquence une corrosion alcaline de l’aluminium et des précipités intermétalliques grossiers.

La Figure IV-9 présente les courbes de polarisation cathodique dans le milieu Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M. Dans ce milieu mixte, moins concentrée en ions chlorures, l’effet de la polarisation cathodique est moins important par rapport à celle dans le milieu concentré.

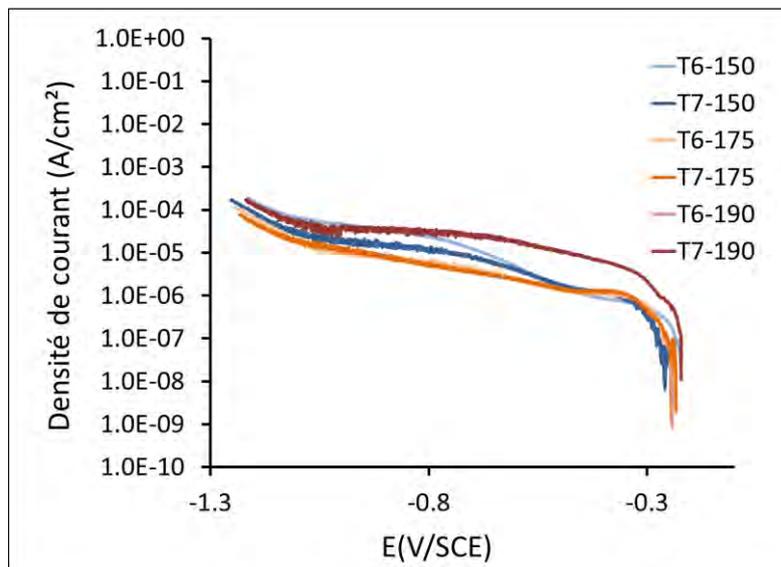


Figure IV-9 : Courbes de polarisation cathodique dans Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M de l’alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

Les micrographies optiques (Figure IV-10) révèlent les particules intermétalliques altérées par la polarisation cathodique dans une solution de NaCl 1M, quel que soit le milieu corrosif.

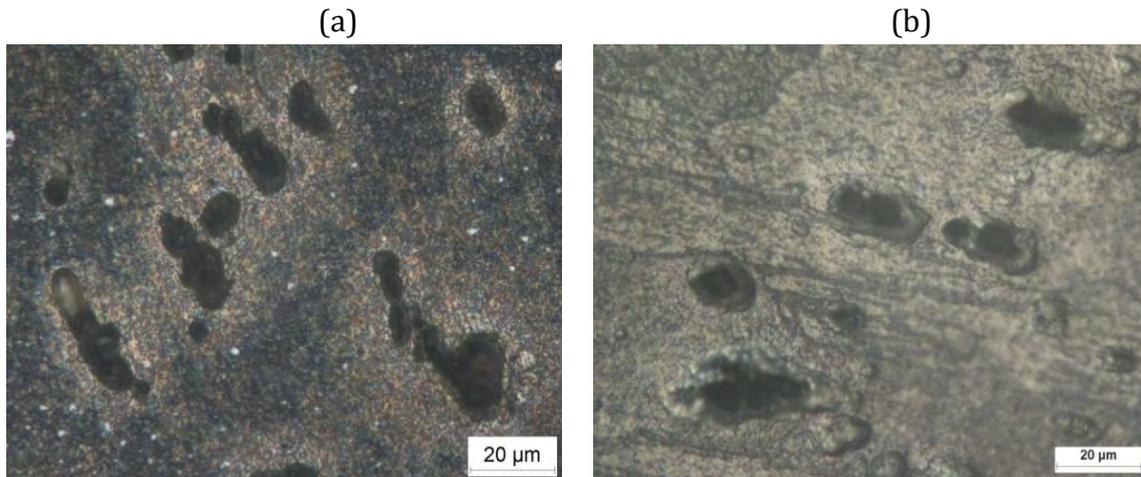


Figure IV-10 : Micrographies optiques de la surface de l’alliage 2024 sur-revenu obtenu après polarisation cathodique dans une solution de NaCl 1M (a) et Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M (b).

IV.1.2.2 POLARISATION ANODIQUE

Les Figures IV-11 et IV-12 présentent, la partie anodique des courbes de polarisation potentiocinétiques, obtenues dans un milieu de NaCl 1M et Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M, de E_{corr} à E_{corr} +1V, dans les mêmes conditions de vitesse de balayage mentionnées au paragraphe précédent (polarisation cathodique). On constate un comportement différent de l’alliage 2024 dans le domaine anodique en fonction du milieu.

Dans le milieu chloruré (Figure IV-11), NaCl 1M on remarque une augmentation brutale du courant anodique et l’absence du palier de passivité (10⁻⁶ A/cm²). Ces courbes de polarisation révèlent que l’alliage 2024 subit la corrosion par piqûres au potentiel de corrosion.

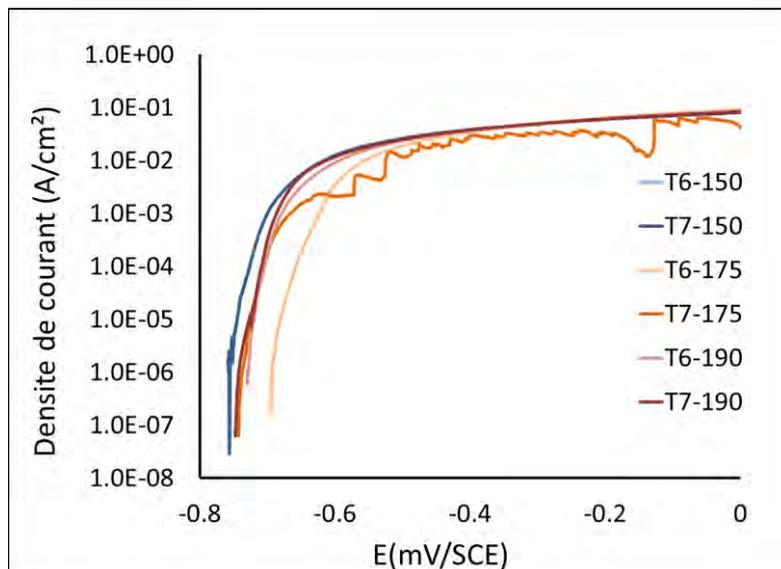


Figure IV-11 : Courbes de polarisation anodique dans NaCl 1M de l’alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

En ce qui concerne le milieu mixte, nous pouvons observer la présence d’une zone de passivation; cette évolution indique que l’alliage est protégé par un film passif au potentiel de corrosion.

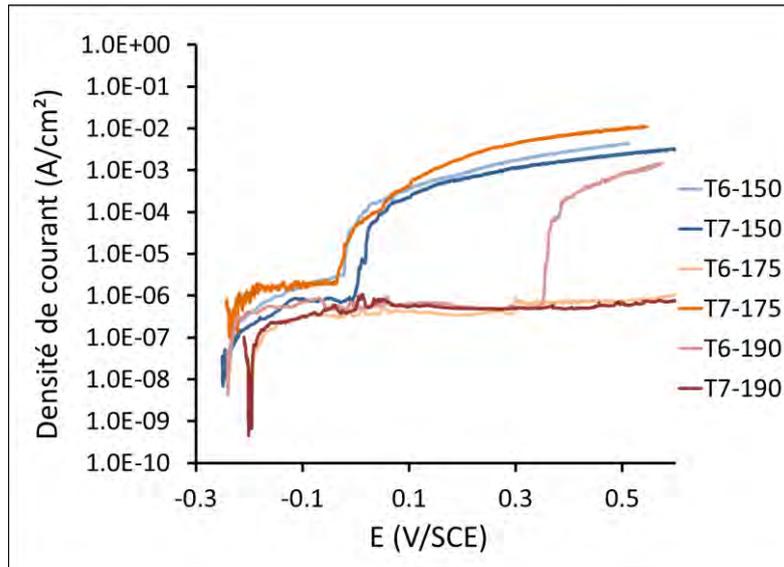


Figure IV-12 : Courbes de polarisation anodique dans Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M de l’alliage 2024 revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

La Figure IV-12 nous montre seulement le palier de passivation d’environ 150 mV pour les états revenus et 450 mV pour les états sur-revenus. On remarque le fait que, ce palier est d’autant plus important que la température de traitement augmente, est donc le temps de traitement est plus faible. Les observations métallographiques (Figure V-13) révèlent l’attaque des particules. Dans le milieu Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M on constate une forte attaque des particules intermétalliques de type Al_2CuMg . Quelques particules de type $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$ ne sont pas corrodées.

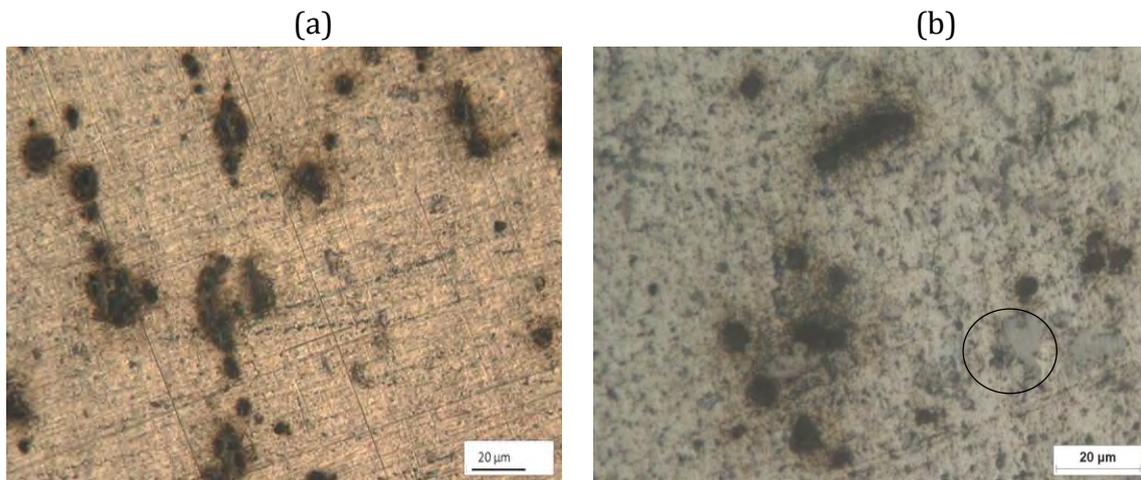


Figure IV-13 : Micrographies optiques de la surface de l’alliage 2024 sur-revenu obtenu après polarisation anodique dans une solution de NaCl 1M (a) et Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M (b).

IV.2 COMPORTEMENT EN CORROSION DE L’ALLIAGE 2024 EN FONCTION DU REVENU A L’ECHELLE LOCALE

Afin de comprendre le comportement en corrosion à l’échelle locale de l’alliage 2024, des techniques de microscopie à force atomique ont été mises au point. L’association de la microscopie à force atomique (AFM) avec la microscopie à sonde Kelvin (KFM) permet l’analyse simultanée de la topographie et du potentiel de surface. Cette combinaison nous a permis d’étudier la nature électrochimique des particules intermétalliques grossières, un élément important dans l’étude des phénomènes de corrosion localisée. Les observations AFM/KFM, ont été acquises à l’air libre, à la température ambiante, en utilisant une hauteur de lift de 50 nm et une fréquence de 0,7 Hz. Un aspect important pour les observations AFM/KFM est l’état de la surface; les échantillons ont été polis jusqu’à 0,25 μm dans le but d’avoir une rugosité la plus faible possible. La surface des échantillons a été préparée juste avant de faire les observations AFM/KFM dans le but d’avoir des résultats reproductibles. Notre travail s’est concentré sur l’étude des particules intermétalliques grossières, mais la matrice (solution solide α + les précipités durcissants) a été prise en compte. Comme nous avons présenté dans les chapitres antérieures, deux types de particules intermétalliques grossières sont spécifiques à l’alliage 2024 : les phases S - Al_2CuMg et les particules $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mg},\text{Fe},\text{Si})$. Ces particules, spécialement les phases S - Al_2CuMg , riches en cuivre, jouent un rôle très important sur le comportement en corrosion localisée de l’alliage 2024. Le comportement en corrosion localisée a été évalué par le paramètre taux de corrosion « τ ». De manière générale, le taux de corrosion peut être déterminé à partir de la hauteur, du volume et du nombre des particules corrodées. Nous avons choisi de définir le taux de corrosion à partir du nombre des particules corrodées. Le potentiel de surface et l’influence du traitement thermique de revenu ont été déterminés de manière statistique avant et après les essais de corrosion, pour chaque type de particules. Tout d’abord, une surface de 4 mm^2 a été délimitée par microrayage et par microscopie optique. Sur cette surface 100 particules de phase S- Al_2CuMg et 50 particules de type $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$ ont été repérées en vue des observations AFM/KFM. Chaque particule a été identifiée par les analyses EDX.

IV.2.1 POTENTIEL DE SURFACE KFM AVANT IMMERSION

Le potentiel de surface, déterminé à partir des observations AFM couplée en mode Kelvin, a été suivi avant des essais de corrosion. Nous avons considéré ce potentiel comme un potentiel de surface de référence ; en conséquence le potentiel de surface après corrosion sera comparé avec le potentiel déterminé avant corrosion.

La Figure IV-14 présente une image en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires (a) et les acquisitions de la topographie AFM (b) et du potentiel de surface en mode Kelvin (c) de la même zone de l’alliage 2024 poli. Les profils de topographie (d) et de cartographie du potentiel (e) des deux particules sont représentés. Sur les images en microscopie électronique à balayage obtenues en électrons secondaires, les particules intermétalliques apparaissent en contraste. Donc, on a repéré dans l’image MEB, cinq particules numérotées de 1 à 5. Par analyse EDX on a identifié les deux types de particules : les particules 1 et 4 sont des particules de type $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$ et les particules 2, 3, 5 sont de type Al_2CuMg . La même zone, a été observée au microscope à force atomique en mode Kelvin. Sur la topographie (Figure

IV-14b), les régions visibles en relief, sont associées aux particules intermétalliques. Elles peuvent être observées en raison de leur dureté plus importante et donc de leur plus faible taux de polissage, ainsi les particules apparaissent légèrement en relief par rapport à la matrice. Sur la cartographie de potentiel (Figure IV-14 c) les régions foncées sont caractéristiques des particules intermétalliques.

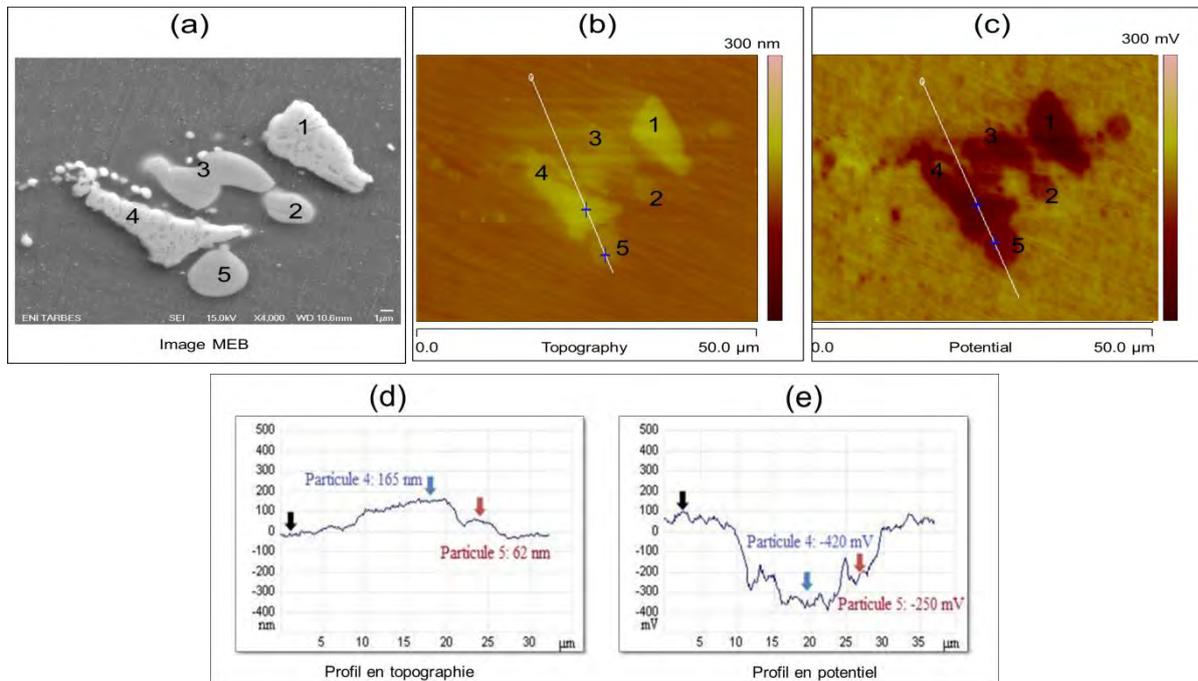


Figure IV-14 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli : image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et les profils associés en topographie (d) et en potentiel (e).

Toutes les particules présentent un potentiel Volta inférieur au potentiel de la matrice. Les images AFM/KFM présentées dans cette étude ne sont pas les images brutes, elles ont été traitées à l'aide du logiciel Nanoscop III Veeco. Le traitement d'image « flatten » permet de supprimer les artefacts d'image dus au déplacement vertical du scanner (Z) et tout ce qui peut avoir entraîné un décalage vertical entre les lignes de balayage. Il s'agit donc d'un aplatissage. En effet, l'aplatissage peut être effectué en appliquant un ajustement polynômial pour chaque ligne de balayage de l'ordre 0, 1, 2 et 3. Toutes les images ont été traitées en utilisant l'ordre 2. Il faut préciser que l'échelle des potentiels de surface obtenue par KFM ne correspond pas à celle des potentiels de corrosion des particules. Le sens est inversé : en effet, les particules ayant un contraste négatif correspondent aux phases plus nobles [Sch98^a]. Les particules apparaissent en contraste négatif par rapport à la matrice, donc elles sont plus nobles. Contrairement à la littérature [Buc95, Buc97], les particules de phase S–Al₂CuMg apparaissent en contraste négatif, donc plus nobles. Ce résultat contradictoire a été expliqué par la teneur en cuivre du film d'oxyde en surface de ces particules [Gui01, Leb02]. La technique AFM/KFM nous permet de localiser les particules intermétalliques et, dans une certaine mesure, d'identifier chaque type de particule. Avant les essais de corrosion, l'influence du traitement thermique de revenu sur le caractère électrochimique de l'alliage 2024 a été évaluée. Pour chaque traitement thermique, 20 observations AFM/KFM, représentaient environ 100 particules de phase S–Al₂CuMg et 50

particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) ont été analysées. Il faut noter que, les particules de phase S-Al₂CuMg représentent environ 60 % des particules grossières. Cette analyse nous a permis d'obtenir une valeur moyenne de hauteur des particules rapportée à la matrice. Il faut préciser que la valeur de hauteur d'une particule dépend du temps du polissage : un temps long de polissage correspond à une hauteur plus importante. Les valeurs moyennes et les écarts types associés pour chaque état revenu sont détaillés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Valeurs moyennes de la hauteur.

| Etat métallurgique | Valeur moyenne de la hauteur des particules S-Al ₂ CuMg (nm) | Valeur moyenne de hauteur des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (nm) |
|--------------------|---|---|
| T6-150 | 91 ± 18 | 198 ± 39 |
| T7-150 | 100 ± 18 | 210 ± 50 |
| T6-175 | 91 ± 23 | 205 ± 26 |
| T7-175 | 98 ± 37 | 162 ± 23 |
| T6-190 | 81 ± 15 | 188 ± 45 |
| T7-190 | 94 ± 27 | 197 ± 62 |
| T351 | 62 ± 15 | 190 ± 48 |

Pour l'état T351 on a trouvé une valeur moyenne de hauteur de 62 nm avec un écart type de 15 nm pour les particules de phase S-Al₂CuMg, valeur comparable au résultat de la littérature [Lac08^b]. Les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) présentent une valeur supérieure de 190 ± 48 nm. Après un traitement thermique de revenu au pic de dureté (T6) et après le pic (T7), les valeurs moyennes de hauteur augmentent avec des valeurs autour de 90 nm pour les particules de phase S-Al₂CuMg et 200 nm pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

Le potentiel de surface des particules intermétalliques a été calculé de manière statistique. Il est important de préciser que le potentiel de particules intermétalliques (ΔE) est défini comme la différence de potentiel entre les particules intermétalliques (Al(Cu,Mn,Fe,Si) ou Al₂CuMg), et celui de la matrice, $\Delta E = E_{IP} - E_{MAT}$. Un premier calcul statistique a été fait pour l'état T351. La Figure IV-15 présente la distribution du potentiel de surface des particules de phase S-Al₂CuMg (Figure IV-15a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (Figure IV-15b). Les acquisitions AFM/KFM ont été faites immédiatement après polissage, en évitant de cette manière la formation du film d'oxyde, qui peut faire évoluer les valeurs au cours du temps. Dans les deux cas les valeurs de potentiel de surface sont très dispersées; elles varient de -90 à -250 mV pour les phases S-Al₂CuMg et de -190 à -310 mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). La valeur moyenne du potentiel de surface pour les particules de phase S-Al₂CuMg est de -130 ± 14 mV et 236 ± 20 mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). Comme déjà décrit dans le Chapitre I, le traitement de revenu suppose une étape de mise en solution suivie d'une trempe fraîche. Après cette étape une solution solide homogène et les particules intermétalliques grossières sont obtenues.

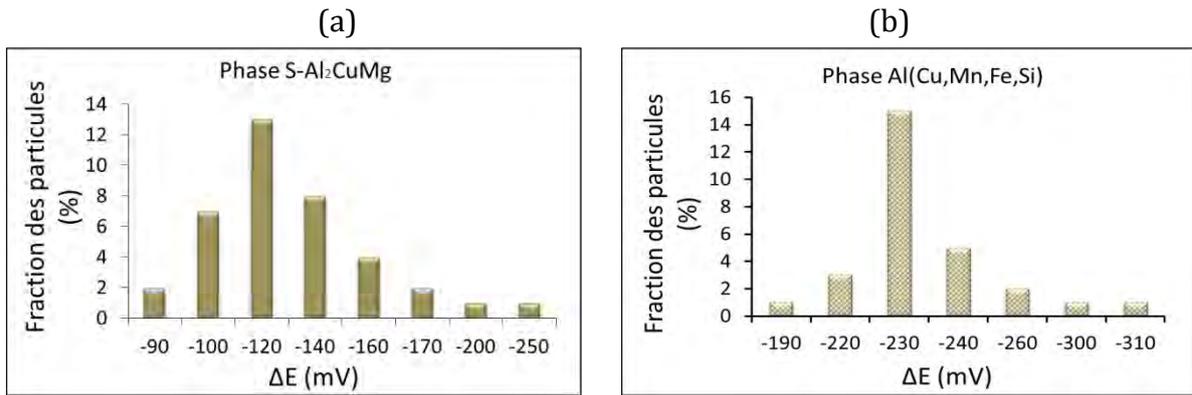


Figure IV-15 : Distribution du potentiel de surface, avant corrosion, des particules Al_2CuMg (a) et particules $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ (b) de l’alliage 2024 T351.

La Figure IV-16 présente l’observation AFM/KFM d’une zone de l’alliage 2024 trempé et les profils associés pour la topographie et cartographie de potentiel. En comparaison des observations pour l’état T351, sur la cartographie de potentiel (Figure IV-16b) autour des particules on remarque l’absence de petits précipités dans la matrice sur une distance de $3 \mu m$. Par contre, loin de particules intermétalliques grossières, à une distance de $12 \mu m$, dans la matrice on peut observer la présence de petits précipités, incomplètement dissous au cours de la mise en solution solide.

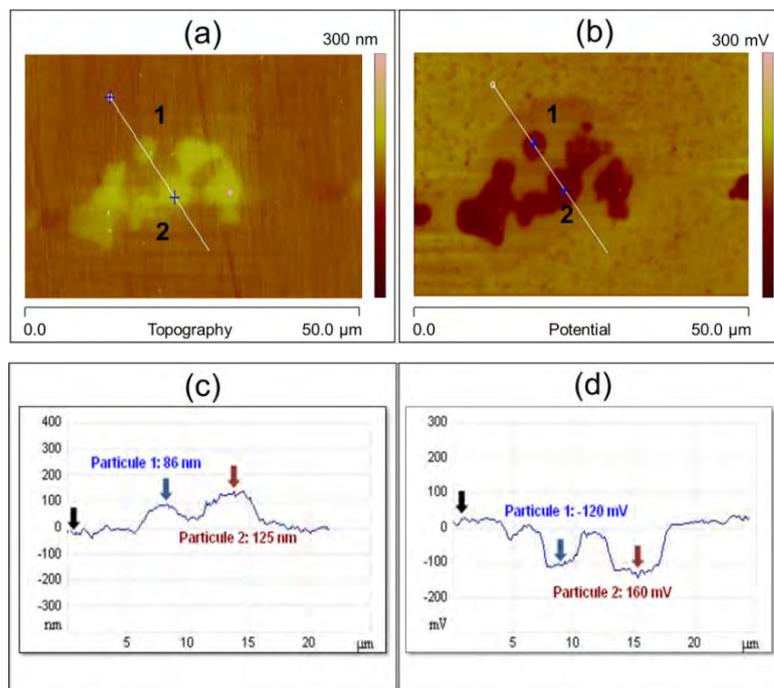


Figure IV-16 : Observation AFM-KFM de l’alliage 2024 trempé : topographie (a) et cartographie de potentiel (b) et les profils associés en topographie (c) et en potentiel (d).

Le Tableau IV-4 présente les valeurs de potentiel de surface ($\Delta E = E_{IP} - E_{MAT}$) et de potentiel de la matrice autour des particules et loin des particules en valeur absolue. Une différence de 20 mV est constatée entre le potentiel de surface de la matrice autour de particules et loin de particules.

Tableau IV-4 : Valeurs de potentiel de surface des particules intermétalliques et la matrice pour l’état trempe fraîche.

| Etat métallurgique | ΔE (mV) – phase S – Al ₂ CuMg | ΔE (mV) – phase –Al(Cu,Mn,Fe,Si) | E (V) –matrice autour des particules | E (V) –matrice loin des particules |
|--------------------|--|--|--------------------------------------|------------------------------------|
| Trempe fraîche | -150 ± 50 | -210 ± 19 | 1,32 | 1,34 |

La Figure IV-17 présente la distribution du potentiel de surface pour les particules de phase S-Al₂CuMg et Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l’alliage 2024 revenu au pic (T6).

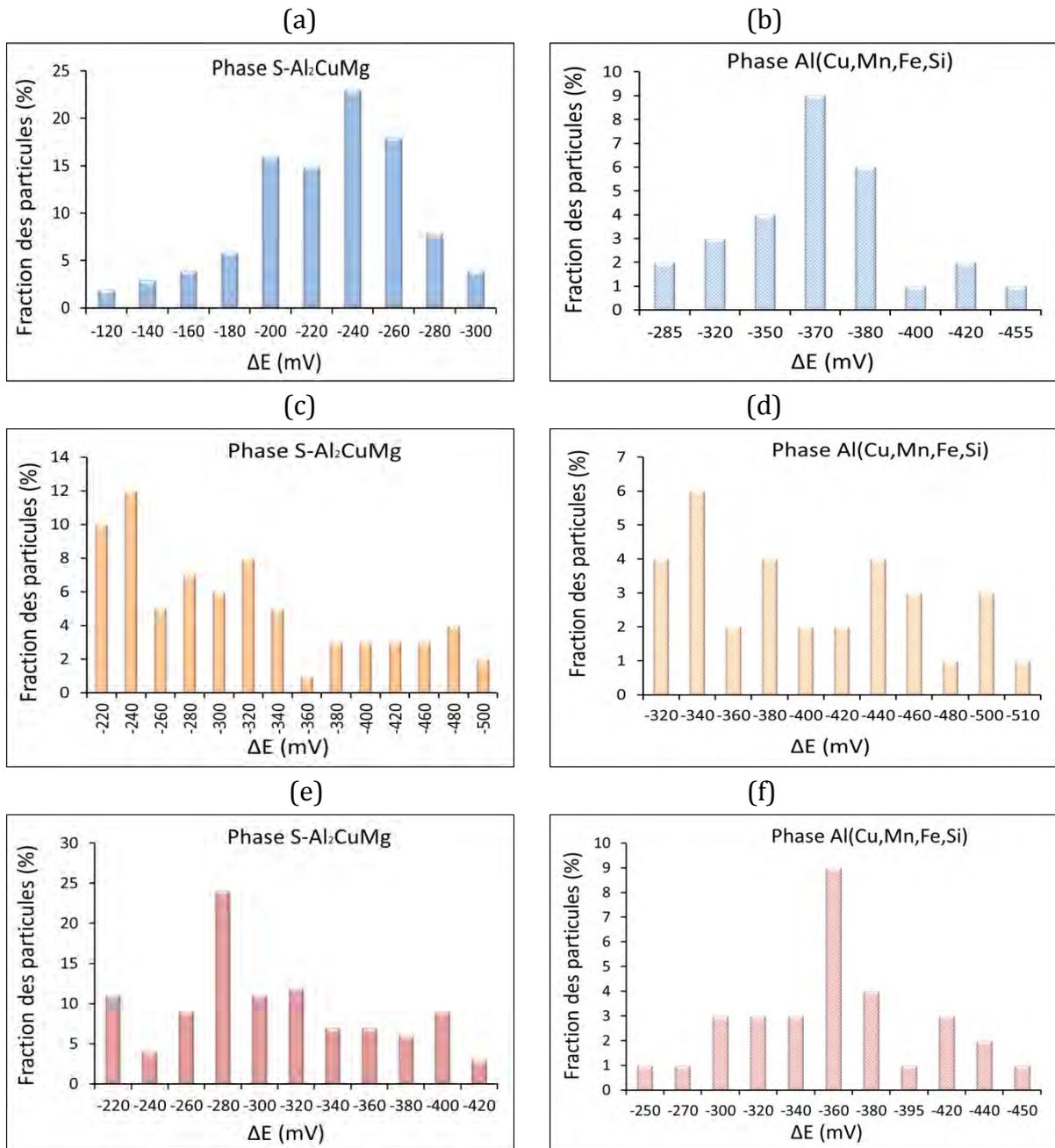


Figure IV-17 : Distribution de potentiel de surface, avant corrosion, des particules Al₂CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T6-150; particules Al₂CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T6-175; particules Al₂CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T6-190.

Les valeurs de potentiel de surface après traitement T6 sont dispersées et inférieures à celles trouvées pour l'état T351. Le potentiel de phase S-Al₂CuMg prend des valeurs de -120 à -500 mV. Les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si), ont des valeurs du potentiel de surface de -250 à 510 mV.

La Figure IV-18 présente la distribution de potentiel de surface suite au traitement de sur-revenu, pour chaque type de particules et pour chaque température de traitement.

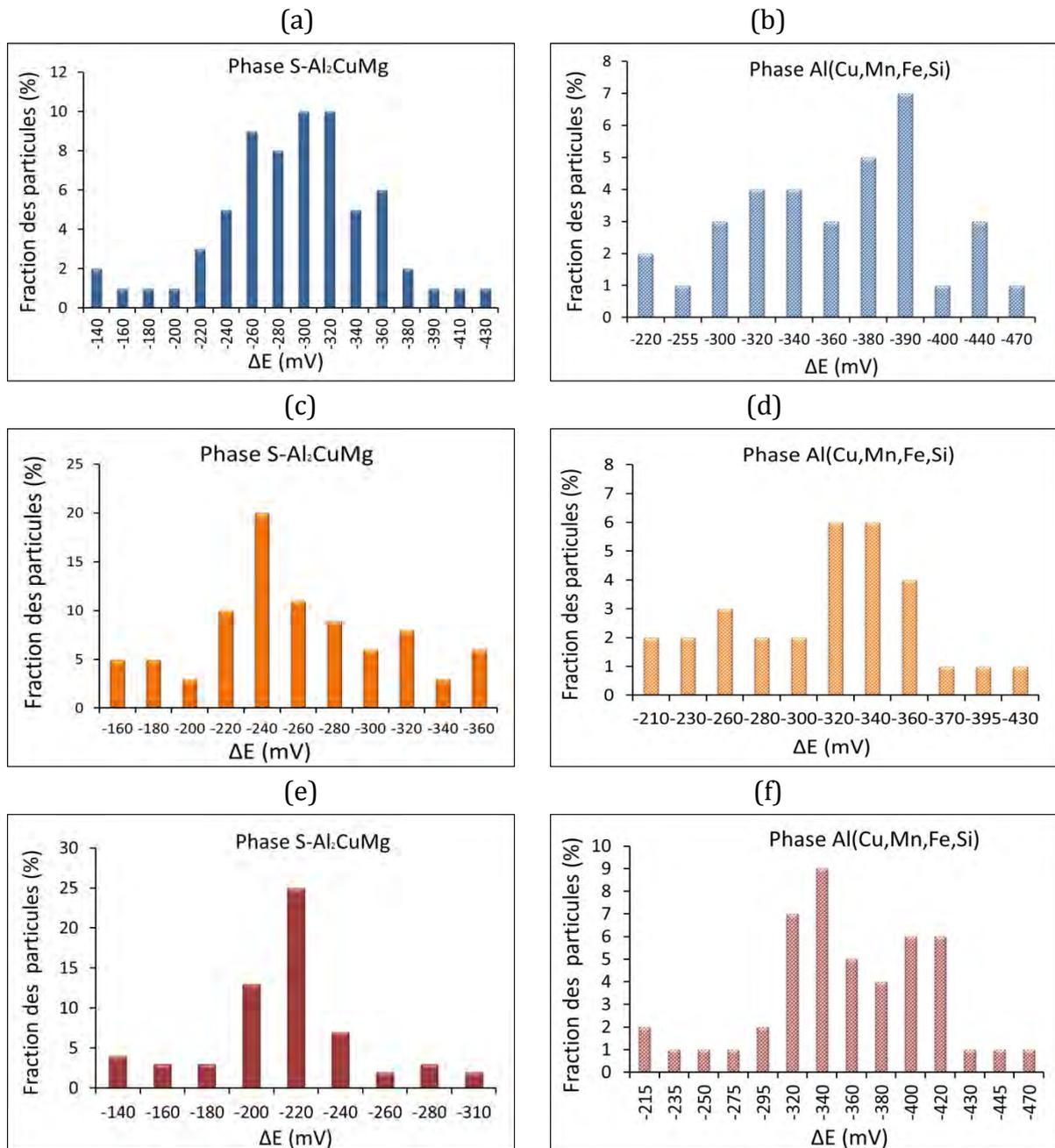


Figure IV-18 : Distribution de potentiel de surface, avant corrosion, des particules Al₂CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T7-150; particules Al₂CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T7-175; particules Al₂CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T7-190.

Après le traitement thermique de sur-revenu, les valeurs sont plus dispersées et inférieures à celles de l'état T351 et comparables à celles de l'état T6. En effet, le potentiel de

surface des particules de phase S-Al₂CuMg prend des valeurs de -140 à -430 mV et respectivement de -220 à -470 mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

A partir de ces analyses nous avons calculé, de manière statistique, une valeur moyenne pour le potentiel de surface des particules intermétalliques. La Figure IV-19 présente le potentiel de surface des particules de phase S-Al₂CuMg et Al(Cu,Mn,Fe,Si) en fonction du traitement thermique appliqué, revenu au pic (Figure IV-19a) et sur-revenu (Figure IV-19b). Il s'agit d'une valeur moyenne calculé. On constate l'influence du traitement thermique sur les valeurs du potentiel de surface révélé par une tendance à la diminution du potentiel de surface avec la température de revenu, pour les particules Al₂CuMg et une tendance à l'augmentation du potentiel de surface pour les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si).

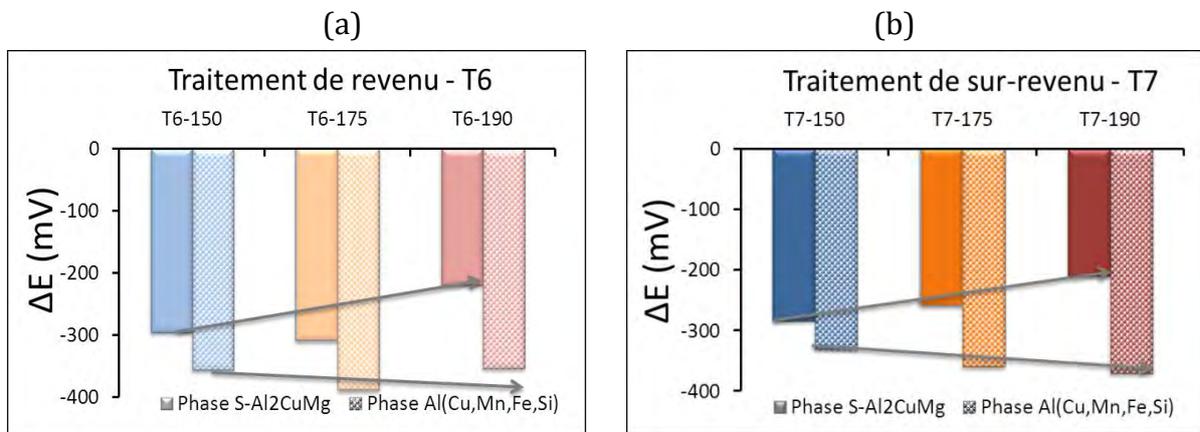


Figure IV-19 : Différence de potentiel de surface de particules intermétalliques dans des échantillons d'alliage 2024 T6 (a) et T7(b).

Dans les deux cas, vieillissement naturel ou artificiel, le potentiel des particules S-Al₂CuMg est légèrement supérieur (environ de 100 mV) à celui des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si), mais les deux potentiels sont inférieurs à celui de la matrice ; donc les deux types des particules sont plus nobles par rapport à la matrice.

La Figure IV-20 présente la distribution du potentiel de surface des particules S-Al₂CuMg (Figure IV-20a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (Figure IV-20b) en fonction de la température de traitement. On peut remarquer que les valeurs du potentiel de surface des particules qui ont subi un vieillissement naturel (T351) sont plus élevées que celles du potentiel calculé après un vieillissement artificiel (T6 ou T7). L'évolution du potentiel de surface est due de l'appauvrissement en cuivre de la matrice au cours du traitement thermique, qui rend la matrice plus anodique à l'état T7 par rapport à l'état T6 [Big96, And04]. La différence de potentiel entre les deux types de particules peut être un élément de guidage concernant le comportement en corrosion. En effet, un potentiel élevé indique une particule noble, résistante à la corrosion. On peut supposer que les particules caractérisées par un faible potentiel, en l'occurrence les phases S-Al₂CuMg, se corrodent plus vite que les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). Par ailleurs, Guillaumin et ses collaborateurs [Gui01] ont montré dans leur étude l'existence d'une couche au niveau de particules intermétalliques qui ne correspond pas simplement à une couche d'oxyde et qui peut influencer le potentiel de surface.

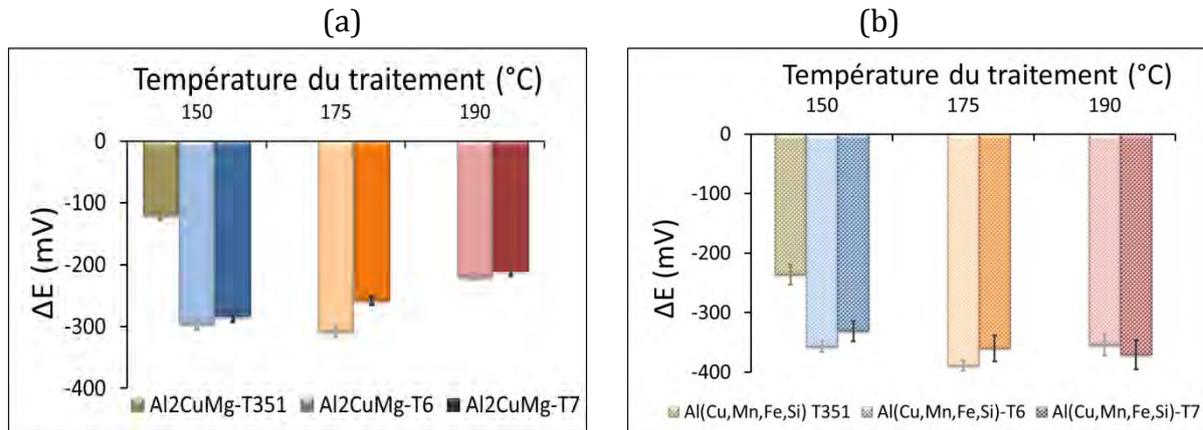


Figure IV-20 : Différence de potentiel de surface spécifique à chaque type de particule: S-Al₂CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b).

Dans le Tableau IV-5 sont récapitulées les valeurs représentatives avec leurs écarts type du potentiel de surface pour chaque type des particules. Les valeurs établies pour les phases S-Al₂CuMg sont en concordance avec les données présentées dans la littérature : +280 mV [Leb02], +200 mV [Mus06], +180 mV [Cam02]. Pour obtenir les valeurs positives, les auteurs ont inversé le signal AFM, dans le but d’avoir une concordance entre le potentiel de surface et le potentiel électrochimique. Dans une étude concernant la réactivité des particules de phase S-Al₂CuMg, Lacroix *et al.* [Lac08^a] ont trouvé une valeur moyenne de -90 ± 45 mV, pour un nombre total de 300 particules. Contrairement aux études antérieures, dans cette dernière étude le potentiel de surface est donné en signal brut AFM. Pour les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si), Campestrini *et al.* [Cam02] ont attribué un potentiel de +200 à +300 mV (soit -200 et -300 en signal brut), mais cette étude est basée sur un petit nombre de particules.

Tableau IV-5 : Valeurs moyenne du potentiel de surface des particules intermétalliques grossières.

| Etat métallurgique | ΔE (mV) - phase S-Al ₂ CuMg | ΔE (mV) - particule Al(Cu,Mn,Fe,Si) |
|--------------------|--|---|
| T6-150 | -296 ± 16 | -357 ± 18 |
| T7-150 | -284 ± 16 | -331 ± 34 |
| T6-175 | -308 ± 16 | -389 ± 18 |
| T7-175 | -258 ± 13 | -360 ± 43 |
| T6-190 | -220 ± 9 | -354 ± 39 |
| T7-190 | -210 ± 15 | -371 ± 39 |
| T351 | -130 ± 14 | -236 ± 20 |

La dispersion des valeurs du potentiel de surface des particules intermétalliques peut avoir différentes causes. Dans la littérature sont précisés quelques facteurs qui peuvent influencer le potentiel de surface : l’existence d’un film d’oxyde d’épaisseur variable [Leb02, Jac98], le

moyen de préparation de la surface [Tan05], la composition chimique des particules. On peut exclure l’influence du film d’oxyde, puisque les échantillons ont été polis juste avant de faire les mesures AFM/KFM. Une composition hétérogène peut expliquer les valeurs dispersées; mais c’est une explication valable uniquement pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). Pour les particules de phase S-Al₂CuMg on ne peut pas considérer que la composition chimique est la cause des valeurs dispersées, puisque l’analyse EDX a révélé une composition homogène. Pour expliquer les valeurs du potentiel de surface obtenu pour les particules intermétalliques on a évalué et le potentiel de la matrice. Dans le Tableau IV-6 sont présentées les valeurs du potentiel de la matrice (en valeur absolue).

Tableau IV-6 : Valeurs moyenne du potentiel de la matrice.

| Etat métallurgique | E (V) |
|--------------------|-------------|
| T6-150 | 1,13 ± 0,02 |
| T7-150 | 0,98 ± 0,04 |
| T6-175 | 1,11 ± 0,02 |
| T7-175 | 0,91 ± 0,02 |
| T6-190 | 1,21 ± 0,04 |
| T7-190 | 1,07 ± 0,03 |
| T351 | 1,20 ± 0,2 |

On retrouve des valeurs différentes du potentiel de la matrice pour les états revenu et sur-revenu. En effet, on constate un potentiel inférieur pour l’alliage 2024 sur-revenu, qui peut être associé à une variation de la teneur en cuivre dans la matrice. Le cuivre a un potentiel plus noble que l’aluminium et est caractérisé par des valeurs brutes de potentiel de surface inférieures à celles d’aluminium. Ainsi, des valeurs de potentiel de surface inférieures (T7) caractérisent une teneur en cuivre supérieures. La teneur en cuivre de la matrice, considérée ici comme la solution solide plus les précipités durcissants, reste invariante au cours du traitement de revenu et de la décomposition de la solution solide par précipitation. En revanche, il peut être considéré que la réponse en potentiel de surface du cuivre, est différente, qu’il soit en solution solide ou dans les précipités durcissants. Ainsi, la diminution du potentiel de surface au cours du revenu est indépendante de la température de traitement et pourrait être due au taux de précipités durcissants.

Les analyses EDX nous ont servi à identifier la nature de chaque type de particules analysées par AFM/KFM. Dans le Tableau IV-7 et le Tableau IV-8 sont présentées les compositions chimiques des particules de phase S-Al₂CuMg et respectivement des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

Les données présentées dans les tableaux correspondants révèlent une composition chimique homogène (monophasée) des particules de phase S-Al₂CuMg. Pour les particules de

phase Al(Cu,Mn,Fe,Si) les données acquises mettent en évidence l'aspect multiphasé de ces particules.

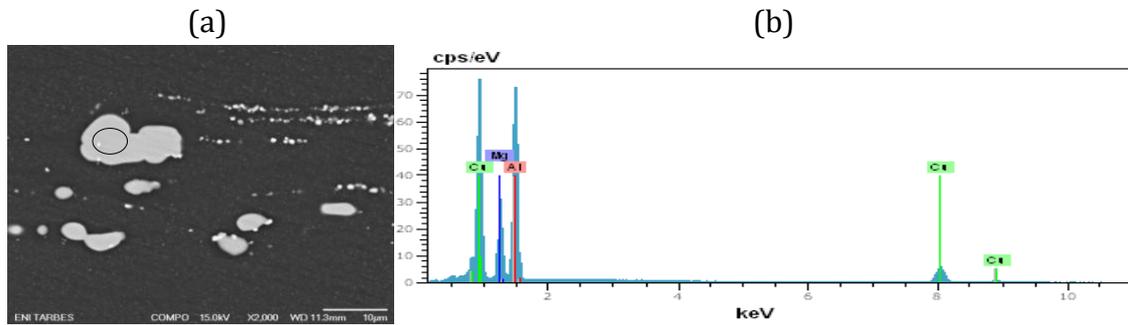


Figure IV-21 : Micrographie MEB (a) et analyse EDX (b) d'une particule de phase S-Al₂CuMg, localisée sur l'image (a).

Tableau IV-7 : Composition chimique des particules de phase S-Al₂CuMg.

| Etat métallurgique | Al (at.%) | Cu (at.%) | Mg (at.%) |
|--------------------|------------|------------|------------|
| T6-150 | 52,4 ± 0,6 | 24,6 ± 0,8 | 22,5 ± 0,4 |
| T7-150 | 52,1 ± 0,7 | 25,2 ± 0,8 | 22,6 ± 0,7 |
| T6-175 | 51,3 ± 0,8 | 24,6 ± 0,4 | 23,9 ± 0,4 |
| T7-175 | 51,5 ± 0,9 | 26,0 ± 0,5 | 23,0 ± 0,5 |
| T6-190 | 51,3 ± 0,9 | 25,1 ± 0,7 | 23,6 ± 0,5 |
| T7-190 | 50,3 ± 0,8 | 26,3 ± 0,9 | 23,3 ± 0,6 |

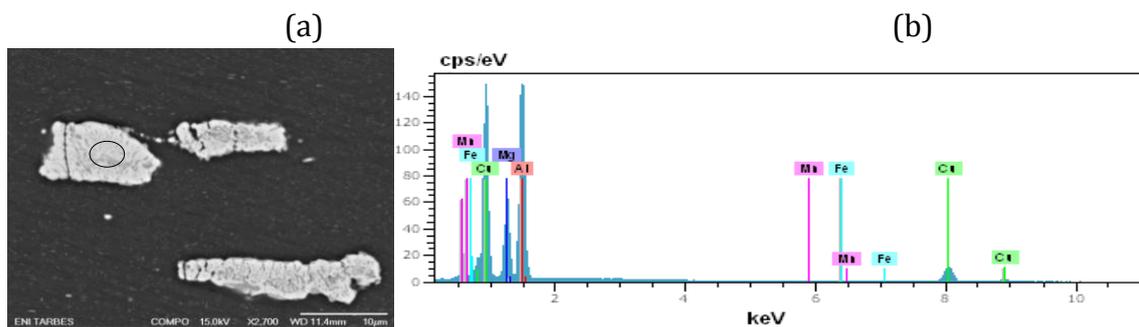


Figure IV-22 : Micrographie MEB (a) et analyse EDX (b) d'une particule Al(Cu,Mn,Fe,Si), localisée sur l'image (a).

Tableau IV-8 : Composition chimique des particules de phase "T"-Al(Cu,Mn,Fe,Si).

| Etat métallurgique | Al (at.%) | Cu (at.%) | Mn (at.%) | Fe (at.%) | Si (at.%) | Mg (at.%) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| T6-150 | 71,5±2,1 | 14,6±1,4 | 4,9±0,5 | 5,4±0,7 | 0,6±0,4 | 0,9±0,1 |
| T7-150 | 73,3±2,2 | 16,9±0,8 | 4,3±0,2 | 6,1±0,2 | 0,6±0,1 | 0,7±0,1 |
| T6-175 | 72,9±1,1 | 15,3±0,3 | 3,7±0,7 | 5,9 ±0,3 | 0,7±0,1 | 1,3±0,1 |
| T7-175 | 71,9±1,3 | 15,1±0,7 | 5,9±0,6 | 4,5±0,5 | 1,2±0,7 | 0,9±0,1 |
| T6 -190 | 72,3±1,1 | 14,8±1,8 | 4,3±0,4 | 6,0±0,5 | 1,4±0,8 | 1,0±0,1 |
| T7-190 | 73,8±2,6 | 15,4±1,5 | 3,9±0,7 | 5,1±0,8 | 0,6±0,4 | 1,0±0,2 |

IV.2.2 POTENTIEL DE SURFACE KFM APRES IMMERSION

L'évolution du potentiel des particules intermétalliques par rapport à la matrice, a été suivi après immersion dans une solution contenant des ions sulfates et chlorures de type Na₂SO₄ 0.1M +NaCl 0.001M. Ainsi, les échantillons ont été immergés pour différentes périodes de temps et analysés par AFM/KFM. Ce milieu a été choisi dans la mesure où, contrairement au milieu NaCl 1M, il permet de discriminer la sensibilité vis-à-vis de la corrosion localisée, des deux types de particules intermétalliques grossières et la matrice autour d'elles.

La répartition du potentiel de surface pour chaque l'état T351 est représentée de manière statistique la Figure IV-23. Après 60 minutes d'immersion en milieu contenant des ions sulfates et chlorures, les mêmes particules intermétalliques analysées pour l'état de référence ont été analysées. Nous avons suivi l'influence du temps de corrosion et du traitement thermique sur les valeurs de potentiel de surface.

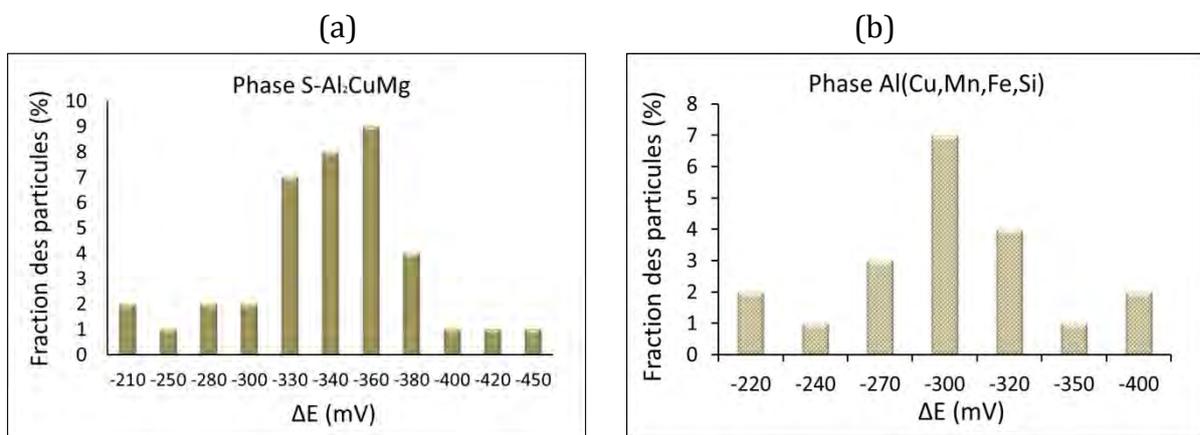


Figure IV-23 : Distribution du potentiel de surface, après corrosion, des particules Al₂CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) de l'alliage 2024 T351.

Les valeurs de potentiel de surface ($\Delta E = E_{IP} - E_{MAT}$), après 60 minutes d'immersion, diminuent par rapport à celles obtenues avant corrosion (Figure IV-17 et IV-18) et sont plus

dispersées. Ainsi, pour l'état T351 les valeurs varient de -210 à -450 mV dans le cas des particules de phase S-Al₂CuMg et de -220 à -400 mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

Pour les échantillons revenus, les valeurs calculées pour le potentiel de surface diminuent et sont dispersées. Dans la Figure IV-24 sont présentées les valeurs du potentiel de surface pour chaque type de particules et pour chaque température de traitement de revenu (T6). Le potentiel prend de valeurs de -240 à -780 mV pour les particules de phase S-Al₂CuMg et -190 à -545 mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

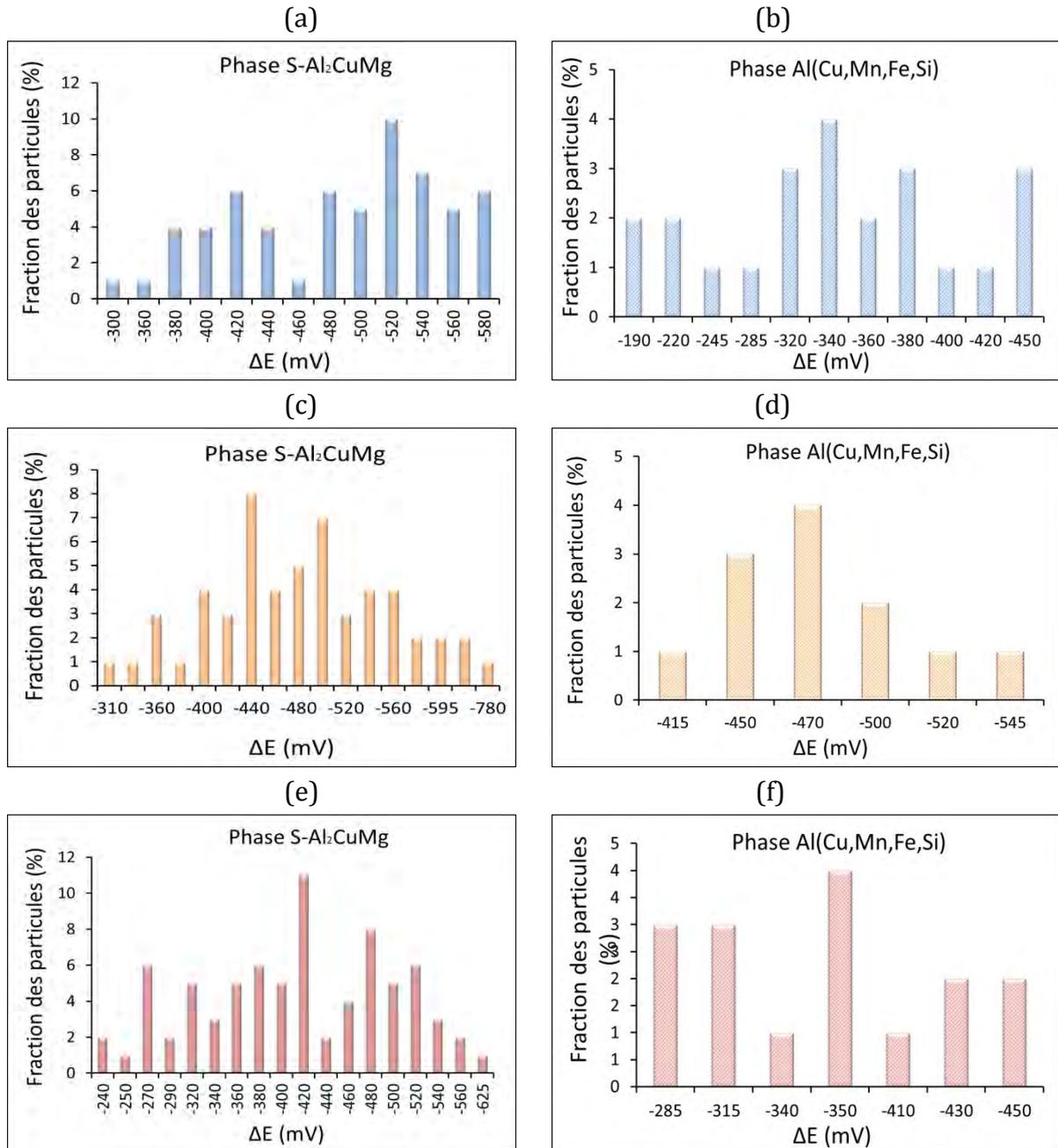


Figure IV-24 : Distribution de potentiel de surface, après immersion, des particules Al₂CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T6-150; particules Al₂CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T6-175; particules Al₂CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T6-190.

La Figure IV-25 présente les valeurs du potentiel pour les particules de phase S-Al₂CuMg et les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l’alliage 2024 sur-revenu (T7). Le potentiel de surface diminuent par rapport à l’état T351, alors que les valeurs sont de -220 à -800 mV pour les particules de phase S-Al₂CuMg et -190 à -450 mV pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

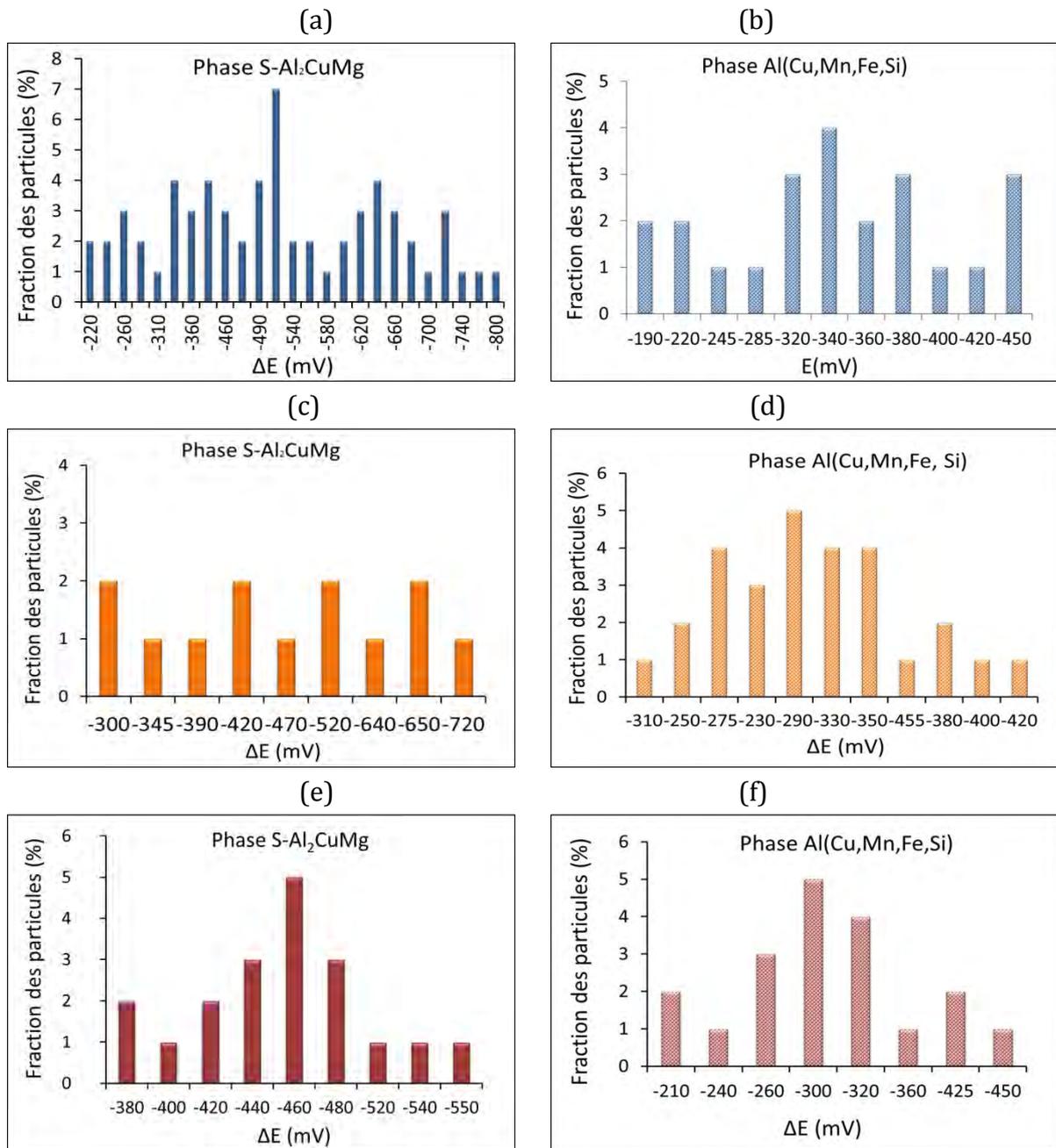


Figure IV-25 : Distribution de potentiel de surface, après immersion, des particules Al₂CuMg (a) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b) pour T7-150; particules Al₂CuMg (c) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (d) pour T7-175; particules Al₂CuMg (e) et particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) (f) pour T7-190.

Les valeurs très dispersées du potentiel de surface sont influencées par la réactivité de particules Al₂CuMg. On a constaté que certaines particules sont fortement corrodées et d’autres sont légèrement corrodées ou non-corrodées. Les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) à l’état T7 sont moins affectées par les phénomènes de corrosion. Par contre, ces mêmes particules à l’état T6

sont affectées par les phénomènes de corrosion, ainsi que la matrice autour des particules. Après un calcul statistique une valeur moyenne du potentiel de surface pour les particules corrodées a été déterminée. Il faut préciser que le calcul statistique a été fait uniquement pour les particules corrodées.

Dans la Figure IV-26 la différence de potentiel de surface entre chaque type de particules et la matrice est représenté en fonction du traitement thermique appliqué, T6 ou T7 en fonction de la température de traitement. Les résultats révèlent une augmentation de la différence de potentiel de surface entre les particules intermétalliques grossières et la matrice après l’immersion, en concordance avec les observations faites par d’autres auteurs [Buc97, Leb02, Lac08].

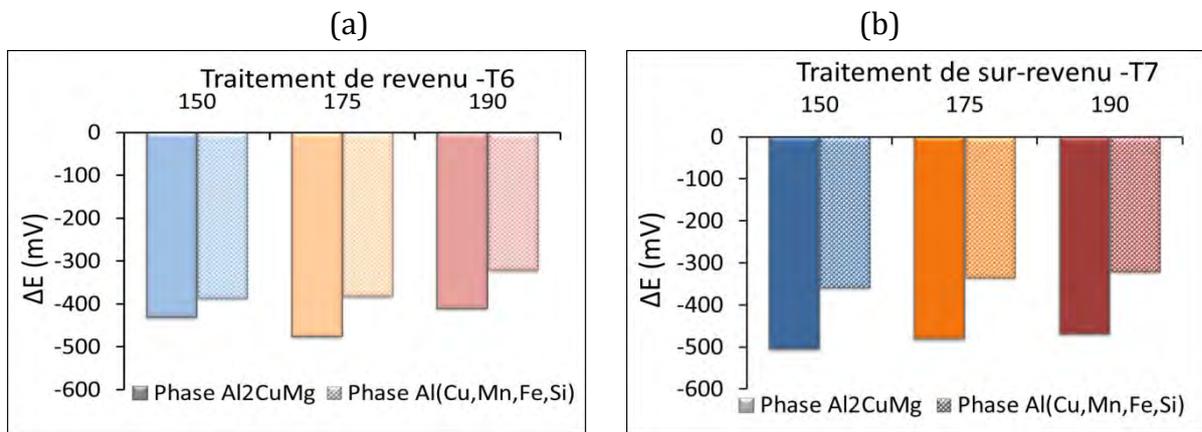


Figure IV-26 : Différence de potentiel de surface de particules intermétalliques dans des échantillons d’alliage 2024 T6 (a) et (T7) (b).

La Figure IV-27 présente le potentiel de surface en fonction de la température du traitement thermique, pour les particules de phase S-Al₂CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b).

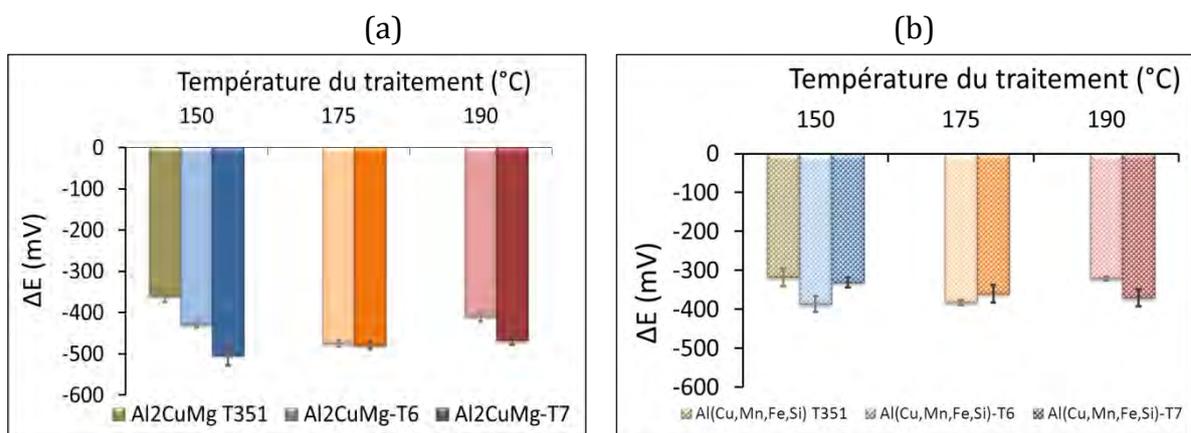


Figure IV-27 : Différence de potentiel de surface spécifique à chaque type de particules: S-Al₂CuMg (a) et Al(Cu,Mn,Fe,Si) (b).

Le Tableau IV-9 présente les valeurs du potentiel de surface associées avec les écarts type des particules intermétalliques grossières pour l’état T351 et les états revenus T6 et T7. En comparant avec le Tableau IV-5, après 60 minutes de corrosion, la différence de potentiel de

surface entre particule de phase S-Al₂CuMg et matrice diminue quel que soit le traitement thermique. Pour les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si), les valeurs du potentiel de surface présentent une légère diminution. Cette évolution est due au développement d’une couche d’oxyde protectrice.

Tableau IV-9 : Valeurs du potentiel de surface des particules intermétalliques et matrice après corrosion.

| Etat métallurgique | ΔE (mV) particules Al ₂ CuMg | ΔE (mV) particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) |
|--------------------|---|--|
| T6-150 | -430 ± 15 | -387 ± 41 |
| T7-150 | -504 ± 49 | -359 ± 26 |
| T6-175 | -475 ± 16 | -382 ± 13 |
| T7-175 | -480 ± 18 | -335 ± 45 |
| T6-190 | -409 ± 24 | -349 ± 10 |
| T7-190 | -468 ± 20 | -321 ± 44 |
| T351 | -360 ± 20 | -318 ± 46 |

Dans le Chapitre I, en conformité avec la littérature, on a rappelé que les particules intermétalliques grossières subissaient une attaque graduelle : dans un premier temps les phases S-Al₂CuMg se corrodent, puis les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) [Boa11]. Comme exemple, l’influence du milieu corrosif et les durées d’immersion (30 min et 60 min) au niveau de chaque type de particules, les phases S-Al₂CuMg et Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l’alliage 2024 T6 et T7, sera présentée dans les paragraphe suivante.

Phase S-Al₂CuMg

Au but de 30 minutes d’immersion les mesures AFM/KFM révèlent une faible diminution du potentiel des particules Al₂CuMg. Les particules de l’état T6 sont plus affectées. Dans certains cas, on constate l’augmentation du potentiel de surface, augmentation associée à un changement de la topographie (Figure IV-28).

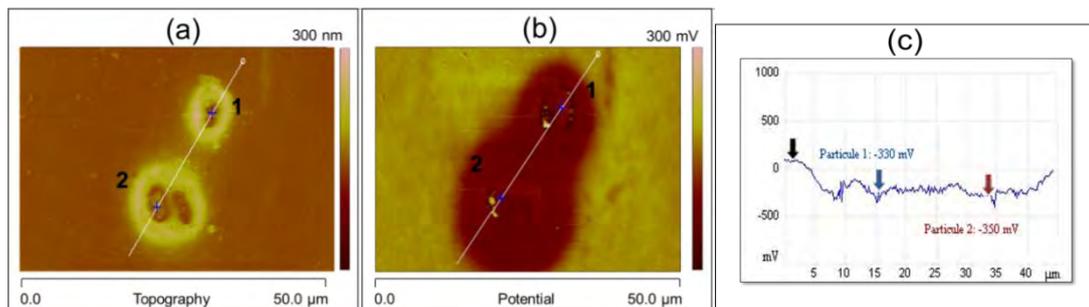


Figure IV-28 : Topographie et cartographie de potentiel des particules de phase Al₂CuMg de l’alliage 2024 T6 après 30 minutes : augmentation du potentiel de surface associé à modification de la topographie et profil de particules (c).

Toutes les particules ne subissent pas de dissolution. Dans certain cas, aucune évolution de la topographie n’est observée après 30 minutes d’immersion.

Les particules de la Figure IV-29 ont été observées après une seconde immersion : après un repolissage à $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, les échantillons ont été immergés pendant 60 minutes dans le milieu corrosif. On peut remarquer, sur la micrographie MEB et la topographie, la dissolution des particules des phases Al_2CuMg et de la matrice autour des particules. La cartographie de potentiel révèle un contraste plus accentué entre la matrice et les particules intermétalliques après les essais de corrosion; ainsi le potentiel de surface est de -565 mV et respectivement, -645 mV .

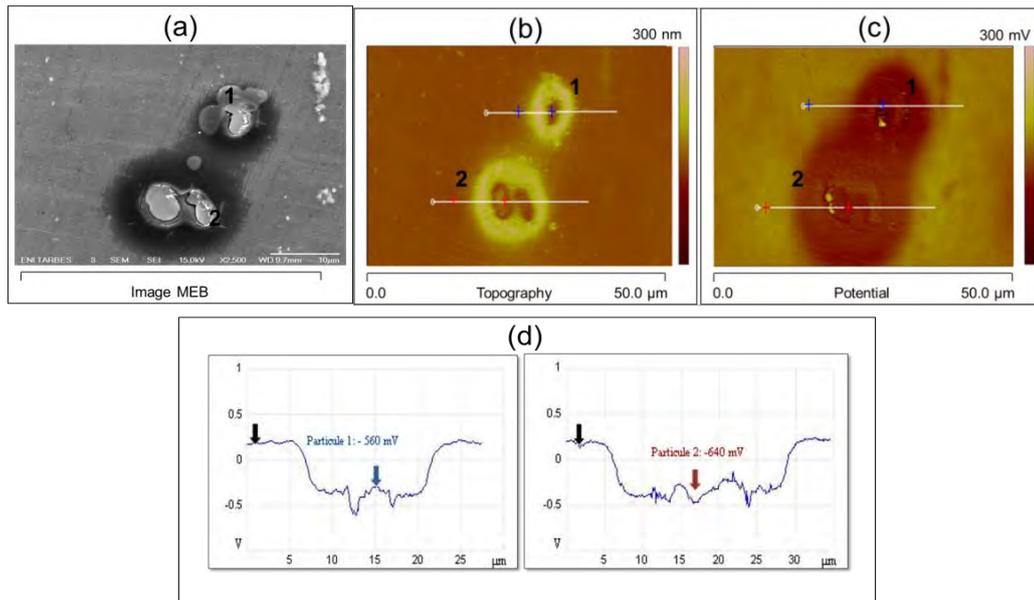


Figure IV-29 : Observations AFM/KFM des particules Al_2CuMg de l’alliage 2024 T6 après 60 min: image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et profil des particules en potentiel (d).

A l’état T7, au bout de 30 minutes de corrosion, les particules de phase S- Al_2CuMg ne subissent pas de dissolution. L’effet du milieu corrosif est remarqué sur les valeurs du potentiel de surface qui diminuent par rapport à l’état de référence. La Figure IV-30 présente les observations KFM d’un groupe des particules de phase S- Al_2CuMg à l’état T7. Après 30 min d’immersion, le potentiel de surface de la particule 1 diminue de -240 à -450 mV , respectivement de -260 à -530 mV pour la deuxième particule.

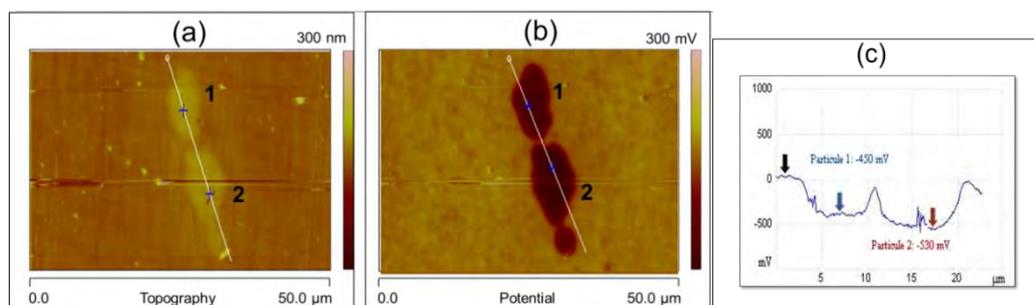


Figure IV-30 : Observations AFM/KFM des particules Al_2CuMg de l’alliage 2024 T7 après 30 min: topographie (a) et cartographie de potentiel (b) et le profil des particules (c).

L’immersion pendant 60 minutes induit l’avancement des phénomènes de corrosion au niveau de particules de phase S–Al₂CuMg. Le potentiel de surface diminue et en plus sur la topographie on remarque la dissolution de la matrice. La Figure IV-31 montre les observations MEB et AFM/KFM des particules de phase S-Al₂CuMg présentées dans la Figure IV-29. Le potentiel de surface diminue vers -550 mV.

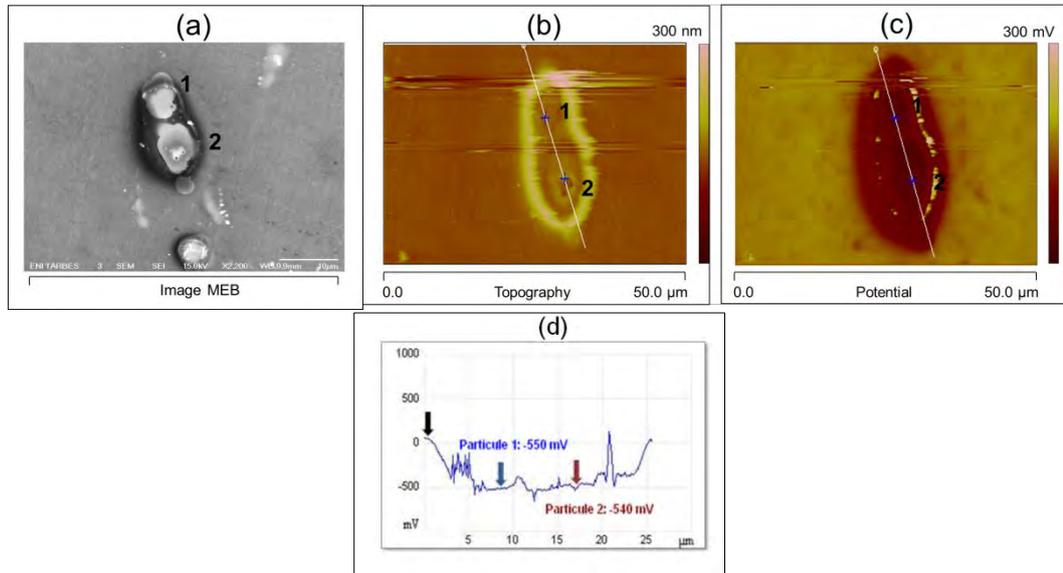


Figure IV-31 : Observations AFM/KFM des particules Al₂CuMg de l’alliage 2024 T7 après 60 min: image MEB (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et le profil des particules (d).

Phase Al(Cu,Mn,Fe,Si)

La Figure IV-32 présente les observations MEB et AFM/KFM pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l’alliage 2024 T6 affectées après 60 min d’immersion.

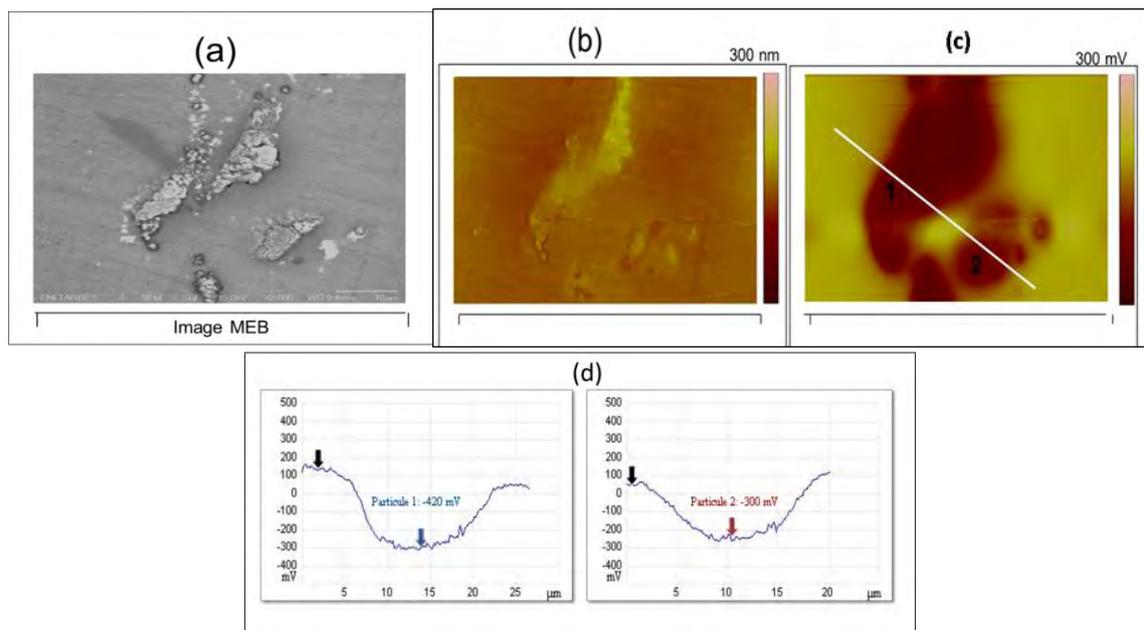


Figure IV-32 : Observations des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l’alliage 2024 T6 affectées par corrosion : image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b) et cartographie de potentiel (c) et leur profil (d).

Après 60 minutes, les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) sont faiblement affectées par les phénomènes de corrosion. Les particules de l'état T6 semble être plus sensible. Les phénomènes de corrosion se manifestent à l'interface particule/matrice.

Toutes les particules intermétalliques grossières, Al(Cu,Mn,Fe,Si) ne sont pas corrodées après 60 minutes d'immersion et c'est majoritairement le cas à l'état T7. Boag *et al.* [Boa11] ont montré que les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) sont plus résistantes à la corrosion et que la matrice autour de ces particules est dissoute complètement après 120 min d'immersion.

IV.2.3 DISSOLUTION DES PARTICULES INTERMETALLIQUES GROSSIERES

Ce paragraphe est consacré à la dissolution des particules intermétalliques grossières de l'alliage 2024 sur-revenu (T7) et de la matrice autour de celles-ci. La topographie et le potentiel d'une vingtaine de zones repérées sur les échantillons d'alliages 2024 T351 et revenu (T6) ont été évaluées avant et après immersion dans une solution de Na₂SO₄ 0.1M +NaCl 0.001M. Après une heure d'immersion, seules les particules intermétalliques grossières sont corrodées; la matrice n'est pas corrodée. La majorité des particules intermétalliques corrodées sont les phases S-Al₂CuMg, l'initiation de la corrosion est hétérogène, d'une particule à l'autre. Cette réactivité hétérogène est présente malgré à la composition chimique homogène spécifique à ce type de particules, comme cela a déjà été observé [Lac08]. Initialement, avant immersion toutes les particules repérées et analysées présentent une différence du potentiel de surface par rapport à la matrice. Après une heure d'immersion cette différence du potentiel présente une augmentation flagrante pour les particules de phase S-Al₂CuMg. La tendance à la croissance de la différence de potentiel de surface mesuré au niveau de ces particules, après corrosion, est en accord avec les résultats de la littérature [Buc97, Gui01, Lac08^b]. Une étude statistique pour l'alliage 2024 T351 après corrosion montre que l'augmentation de la différence de potentiel de surface est corrélée à une profondeur de la dissolution importante [Lac08^b].

Le mécanisme caractéristique le plus évoqué pour la dissolution des particules de phase S-Al₂CuMg est le mécanisme de « dealloying » ou dissolution sélective [Buc97, Che96, Gui99, Sut01, Buc00, Vuk02, Lac08]. Dans ce cas, après une immersion de 30 minutes nous observons une faible augmentation de la différence de potentiel de surface, sans qu'aucune modification de la topographie ne soit mise en évidence. Cette attaque, sans exception était limitée aux particules de phase S-Al₂CuMg, les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) n'étant pas affectées. La croissance du temps d'immersion à 60 minutes induit des modifications importantes de la topographie et la cartographie du potentiel. La Figure IV-33 présente des particules de phase S-Al₂CuMg (T7) après de 60 min d'immersion.

Sur la topographie (Figure IV-33b) apparaît une impression de cavité, mais les particules ne sont pas complètement corrodées. Le profil (Figure IV-33d) de la topographie révèle la hauteur inférieure des particules par rapport à la matrice. La matrice autour des particules est dissoute comme on constate sur la micrographie MEB (Figure IV-33a). Sur l'image en potentiel de surface (Figure IV-33c) on constate que le potentiel de surface KFM est plus négatif qu'avant immersion, et que les valeurs de potentiel de surface diminuent vers -650 mV. Il faut noter qu'avant corrosion le potentiel de surface mesure pour les particules 1 et 2 a été de -215 mV et respectivement -180 mV. Cette diminution de potentiel de surface (augmentation de la différence

de potentiel de surface) indique la dissolution des particules intermétallique. Sur la cartographie de potentiel le contour des particules corrodées n’apparaît pas clairement délimité.

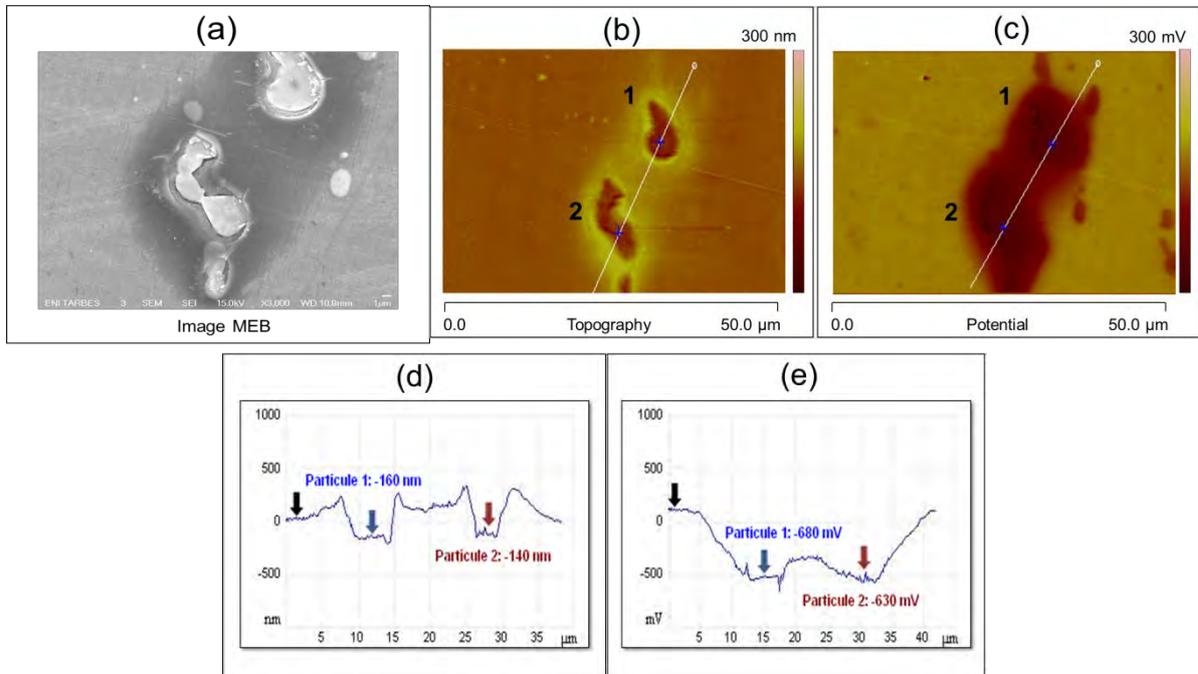


Figure IV-33 : Observations des particules Al_2CuMg de l’alliage 2024 T7 après 60 min d’immersion: image MEB en électrons secondaires (a), topographie (b), cartographie de potentiel (c) et leurs profils (d) (e).

Une zone plus sombre, annulaire par rapport à la matrice est présentée autour de particules qui peut être attribuée en conformité avec la littérature au dépôt de cuivre [Buc00, Bla06, Vuk02, Lac08^a]. Le mécanisme de « dealloying » se caractérise par des modifications de la composition chimique ; il s’agit de la dissolution sélective des éléments, aluminium et magnésium, et d’un enrichissement en cuivre. Donc, les analyses chimiques quantitatives de la composition chimique sont essentiel pour la mise en évidence le mécanisme de « dealloying ».

Sur les observations MEB, pour la plupart des particules de phase S- Al_2CuMg des crevasses sont apparues autour des particules. Les analyses EDX détectent un changement dans la composition chimique de ces particules.

Figure IV-34 représente une micrographie MEB en électrons secondaire de la surface de l’alliage 2024 à l’état sur-revenu après 60 minutes de corrosion. Notamment, il s’agit d’une micrographie de particules de phase S- Al_2CuMg , qui présentent les phénomènes de dissolution de la matrice adjacente (trenching). On remarquera cependant que cette corrosion localisée de la matrice autour des particules ne relève pas de l’acception classique de la communauté scientifique de la corrosion relative à la corrosion par crevasses. En effet même si l’observation conduit à la forme de crevasses, le phénomène de « dealloying » correspond à une corrosion galvanique, ici interfaciale, communément rencontrée pour la corrosion intergranulaire entre zones sans précipités de la matrice et précipités intergranulaires (alliages d’aluminium) ou entre zones déchromées et joints de grains (aciers inoxydables).

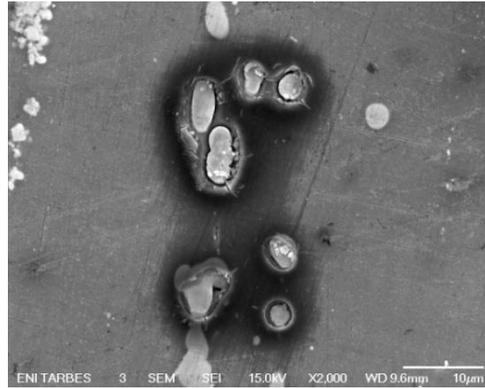


Figure IV-34 : Observations en électrons secondaires des particules intermétalliques de phase S-Al₂CuMg immergées 60 minutes dans Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M.

Pour les particules de phase S-Al₂CuMg après 60 minutes d’immersion (Figure IV-35) les cartographies EDX montrent un signal plus important pour le cuivre et plus faible pour l’aluminium et le magnésium.

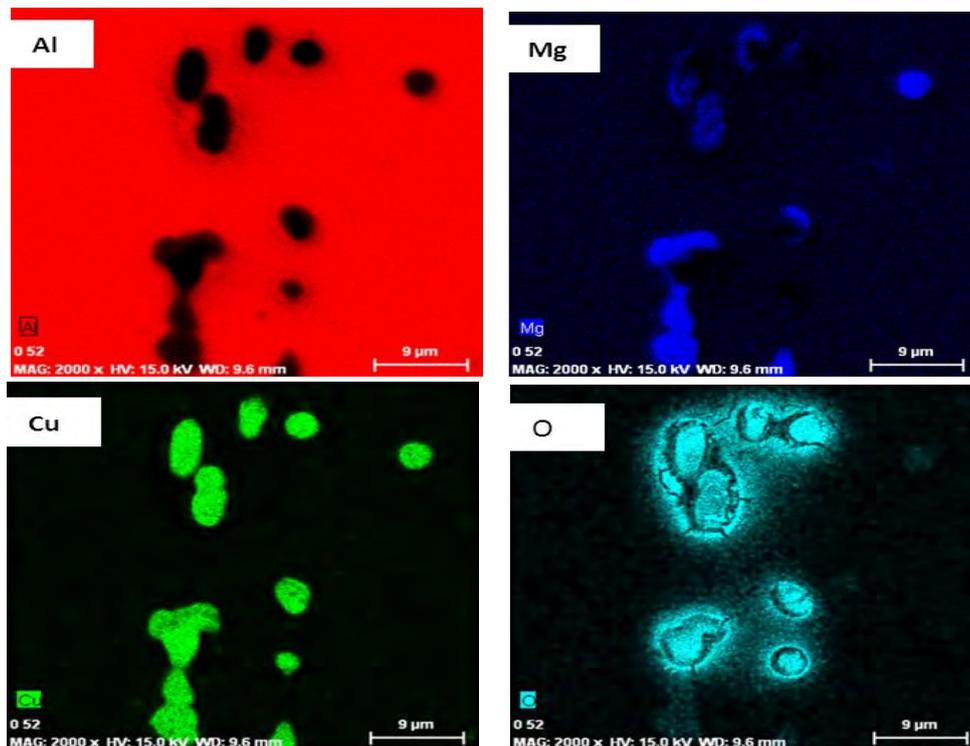


Figure IV-35 : Cartographies EDX de la composition chimique des particules intermétalliques de phase S-Al₂CuMg après 60 minutes d’immersion dans une solution de Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M.

Aussi par l’analyse EDX on a suivi l’évolution de la composition chimique. Les valeurs moyennes des concentrations atomiques d’éléments chimiques sont présentées dans le Tableau IV-10. On constate la dissolution sélective de l’aluminium et du magnésium. Les particules de phase S-Al₂CuMg qui contiennent initialement environ 50 at.% aluminium et 25 at.% magnésium après immersion présentent une forte diminution de la teneur en ces deux éléments. Ainsi, la teneur d’aluminium diminue vers 25 at.% et celui du magnésium vers 6 at.%. Par contre, la teneur en cuivre augmente de manière significative, vers 40 at.%, la teneur initiale en

cuivre étant de 25 at.%. Après essai de corrosion, la teneur en oxygène est également importante, atteignant 39 at.%.

Tableau IV-10 : Composition chimique des particules de de phase S-Al₂CuMg après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M.

| Etat métallurgique | Al (at.%) | Cu (at.%) | Mg (at.%) | O (at.%) |
|--------------------|-------------|------------|------------|------------|
| T6-150 | 26,7 ± 3,76 | 33,8 ± 1,5 | 5,91 ± 2,0 | 34,6 ± 3,1 |
| T7-150 | 27,9 ± 4,3 | 31,8 ± 2,7 | 6,3 ± 2,2 | 32,6 ± 3,6 |
| T6-175 | 21,7 ± 2,4 | 36,3 ± 2,9 | 5,3 ± 1,6 | 34,8 ± 4,9 |
| T7-175 | 29,8 ± 1,5 | 26,8 ± 0,8 | 9,8 ± 0,5 | 33,2 ± 1,5 |
| T6-190 | 25,4 ± 0,32 | 39,7 ± 1,2 | 6,8 ± 0,7 | 28,1 ± 0,9 |
| T7-190 | 19,9 ± 1,9 | 39,1 ± 0,9 | 4,6 ± 0,9 | 36,2 ± 1,8 |

L'évolution de la teneur en Al, Mg et Cu, avant et après corrosion, est présentée dans la Figure IV-36.

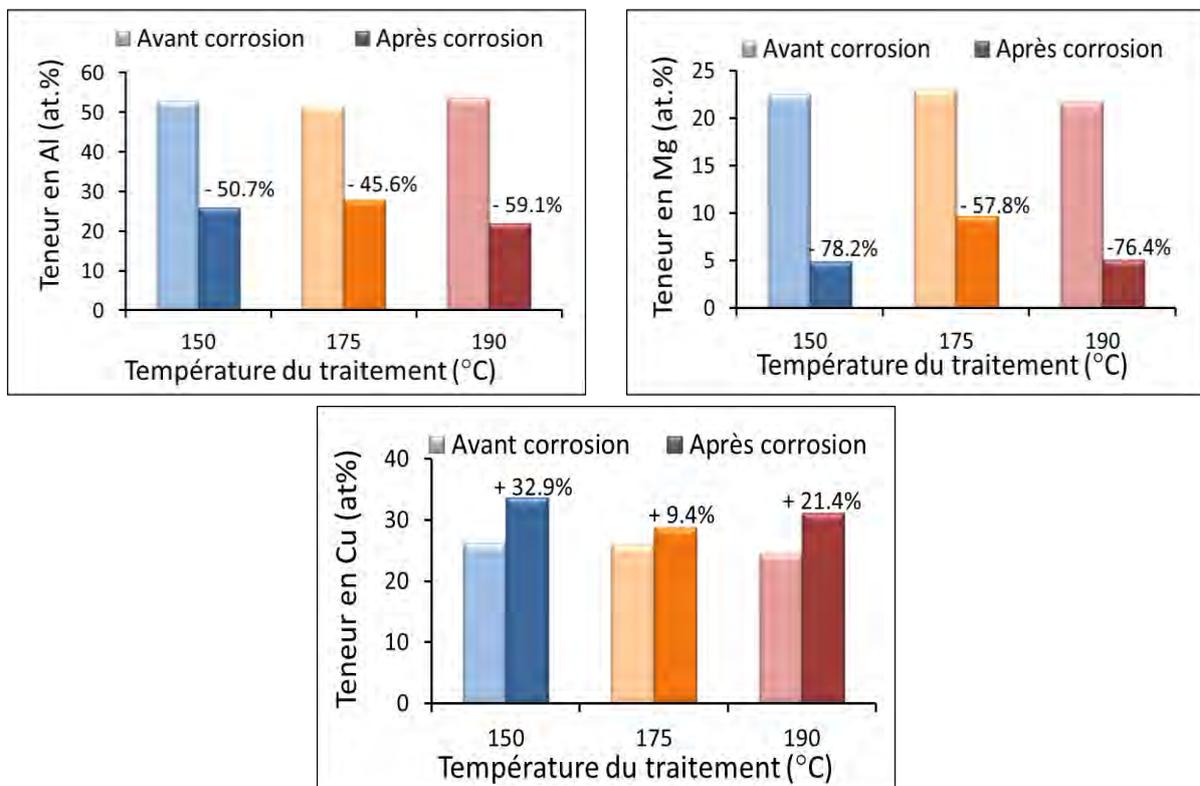


Figure IV-36 : Evolution de la composition chimique des particules intermétalliques de phase S-Al₂CuMg après 60 minutes d'immersion dans une solution de Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M.

L'aluminium et le magnésium diminuent en fonction de la température du traitement thermique de 45 à 60 at.%, respectivement de 57 à 78 at.%, alors que le cuivre s'enrichit de 9 à 33 at.%. L'évolution de la composition chimique est associée à l'augmentation de la différence de potentiel de surface.

Ce changement induit la transition de la phase S-Al₂CuMg d'un site anodique à un site cathodique. Schneider *et al.* [Sch07] ont suggéré que dans ces conditions, le pH local proche des particules de phase S-Al₂CuMg de nature cathodique peut atteindre la valeur de 9.5, une valeur suffisante pour entraîner la déstabilisation du film d'oxyde présent à la surface et la dissolution de l'aluminium [Par99]. Ceci, va induire la formation d'une crevasse à l'interface particule/matrice (comme observe sur micrographies MEB). Le cuivre des particules se redépose autour de celles-ci. Un couplage galvanique entre la particule et le dépôt de cuivre d'une part, et la matrice d'autre part va augmenter la passivité de la matrice au-delà de l'interface. La particule est protégée de la dissolution, mais la matrice se dissout à l'interface avec la particule, ce qui peut entraîner le détachement cette particule.

Le développement des phénomènes de corrosion sur les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) a aussi été suivi. Après 30 minutes d'immersion, dans le milieu Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M, la topographie ne révèle pas de modifications concernant ces particules, mais une faible augmentation du potentiel de surface est constatée sur certaines particules. Comme décrit dans le Chapitre I, deux grandes classes sont reconnus : les particules Al-Cu-Mn-Fe et (Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi. Dans un travail récent, Boag *et al.* [Boa08], ont mis en évidence l'attaque graduelle de ces particules. En effet, après 15 minutes d'exposition dans NaCl 0.1M, des crevasses sont remarquées autour des particules Al(Cu,Mn,Fe), qui ne contiennent pas de silicium. Jusqu'à 120 minutes, les phénomènes de corrosion continuent par des crevasses et la dissolution de la matrice autour des particules.

Dans notre cas, les premières modifications sur la topographie AFM/KFM et les observations MEB sont remarquées après 60 minutes d'immersion. En accord avec la littérature, l'apparition des crevasses autour des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) est due à la nature cathodique de ces particules. Les particules cathodiques provoquent la dissolution de la matrice autour de celles-ci, suite à la différence de potentiel électrochimique entre la matrice et les particules ; donc l'existence du couplage galvanique, est révélée. Certains éléments présents dans la composition des particules peuvent avoir un rôle important dans cette corrosion localisée.

La composition chimique après 60 minutes d'immersion, ne change pas de manière significative pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). Pour les particules de phase S-Al₂CuMg, on a constaté la dissolution sélective des éléments, aluminium et magnésium, et l'enrichissement en cuivre. L'évolution de la teneur en aluminium, magnésium et cuivre avant immersion et après 60 minutes immersion pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) est présentée dans la Figure IV-37. Dans le cas des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) la teneur en magnésium varie avec la température du traitement thermique de 20 à 44 at.%. La diminution de la teneur en aluminium ne dépasse pas 1,5 at.% et l'enrichissement en cuivre est inférieur à 7 at.%. Donc, dans le cas des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) on ne peut pas parler d'un mécanisme de « dealloying ».

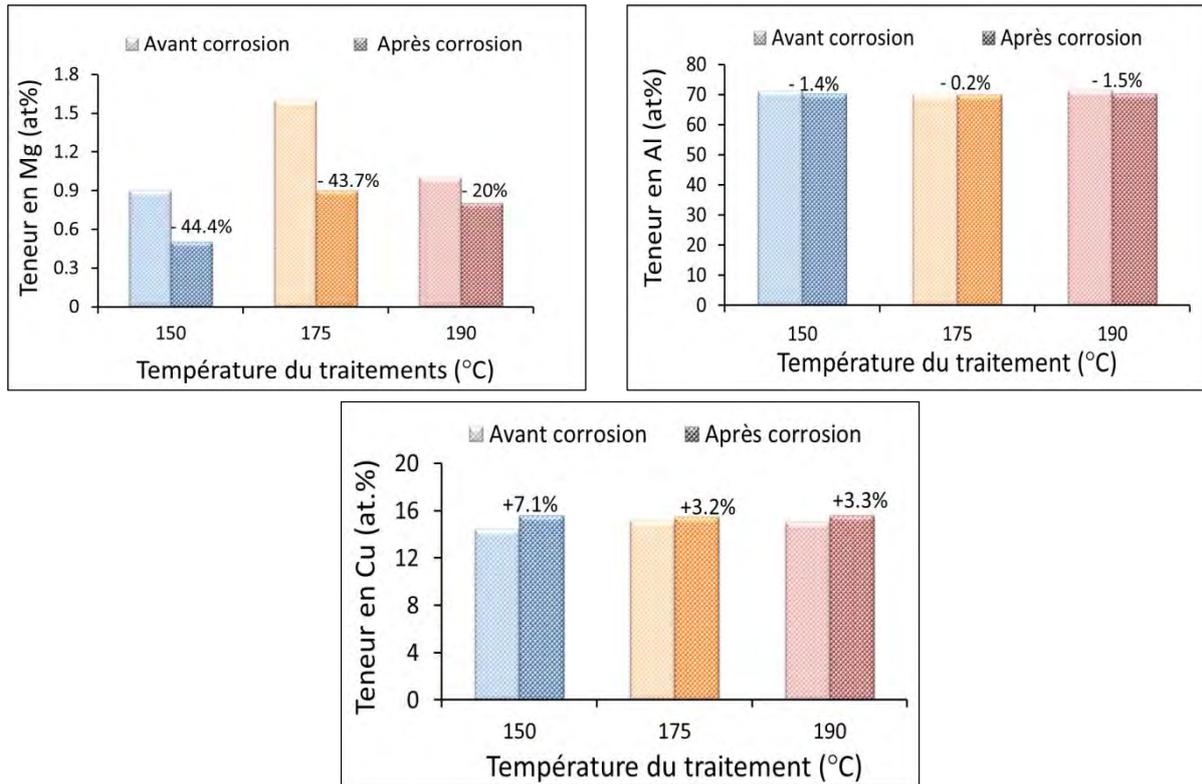


Figure IV-37 : Evolution de la composition chimique des particules intermétalliques Al(Cu,Mn,Fe,Si) après 60 minutes d’immersion dans une solution de Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M.

Boag *et al.* [Boa08] ont suivi l’évolution de la teneur en silicium. Ils ont constaté, après 30 minutes le développement rapide au niveau des particules pauvres en silicium, d’une crevasse complète. Au niveau des particules riches en silicium les crevasses se développent après 30 minutes d’immersion. Après 120 minutes d’immersion, la teneur en silicium est réduite de manière significative, ce qui montre un changement global dans la composition des particules, phénomène induit probablement par la dissolution du silicium. L’évolution de la teneur en silicium, après 60 minutes de corrosion pour l’alliage 2024 sur-revenu à différentes températures est présentée dans la Figure IV-38.

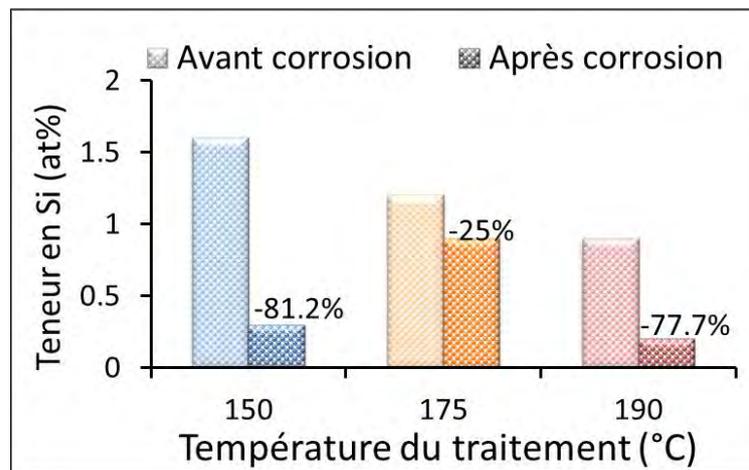


Figure IV-38 : Evolution de la teneur de silicium des particules intermétalliques Al(Cu,Mn,Fe,Si) de l’alliage 2024 T7, après 60 minutes d’immersion dans une solution de Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M.

Une forte diminution de la teneur en silicium (environ 80 %) est constatée dans notre cas pour le traitement de sur-revenu à 150 et 190 °C. Pour le traitement à 175 °C cette diminution est beaucoup plus faible, d'environ 25 %.

IV.2.4 EVALUATION DU TAUX DE CORROSION

De manière générale, le comportement des particules intermétalliques grossières peut être quantifié à partir de différents paramètres : la hauteur, le volume dissout, le nombre des particules corrodées.

A partir des observations AFM/KFM, corrélées avec les observations MEB, nous avons établi le nombre des particules corrodées et non corrodées, après 60 minutes d'immersion. Dans cette étude, le comportement local de l'alliage 2024 dans différents états métallurgiques a été évalué par le taux de corrosion « τ », issue du nombre de particules analysées (non-corrodées et corrodées).

Ce paramètre, a été défini comme :

$$\tau = \frac{\text{Particules corrodées}}{\text{Particules analysées}}$$

Le taux de corrosion a été calculé pour les particules intermétalliques grossières de l'état T351 à 82 %. Le taux de corrosion de l'état sur-revenu (T7) a été comparé à celui de l'état revenu (T6). Les résultats (Tableau IV-11) montrent que le taux de corrosion a fortement diminué (≈ 10 %) pour les états T7-175 et T7-190 en comparaison avec les états T6-175 et T6 -190 (≈ 60 %). Le taux de corrosion de l'état T7-150 (35 %) a légèrement diminué par rapport à celui de l'état T6-150 (55 %).

Tableau IV-11 : Taux de corrosion pour l'alliage 2024 T351, revenu au pic et après le pic de dureté.

| Etat métallurgique | Taux de corrosion - 60 min (°C) |
|--------------------|------------------------------------|
| T6-150 | 55% |
| T7-150 | 35% |
| T6-175 | 45% |
| T7-175 | 7,5% |
| T6-190 | 63% |
| T7-190 | 10% |
| T351 | 82% |

Les valeurs du taux de corrosion mettent en évidence l'effet du traitement de sur-revenu (T7) dans la limitation de phénomènes de corrosion localisée, au détriment du traitement de revenu (T6). La comparaison des valeurs du taux de corrosion montre la tendance à la diminution du nombre de particules corrodées, après un traitement de sur-revenu, plus

importante pour 175 °C et 190 °C. Donc, en ce qui concerne la résistance à la corrosion, il est justifié d’appliquer à notre alliage un traitement de sur-revenu (T7). Mais dans les paragraphes suivants, on va étudier aussi l’influence de ces traitements thermiques en ce qui concerne l’abattement des propriétés mécaniques de l’alliage sous l’effet de l’endommagement par corrosion.

IV.3 ABATTEMENT DES PROPRIETES MECANIQUES A DIFFERENTES ECHELLES

L’effet de la corrosion les propriétés mécaniques a été suivi. Les échantillons ont été prélevés dans le sens L/TL, sachant que ce sens est sensible à la corrosion, particulièrement la corrosion intergranulaire se propage suivant la direction L.

L’endommagement de l’alliage 2024 en corrosion localisée se traduit par la notion d’abattement de propriétés mécaniques. Pantelakis *et al.*, [Pan00, Ale09] ont évalué les propriétés mécaniques résiduelles (contrainte maximale en traction, limite d’élasticité, allongement à la rupture) de différents alliages d’aluminium, parmi lesquels l’alliage AA2024. Ils ont constaté que l’immersion dans un milieu corrosif diminue les propriétés mécaniques de l’alliage. L’abattement est plus important dans les milieux riches en ions chlorures.

Tout d’abord, une analyse statistique des défauts développés pour chaque type de traitement thermique appliqué a été réalisée, dans le but d’expliquer l’abattement des propriétés mécaniques, selon un protocole développé par Augustin *et al.* [Aug08] et Laringnon *et al.* [Lar11].

IV.3.1 MORPHOLOGIE DES DEFAUTS CAUSANT L’ABATTEMENT (ENDOMMAGEMENT)

La morphologie des défauts développés après immersion en milieu NaCl 1M et l’influence du traitement de revenu a été caractérisée à partir des observations en microscopie optique. Des échantillons cubiques à faces polies (1 µm), ont été immergés dans les mêmes conditions que celles utilisées ensuite pour l’étude de l’abattement des propriétés mécaniques (milieu aéré de NaCl 1M, pendant 4 jours).

De manière générale, nous avons suivi l’endommagement développé en fonction de l’état métallurgique, donc dans notre cas sous l’effet de la température et la durée du traitement. En plus, une analyse a été faite en ce qui concerne la densité de défauts observée et la profondeur des défauts. Les observations ont été réalisées sur la face TC/TL, étant connue la sensibilité à la corrosion du matériau sur la direction L. Dans le travail de Zhang *et al.* [Zha00] a été mise en évidence une anisotropie de la cinétique de propagation de la corrosion intergranulaire. Une structure à grains fins et équiaxes diminue la cinétique de propagation des défauts intergranulaires et une microstructure avec fibrage dans l’état brut de laminage augmente cette anisotropie.

La Figure IV-39 présente les micrographies optiques obtenues sur des échantillons T351(a), revenu au pic -T6- (b, d, f) et sur-revenu -T7- (c, e, g) après 4 jours d’immersion. Les observations ont mis en évidence d’une part la morphologie des défauts et d’autre part, une profondeur accrue de propagation de la corrosion après le traitement de revenu.

En comparant les micrographies optiques nous avons constaté le développement de défauts de nature intergranulaire (T351) et aussi intragranulaire (après traitement de revenu). En

ce qui concerne la taille des défauts, on peut remarquer une différence évidente. Par rapport à l'état T351 (Figure IV-39 a), pour les échantillons traités par revenu au pic de dureté (T6) on constate des défauts d'une profondeur accrue.

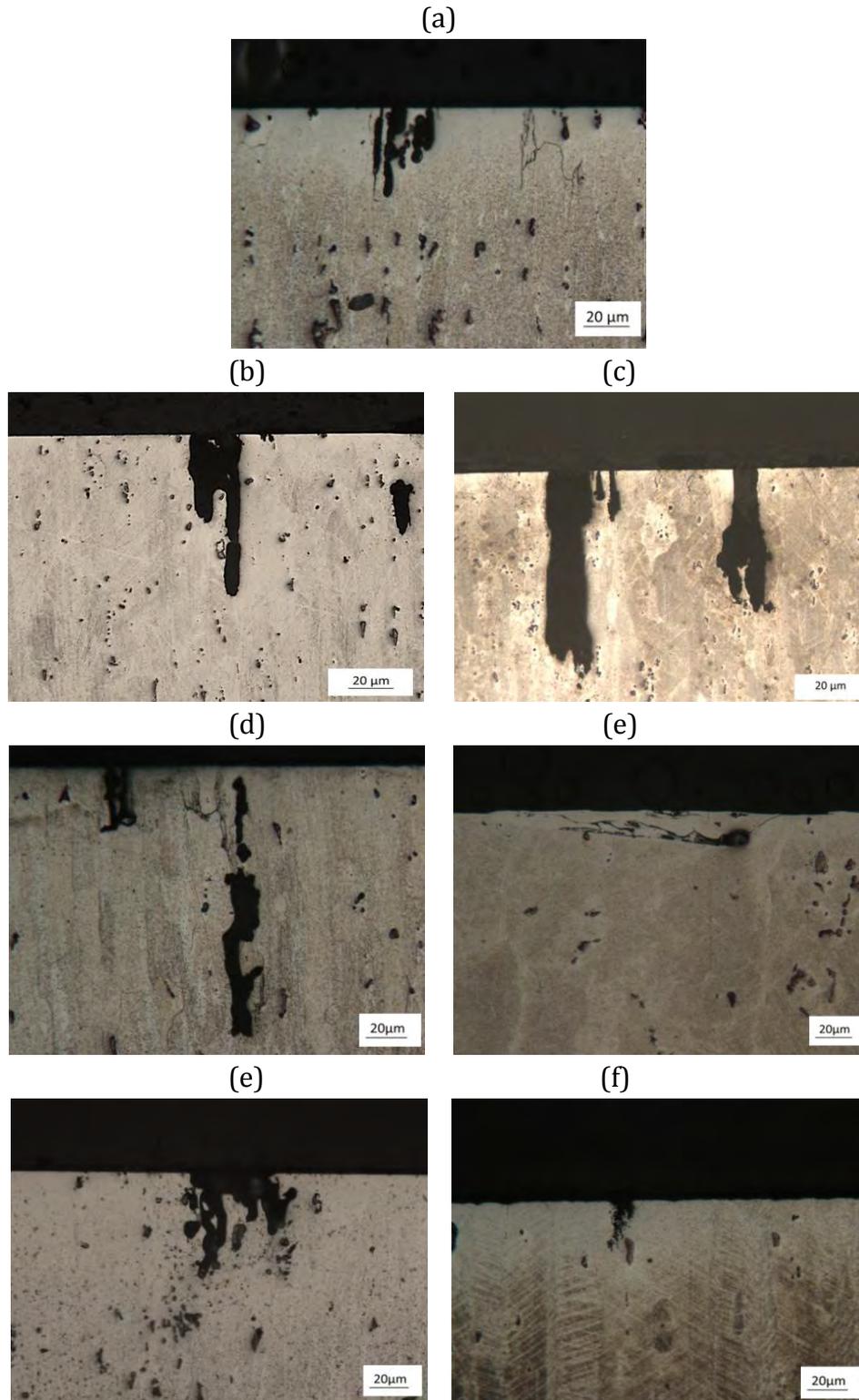


Figure IV-39 : Micrographies optiques de la morphologie des défauts développés pour l'alliage 2024 soumis aux différents traitement : T351 (a), revenu à 150 °C (b), sur-revenu à 150 °C (c), revenu à 175 °C (d), sur-revenu à 175 °C (e), revenu à 190 °C (f), sur-revenu à 190 °C (g).

Les données acquises pour chaque paramètre analysé (nombre de joints de grains corrodés, profondeur moyenne, profondeur maximale, densité des défauts) à partir de l’analyse des sections en coupe au microscope optique sont présentés dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Taux de corrosion pour l’alliage 2024 T351, revenu au pic et après le pic de dureté.

| Paramètres analysés | T351 | T6-150 | T7-150 | T6-175 | T7-175 | T6-190 | T7-190 |
|--|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Nb joints de grains corrodés /Nb joints de grains analysés | 0,40 | 0,46 | 0,39 | 0,35 | 0,26 | 0,49 | 0,24 |
| Profondeur moyenne arithmétique (µm) | 34 ± 7 | 58 ± 19 | 57 ± 11 | 39 ± 3 | 22 ± 7 | 34 ± 7 | 20 ± 2 |
| Profondeur moyenne géométrique (µm) | 23 ± 4 | 25 ± 5 | 26 ± 3 | 28 ± 2 | 19 ± 3 | 24 ± 4 | 17 ± 2 |
| Profondeur maximale (µm) | 144 | 356 | 326 | 182 | 77 | 263 | 52 |
| Nombre défauts | 63 | 59 | 34 | 54 | 41 | 42 | 31 |
| Densité de défauts (nb def/mm) | 7 | 7 | 5 | 6 | 4 | 5 | 4 |

Pour les échantillons traités 28 jours à 150 °C (T6-150) (Figure IV-39 b), la profondeur maximale atteint 356 µm. Aussi, pour les deux autres températures, les valeurs trouvées sont supérieures à celles mesurées pour l’état T351. Si la durée du traitement est prolongée, on constate à 150 °C, après 36 jours (T7-150) (Figure IV-39 c) que la profondeur maximale atteinte est comparable à celle déterminée après 28 jours du traitement. Après le traitement de sur-revenu à 175 °C (T7-175) (Figure IV-39 e) et 190 °C (T7-190) (Figure IV-39 g), on constate une diminution significative de la profondeur maximale des défauts; les valeurs trouvées sont inférieures à 100 µm.

De même, nous avons suivi l’évolution du nombre de joints de grains attaqués en fonction de l’état métallurgique. Les valeurs de taux de grains corrodés sont comparables pour les états T351 et revenu au pic de dureté (T6). Les plus affectés sont les échantillons T6-150 et T6-190. Le moins affecté semble être l’échantillon T7-175. Donc, le traitement de sur-revenu réduit le nombre de grains corrodés, mais toujours pour le traitement à 150 °C pour 36 jours le taux est élevé par rapport aux deux autres traitements.

Dans une étude récente, Larignon *et al.* [Lar11] ont réalisé une analyse statistique concernant la morphologie des défauts intergranulaires développés après 24 et 72 h d’immersion dans NaCl 1M de l’alliage 2024. Les résultats révèlent (0,16 % pour 24 h et 0,19 % pour 72 h) un taux de corrosion qui augmente avec le temps d’exposition. Notre étude concerne des durées d’exposition plus longues, jusqu’à 96 heures. Dans notre cas après une exposition de 96 heures, nous avons constaté la même tendance concernant l’état T351, mais comme le temps d’exposition est plus long le taux de corrosion des joints de grains est supérieur à celui déterminé par Larignon *et al.* [Lar11].

La Figure IV-40 représente la distribution statistique des défauts en fonction leur taille. Une proportion de défauts très longs pour le traitement réalisé à 150 °C pour 28 jours respectivement 36 jours (Figure IV-40a) est observée. Pour les autres traitements, la distribution ne met en évidence aucune différence significative, à l’exception de la présence de quelques défauts plus longs observés après traitement de revenu à 175 °C et 190 °C, qui ne sont pas observés pour l’état T351.

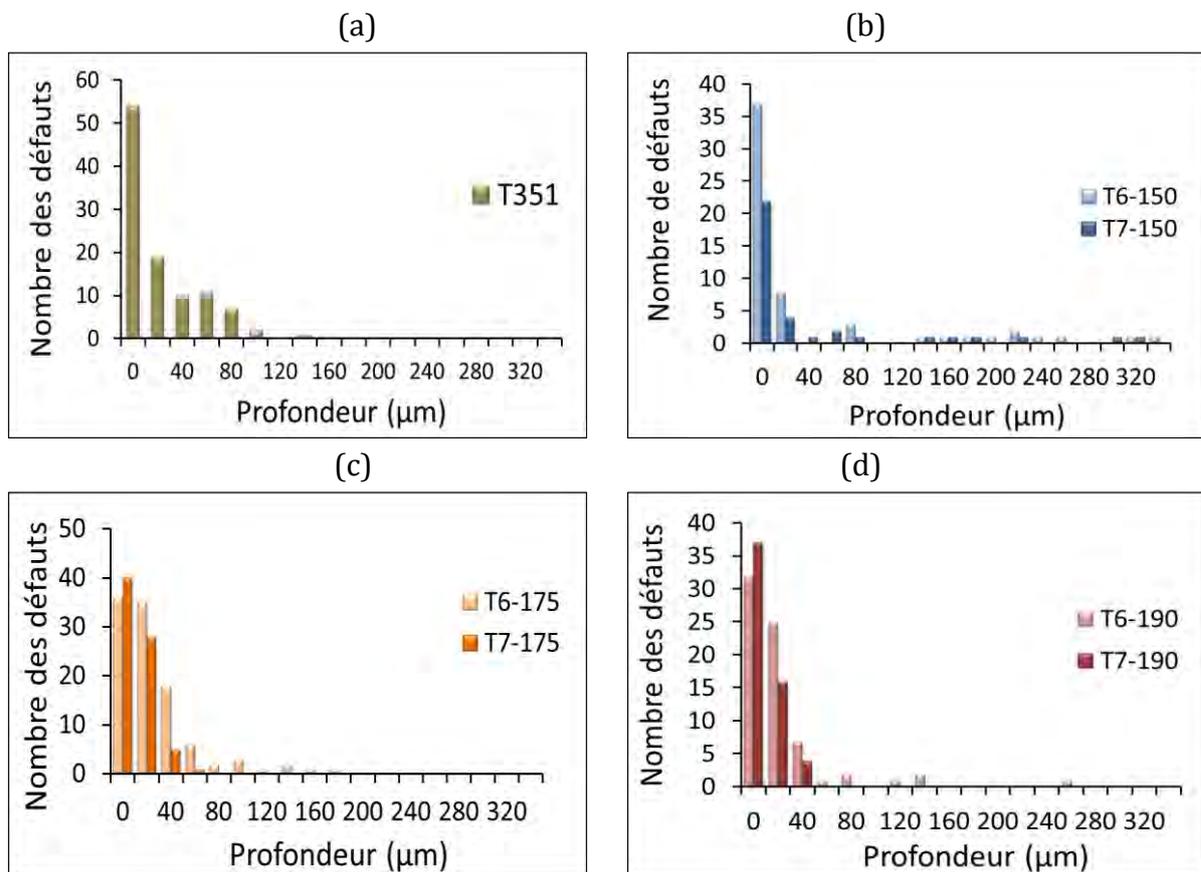


Figure IV-40 : Distribution du nombre des défauts en fonction de leur taille pour l’alliage 2024: T351 (a), revenu et sur-revenu à 150 °C (b), revenu et sur-revenu à 175 °C (c) et revenu et sur-revenu à 190 °C (d).

IV.3.2 ABATTEMENT DES PROPRIETES MECANQUES A L’ECHELLE MACROSCOPIQUE

Le comportement mécanique des alliages d’aluminium 2024 après immersion dans une solution chlorurée de NaCl 1M a été évalué dans un premier temps par des essais de traction à l’échelle macroscopique. Ces essais représentent une étude globale concernant l’influence du milieu chloruré sur les propriétés mécaniques : contrainte maximale en traction (R_m), limite d’élasticité (R_e) et allongement à la rupture ($A\%$).

Les éprouvettes de traction ont été immergées dans une solution de NaCl 1M pour une durée de 96 h. Le pH a été maintenu à 6-6.5 et la température de la solution gardée constante à 20°C, à l’aide d’un cryostat.

On a comparé les résultats des propriétés mécaniques obtenues après 96h de corrosion avec les propriétés mécaniques des échantillons sains. Aussi, les résultats pour l’alliage 2024 dans les états sur-revenus ont été comparés avec les résultats de l’alliage 2024 T351. La Figure

IV-41 présente les résultats des essais de traction réalisés sur les échantillons non-corrodés et corrodés, après trois traitements thermiques : T351, revenu au pic (T6) et sur-revenu (T7).

Les propriétés mécaniques après le traitement de revenu au pic de dureté (T6) sont supérieures à celles retrouvées après le pic de dureté (T7). Les courbes de traction, dans le domaine élastique pour les éprouvettes corrodées et non corrodées ont la même allure. Les courbes contrainte-allongement sont superposées. Le traitement thermique n’as donc pas une influence significative sur le comportement élastique de l’alliage.

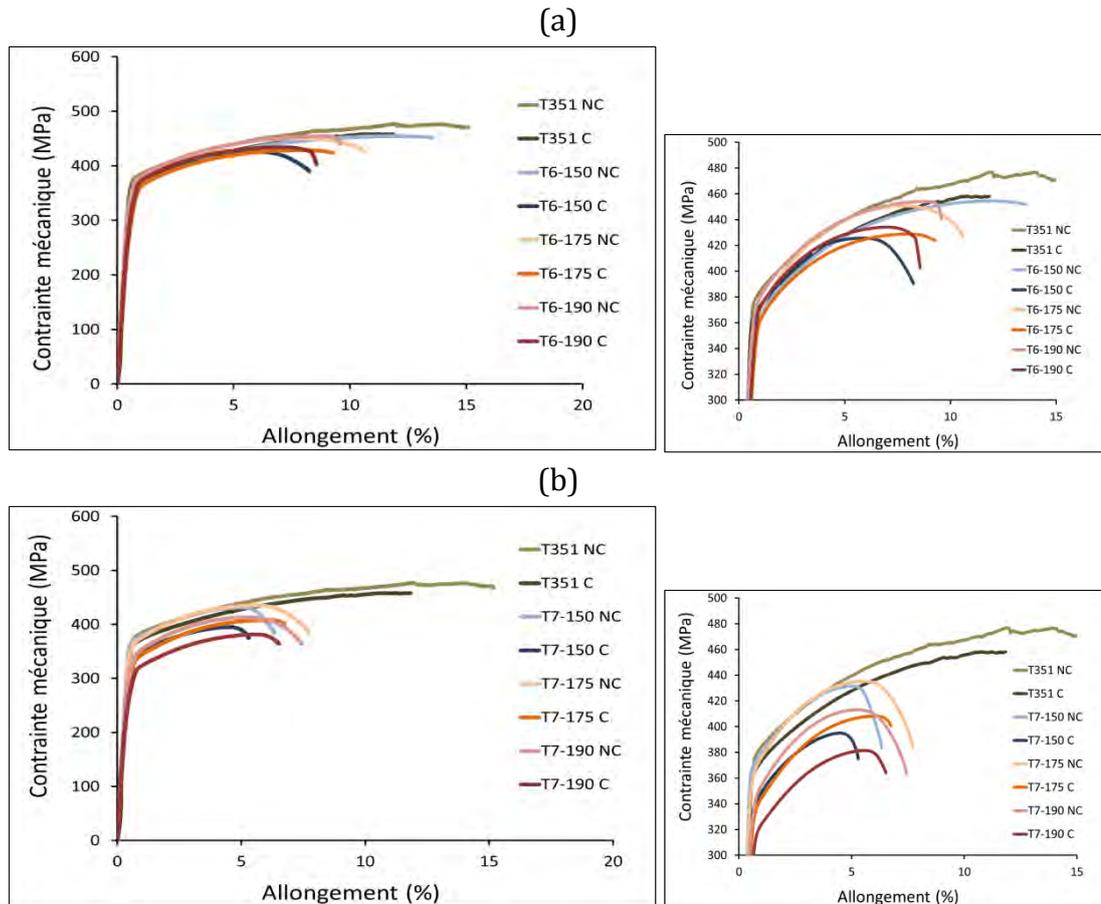


Figure IV-41 : Courbes de traction contrainte-allongement pour des éprouvettes saines et corrodées, T351, revenu (a) et sur-revenu (b) dans un milieu NaCl 1M pendant 96h.

Après 96 h d’exposition dans le milieu salin, dans le domaine plastique la tendance des courbes des états revenus est de se restreindre avant rupture. L’immersion dans le milieu chlorure fortement concentré induit une diminution importante des propriétés mécaniques. On a calculé l’abattement des propriétés mécaniques après immersion comme rapport entre les valeurs mesurées pour les échantillons non corrodés et celles des échantillons corrodés, exprimé en pourcentage.

La Figure IV-42 présente les valeurs moyennes des propriétés mécaniques comparées, avant et après immersion de 96 h, pour l’état revenu au pic (T6) et après le pic de dureté (T7). L’état T351 a été considéré comme l’état de référence. L’abattement calculé sur la contrainte maximale en traction, la limite élastique et l’allongement à la rupture a été calculé pour chaque état.

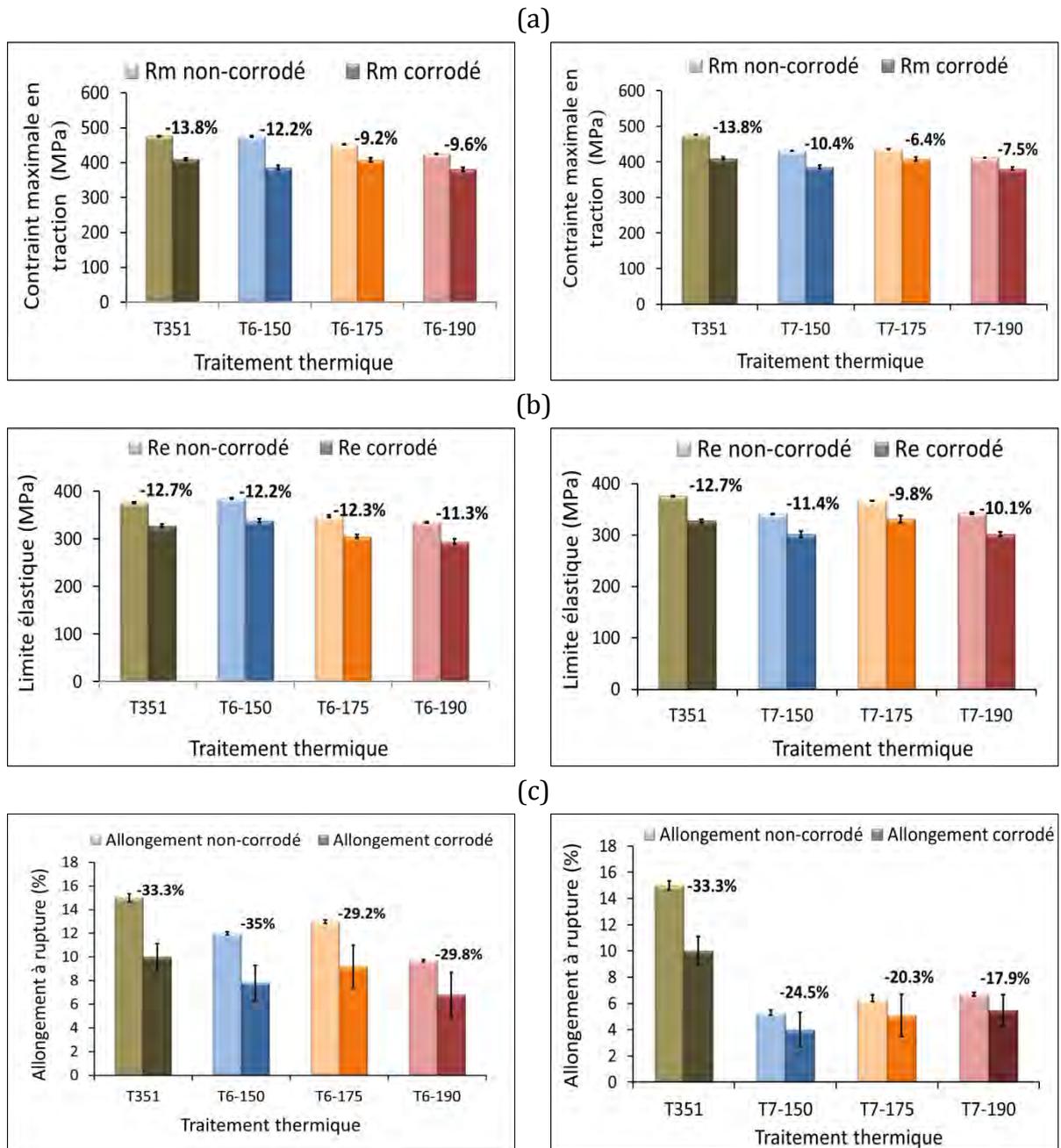


Figure IV-42 : Abattement des propriétés mécaniques après immersion dans un milieu NaCl 1M pendant 96 h : contrainte maximale en traction (a), limite élastique (b) et allongement à rupture (c).

Si on compare l'abattement des contraintes maximales en traction des états revenu au pic (T6) et revenu après le pic (T7) on constate que l'abattement est plus important pour l'état T6. Par ailleurs, l'analyse des défauts a mis en évidence le développement de défauts longs et un taux de grains corrodés plus important par rapport au traitement de sur-revenu.

Pour les états T351 et T6, l'abattement correspond à une diminution de contrainte maximale en traction de 50 MPa (13,8 %) respectivement 70 MPa (18,3 %). A l'état T7 la contrainte maximale en traction diminue de 50 MPa (15,8 %) pour le traitement réalisé à 150°C et de 30 MPa (6,4 %) pour les traitements réalisés à 175 °C et 190 °C. L'évolution de la limite

élastique suit la tendance notée pour la contrainte maximale en traction, l'abattement correspond à une diminution d'environ 40 MPa.

Après 96 heures d'immersion la plus importante dégradation est remarquée pour l'allongement à la rupture. Ainsi, pour l'état revenu au pic (T6) l'abattement est de 35 % pour T6-150 et T6-175 et 20 % pour T6-190. A l'état sur-revenu (T7) l'abattement est 20 %. L'abattement à la rupture en moyenne à l'état T6 et T351 est supérieur par rapport à celui de l'état T7. Cette variation est indépendante de la température du traitement. De plus, l'allure des courbes contrainte – déformation avec un domaine d'allongements non repartis restreint, montre bien l'effet de la corrosion localisée sur la striction.

On peut conclure qu'une température basse associée avec un long temps de traitement (dans notre cas 28/36 jours) augmente l'abattement des propriétés mécaniques. Pour des températures élevées (175 et 190 °C) et de durée de l'ordre 1-2 jours, l'abattement des propriétés est plus faible.

Il est important de préciser que la combinaison température-temps joue un rôle important sur l'évolution des phénomènes de corrosion. Ainsi, les échantillons traités à basse température et pour une durée longue (150 °C pour 28 jours, respectivement 36 jours) semblent révéler plus de grains corrodés que les échantillons traités à températures supérieures (175 et 190 °C) et sur des durées inférieures.

IV.3.3 ABATTEMENT DES PROPRIETES MECANIQUES A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE

A l'échelle microscopique, l'effet de la corrosion a été suivi par des essais de microtraction après immersion dans un milieu corrosif de type NaCl 1M et au niveau des particules intermétalliques, par des essais de nanoindentation après immersion dans la solution de Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M.

IV.3.3.1 INFLUENCE DU MILIEU CORROSIF SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Des éprouvettes de microtraction, ont été immergées dans une solution de NaCl 1M désaérée et maintenues à potentiel libre pendant 96 heures. La face exposée au milieu est le plan TL/TC (le sens L étant le sens privilégié de la propagation de la corrosion). Les échantillons soumis à la corrosion ont été polis miroir. Les têtes des éprouvettes ont été protégées à l'aide d'un vernis, ainsi seule la zone utile a été corrodée sur les quatre faces.

A la fin des essais, les échantillons ont été rincés à l'acétone et maintenus dans un bain à ultrason pour éliminer les produits de corrosion. Les valeurs du potentiel libre ont été suivies durant les essais d'immersion. Nous n'avons pas observé des changements concernant des valeurs d'OCP, ces valeurs étant comparables avec celles présentées dans le paragraphe IV.1.1. Comme on peut voir dans la Figure IV-43, pour l'état T351 le potentiel libre se stabilise à la fin des essais vers -650 mV et pour les états sur-revenus les valeurs sont autour de -750 mV.

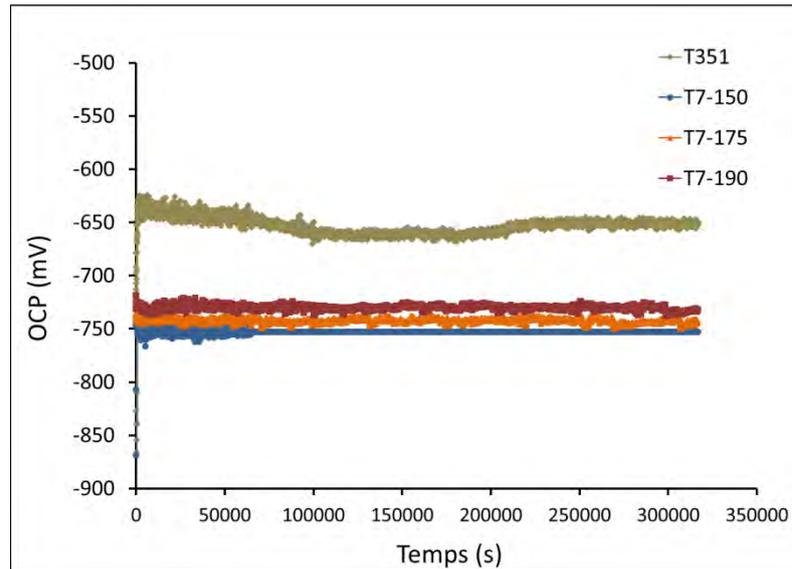


Figure IV-43 : Evolution du potentiel libre durant les essais d’immersion dans NaCl 1M pour l’alliage 2024 T351 et sur-revenu à 150, 175 et 190 °C.

En microscopie optique (Figure IV-44) les surfaces de la zone utile pour chaque état soumis à la corrosion présentent des phénomènes de corrosion localisée.

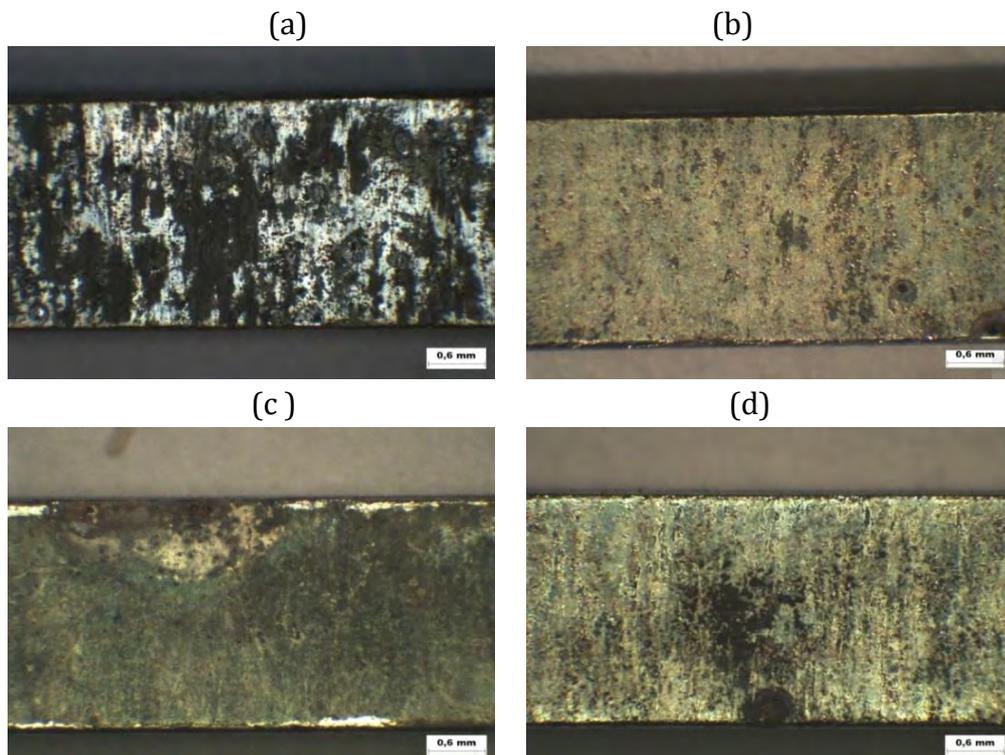


Figure IV-44 : Observations de la surface (TC/TL) en micrographie optique de la zone utile immergée en NaCl 1M, sur alliage 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d).

Les observations ont révélé une surface plus attaquée pour l’état T351, alors que, pour les états sur-revenus les phénomènes de corrosion sont plus localisés, la surface corrodée apparaît moins attaquée. Les observations des surfaces par MEB (Figure IV-45) avant essais de

microtraction mettent en évidence la présence des piqûres profondes. Le nombre de piqures observées sur les échantillons sur-revenus semble être moins important que celui pour l’état T351, mais les piqûres semblent profondes.

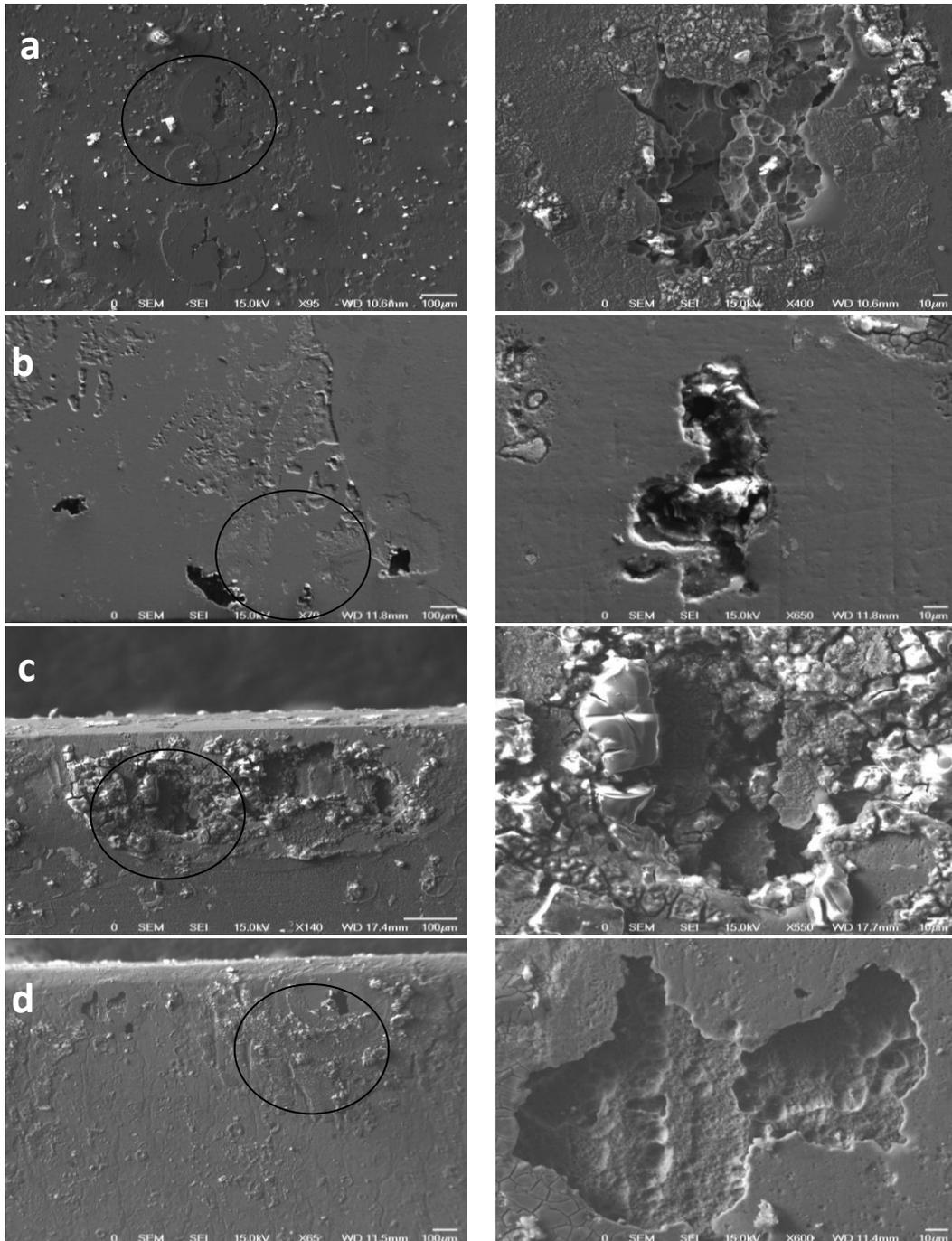


Figure IV-45 : Etat de la surface après immersion dans NaCl 1M, 96h de l’état T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d).

La Figure IV-46 présente une courbe pour chaque condition de traitement thermique, avant corrosion et après corrosion. L’abatement des propriétés mécaniques à l’échelle locale, résultant de la corrosion a été mise en évidence par l’analyse des contraintes maximales en traction, des limites élastiques et des allongements à la rupture des éprouvettes corrodées.

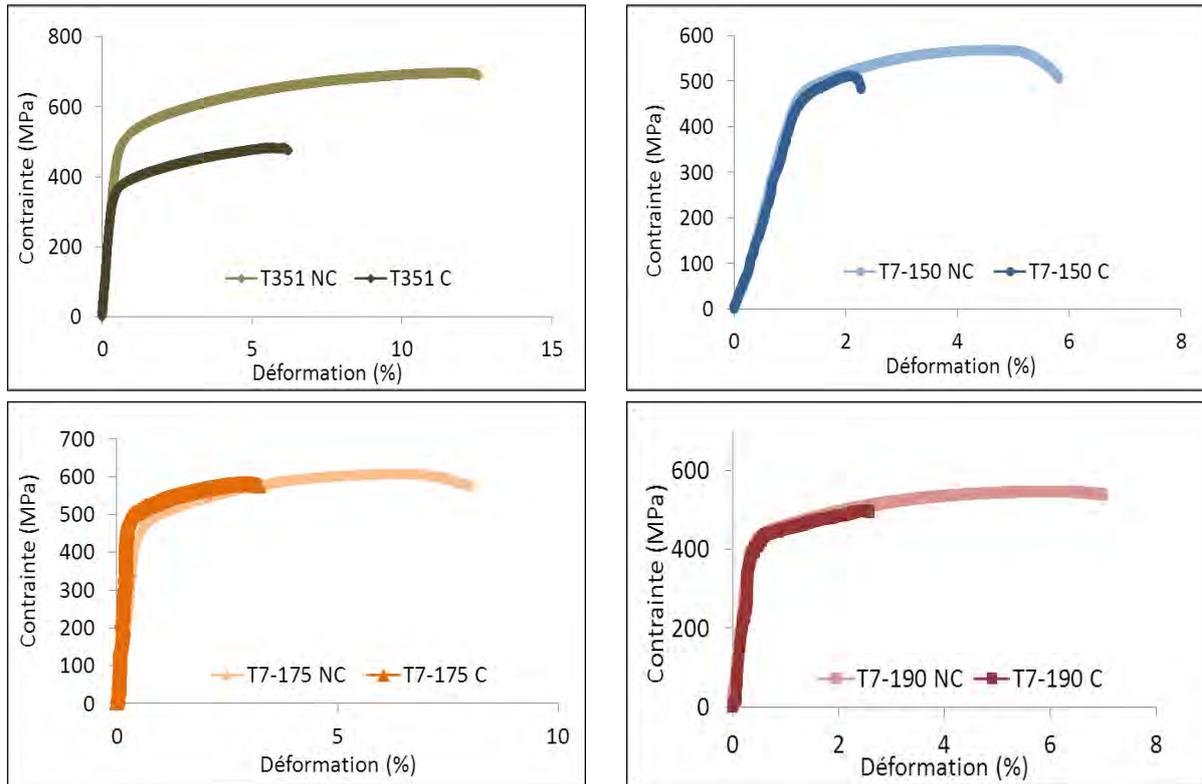


Figure IV-46 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour chaque condition de traitement thermique après une exposition de 96 h dans NaCl 1 M, désaéré, à potentiel libre.

Si pour l'état T351, nous avons observé un abattement des trois caractéristiques (contrainte maximale en traction, limite d'élasticité, allongement à rupture), pour les états sur-revenus nous avons constaté une forte perte de ductilité. Dans le domaine élastique les courbes des éprouvettes non-corrodées et corrodées sont presque superposées ; on peut donc supposer qu'aucun défaut dû à la corrosion ne se développe. Dans le domaine plastique, les défauts de corrosion se manifestent et conduisent à la localisation de la déformation et en final à la rupture prématurée des éprouvettes corrodées.

Le Tableau IV-13 présente les valeurs des propriétés mécaniques obtenues à partir des courbes contrainte-déformation. Il faut préciser que les valeurs présentées sont les valeurs moyennes calculées pour deux essais.

Tableau IV-13 : Propriétés mécaniques suite à une exposition de 96 h dans une solution de NaCl 1M.

| Etat métallurgique | Rm (MPa) | Re (MPa) | A (%) |
|--------------------|----------|------------|-----------|
| T7-150 | 485 ± 34 | 421 ± 26 | 2,1 ± 0,1 |
| T7-175 | 539 ± 40 | 441 ± 37 | 3,1 ± 0,7 |
| T7-190 | 495 ± 10 | 396 ± 13 | 2,3 ± 0,3 |
| T351 | 530 ± 50 | 393 ± 17,5 | 6,3 ± 0,1 |

L’abattement à l’échelle microscopique des propriétés mécaniques en fonction du traitement thermique appliqué a été calculé de la même manière que pour l’échelle macroscopique. Dans la Figure IV-47 sont présentées sous forme d’histogrammes les propriétés mécaniques avant et après corrosion, ainsi que l’abattement calculé.

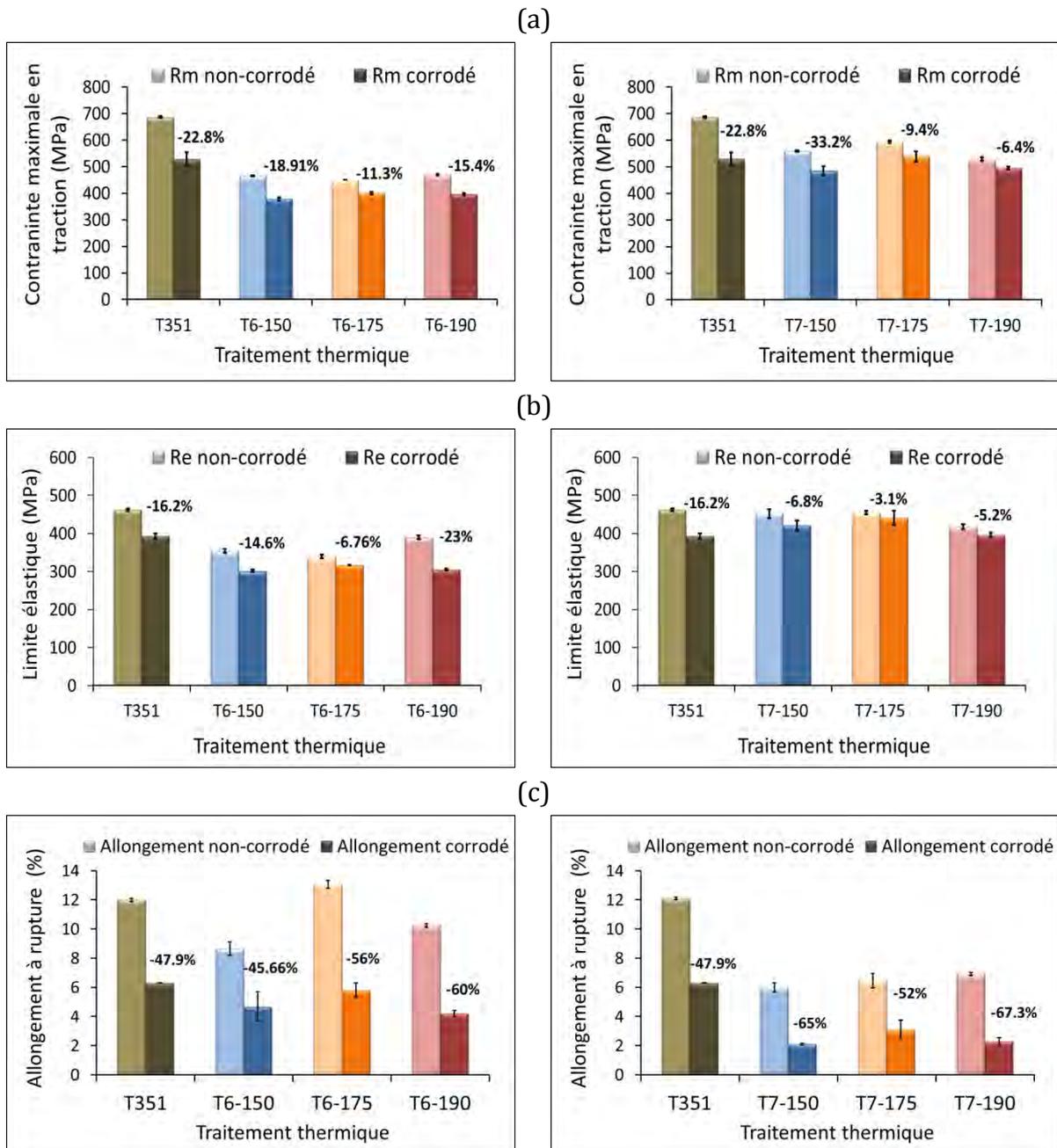


Figure IV-47 Abattement des propriétés mécaniques après immersion dans un milieu NaCl 1M pendant 96h : contrainte maximale en traction (a), limite élastique (b) et allongement à rupture (c), en fonction du traitement.

On peut remarquer, pour les états sur-revenus un abattement faible des contraintes maximales en traction et des limites élastiques. En ce qui concerne l’allongement, l’abattement dépasse 50 %, montrant bien l’effet de l’endommagement résultant de la corrosion localisée.

Des piqûres larges et profondes accompagnent les défauts intergranulaires. Dans leur travail concernant les défauts intergranulaires développés au niveau de l’alliage 2024 T351 Pauze *et al.* [Pau08] ont montré que pour des durées d’immersion importantes, aucun sillon de corrosion intergranulaire n’a été pas observé sans piqûres sévères. Ainsi, la Figure IV-48 présente un défaut de corrosion associé à la piqûration, tel que nous avons observé.



Figure IV-48 : Défaut de corrosion intergranulaire associé avec la piqûration.

Les piqûres observées sur les surfaces corrodées sont induites par la présence d’hétérogénéités structurales. Comme il est déjà relaté dans bibliographie, la corrosion par piqûres comporte deux étapes : amorçage et propagation des piqûres.

Dans l’étape d’amorçage, les piqûres se développent sur les particules intermétalliques grossières. En fonction de leur caractère électrochimique, soit les particules sont dissoutes, soit c’est la matrice adjacente. Comme nous avons montré dans le paragraphe IV-2, concernant l’étude des phénomènes de corrosion au niveau des particules intermétalliques grossières par AFM/KFM, la nature électrochimique influence leur comportement en corrosion :

- les particules de phase Al_2CuMg , initialement anodiques, se dissolvent de manière sélective (dissolution d’aluminium et magnésium) et s’enrichissent en cuivre.
- le caractère cathodique des particules de type $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ induit la dissolution de la matrice adjacente.

Les observations MEB et analyses EDX (Figure IV-49) confirment la dissolution et l’enrichissement en cuivre des particules Al_2CuMg et la dissolution de la matrice pour les particules $Al(Cu,Mn,Fe,Si)$ (Figure IV-50).

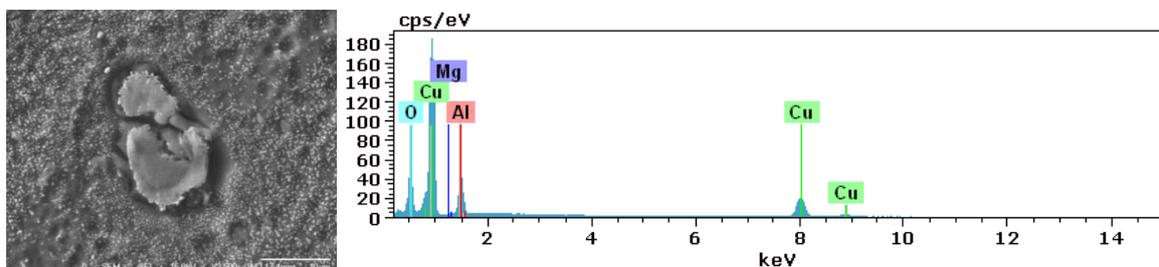


Figure IV-49 : Comportement électrochimique des particules Al_2CuMg dans $NaCl$ 1M, désaéré, à potentiel libre après une exposition de 96h.

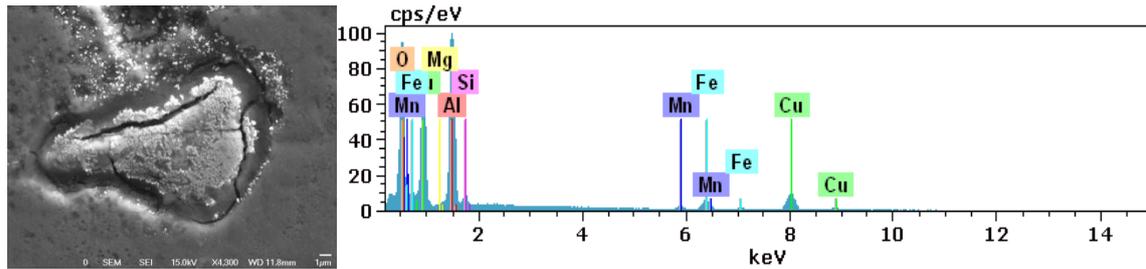


Figure IV-50 : Comportement électrochimique des particules Al(Cu,Mn,Fe,Si) dans NaCl 1M, désaéré, à potentiel libre après une exposition de 96h.

Par ailleurs, les phénomènes de corrosion intergranulaire sont développés. Il est avéré, que la corrosion intergranulaire est due à la précipitation intergranulaire riche en cuivre et à la présence d'une zone appauvrie en cuivre au voisinage de joint de grains [Ket63, Gal70, Sug75, Gui98]. La présence des précipités riches en cuivre et des zones appauvries en cuivre entraîne un couplage galvanique entre la matrice et la PFZ et entre la PFZ et les précipités intergranulaires. La dissolution sélective des précipités entraîne l'enrichissement en cuivre et le couplage entre la matrice et les précipités, et donc grâce à un chemin anodique sélectif, la corrosion intergranulaire se développe.

IV.3.3.2 EFFET D'UNE PRECONTRAINTE (OU ECROUISSAGE) SUR LA SENSIBILITE A LA CORROSION LOCALISEE

Dans ce paragraphe l'objectif est d'étudier l'influence d'une précontrainte appliquée sur la cinétique de propagation de la corrosion localisée (intergranulaire) pour l'alliage 2024 sur-revenu. Les travaux d'Augustin *et al.*, [Aug08] ont montré que l'application d'une contrainte mécanique favorise le développement de la corrosion intergranulaire par rapport à la corrosion par piqûres. Ils considèrent que la contrainte est un facteur de premier ordre sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire (initiation et propagation de la corrosion). Les facteurs qui favorisent la corrosion intergranulaire sont la présence des zones PFZ et la nature du milieu. En appliquant un traitement thermique de revenu, on pourra abaisser la sensibilité à la corrosion intergranulaire en favorisant la corrosion intragranulaire. La précipitation lors du revenu peut augmenter le couplage galvanique entre la solution solide et les précipités et ainsi concentrer l'attaque dans le grain [Spe72].

Des essais d'immersion en milieu NaCl 1M pendant 96 heures ont été menés sur des éprouvettes de microtraction prédeformées. La réponse du matériau sollicité a été comparée à celle du matériau non sollicité. La contrainte maximale appliquée a été calculée à partir de la formule :

$$\delta_{max} = R_e + \frac{R_m - R_e}{3}$$

Le logiciel Microtest avec lequel est équipée la platine de microtraction DEBEN, nous permet d'imposer la charge calculée à partir de la formule ci-dessus pour chaque état (T351 et sur-revenu). Les courbes contrainte – déformation pour l'alliage 2024-T351 et les états sur-revenus après écrouissage initial sont présentées dans la Figure IV-51. Le Tableau IV-14

synthétise les valeurs du taux de déformation appliqué, la charge et la déformation correspondante.

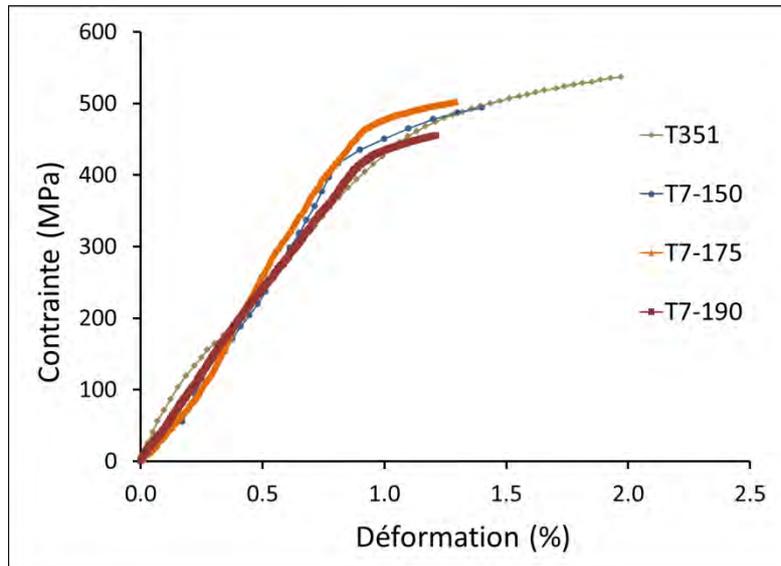


Figure IV-51 : Courbes contrainte-déformation pour la charge imposée de l’alliage 2024 T351, T7-150, T7-175 et T7-190.

Tableau IV-14 : Valeurs issues des courbes contraintes-déformation relatives à la précontrainte appliquée et à la charge et la déformation correspondantes.

| États métallurgiques | Précontrainte (MPa) | Charge (N) correspondante | Déformation correspondante (%) |
|----------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------|
| T7-150 | 490 | 1470 | 0,5 |
| T7-175 | 501 | 1503 | 0,9 |
| T7-190 | 455 | 1365 | 0,9 |
| T351 | 540 | 1620 | 0,9 |

Les surfaces sollicitées mécaniquement et corrodées ont été observées par microscopie optique. En comparaison, avec les éprouvettes non sollicitées mécaniquement l’influence de la contrainte apparaît plus évidente.

La Figure IV-52 présente les observations en microscopie optique des éprouvettes prédéformées corrodées dans NaCl 1M pendant 96h. Le nombre de défauts développés est largement supérieur sur les éprouvettes corrodées et sollicitées mécaniquement au préalable. Suite à une contrainte mécanique appliquée, les grains peuvent être sollicités en traction et en cisaillement, ce qui détermine le développement et la propagation des défauts de corrosion de manière différente. Par rapport aux surfaces non-sollicitées mécaniquement, les surfaces sollicitées en traction apparaissent moins sensibles à la corrosion par piqûres; mais l’application de la contrainte favorise le développement de la corrosion intergranulaire. Les phénomènes de corrosion intergranulaire semblent être plus marqués pour les alliages d’aluminium AA2024 traités thermiquement (Figure IV-53).

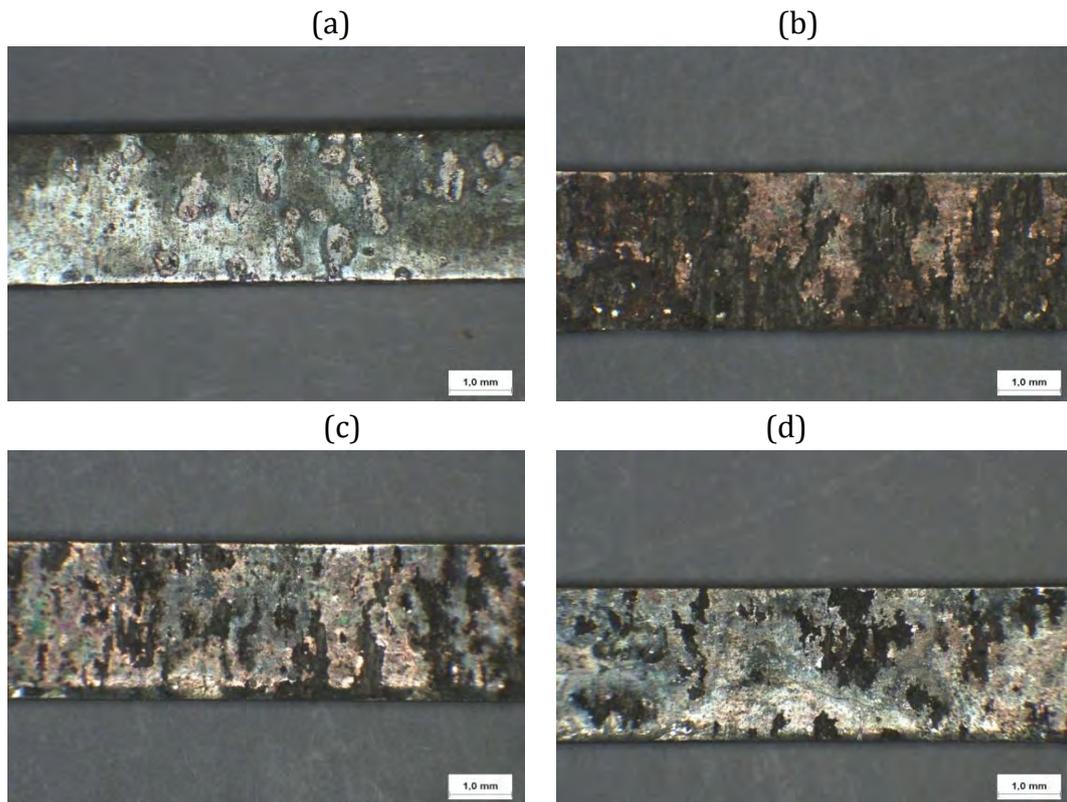


Figure IV-52 : Micrographie optique des éprouvettes après immersion dans le milieu de NaCl 1M, pendant 96 h, sollicitées mécaniquement, pour 2024 T351 (a) et sur-revenus à : 150 (b), 175 (c) et 190 °C (d).

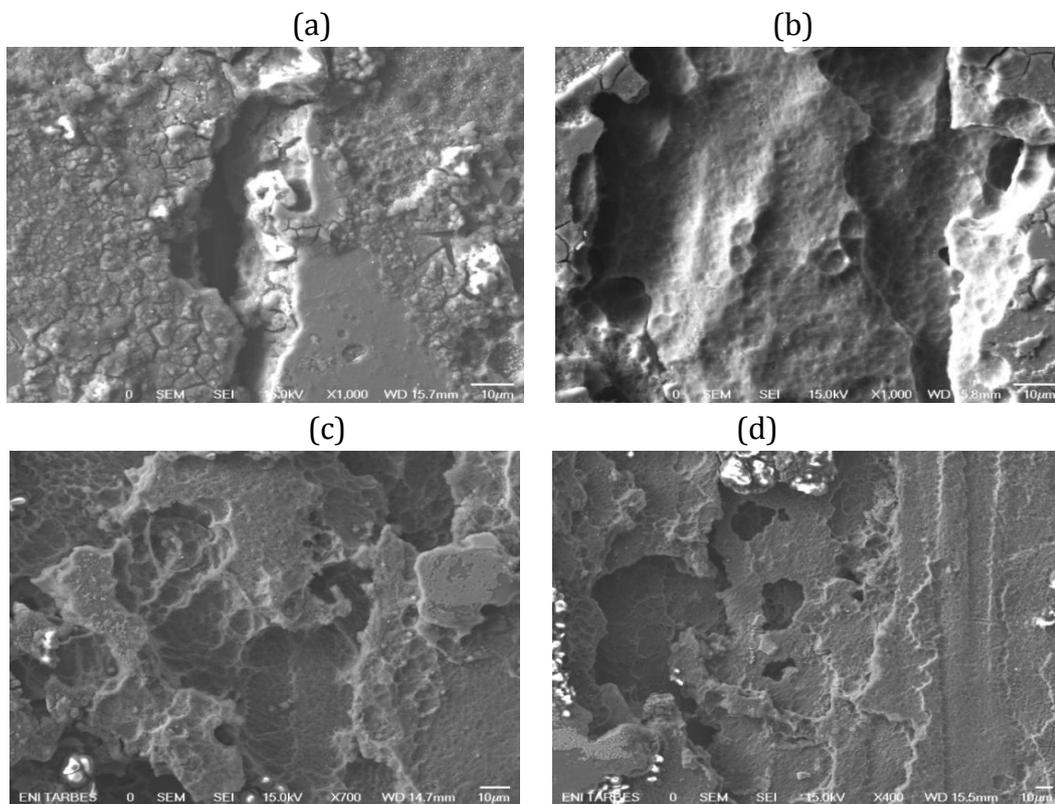


Figure IV-53 : Observations MEB de la surface après immersion dans le milieu de NaCl 1M, pendant 96 h, sollicitées mécaniquement, pour 2024 T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 °C (d).

La Figure IV-54 présente les courbes contrainte-déformation pour les microéprouvettes précontraintes et immergées dans le milieu corrosif de NaCl 1M, pendant 96h.

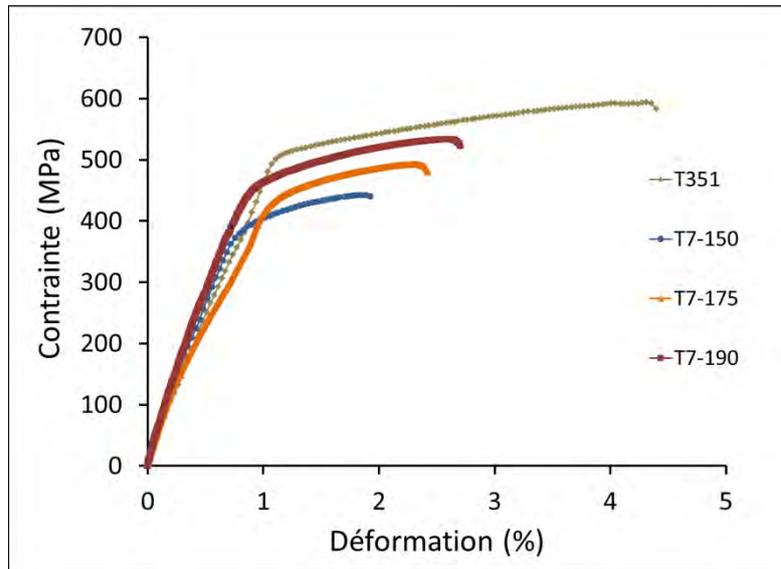


Figure IV-54 : Courbes contrainte-déformation pour les éprouvettes précontraintes et corrodées dans un milieu de NaCl 1M, pendant 96h de l’alliage 2024 : T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d).

Les propriétés mécaniques sont affectées de manière différente, en fonction de traitement thermique appliqué. Dans le Tableau IV-15, sont résumées les valeurs des propriétés mécaniques calculées à partir de courbes contrainte – déformation (Figure IV-54).

Tableau IV-15 : Valeurs des propriétés mécaniques calculées sur des éprouvettes sollicitée mécaniquement et corrodées dans milieu de NaCl 1M, 96h.

| Etat métallurgique | Rm (MPa) | Re (MPa) | A (%) |
|--------------------|----------|----------|-----------|
| T7-150 | 478 ± 37 | 420 ± 36 | 1,7 ± 0,1 |
| T7-175 | 496 ± 7 | 425 ± 10 | 2,3 ± 0,2 |
| T7-190 | 540 ± 7 | 448 ± 7 | 2,7 ± 0,2 |
| T351 | 600 ± 13 | 502 ± 2 | 4,2 ± 0,1 |

Après les essais de corrosion, les faciès de rupture des éprouvettes ont été observés au MEB. Les faciès de rupture, de nature intergranulaire fragile, avec les traces des produits de corrosion, sont présentées dans la Figure IV-55, révèlent l’influence du couplage contrainte mécanique-milieu agressif et un nombre importants de joints de grains semble d’être affecté par la corrosion.

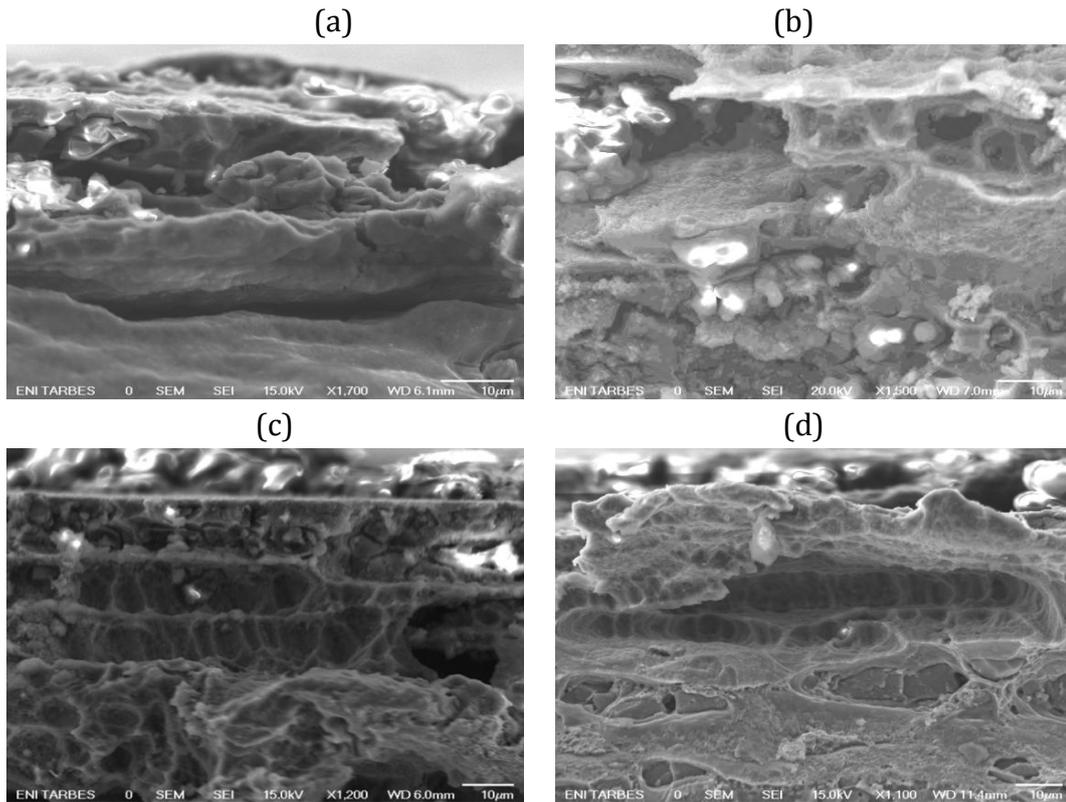


Figure IV-55 : Faciès de rupture des éprouvettes sollicitées mécaniquement et corrodées dans un milieu de NaCl 1M, pendant 96h de l'alliage 2024 : T351 (a), T7-150 (b), T7-175 (c) et T7-190 (d).

L'évolution des propriétés mécaniques (contrainte maximale en traction, limite d'élasticité et allongement à rupture) pour les états non corrodés et corrodés et sollicités mécaniquement et après corrosion est présentée dans la Figure IV-56.

L'allongement à rupture est très fortement affecté par la corrosion, indifféremment de la sollicitation. La résistance mécanique et la limite élastique, pour les échantillons sur-revenus à 150 et 175 °C diminuent après la sollicitation mécanique des échantillons à l'état corrodé. Pour l'état T351 et sur-revenu à 190 °C on remarque des valeurs supérieures à celles obtenues à l'état corrodé sans sollicitation. Nous avons essayé de comprendre ce comportement et nous avons fait une analyse statistique des défauts de corrosion pour chaque traitement thermique, à partir des observations microscopiques dans des coupes en section transverses. Dans ce cas, les défauts de corrosion se développent sur une largeur plus importante après une contrainte mécanique imposée. La morphologie des défauts apparaît être influencée aussi par le traitement thermique appliqué. En effet, la corrosion développée au niveau des échantillons sur-revenus présente deux aspects : intergranulaire et aussi intragranulaire, par comparaison à la corrosion strictement intergranulaire qui se manifeste à l'état T351. Les paramètres comme le taux de corrosion, la profondeur moyenne (arithmétique et géométrique) et la profondeur maximale ont été suivis. La profondeur géométrique présente une meilleure estimation de la tendance centrale de la profondeur de défauts mesurés.

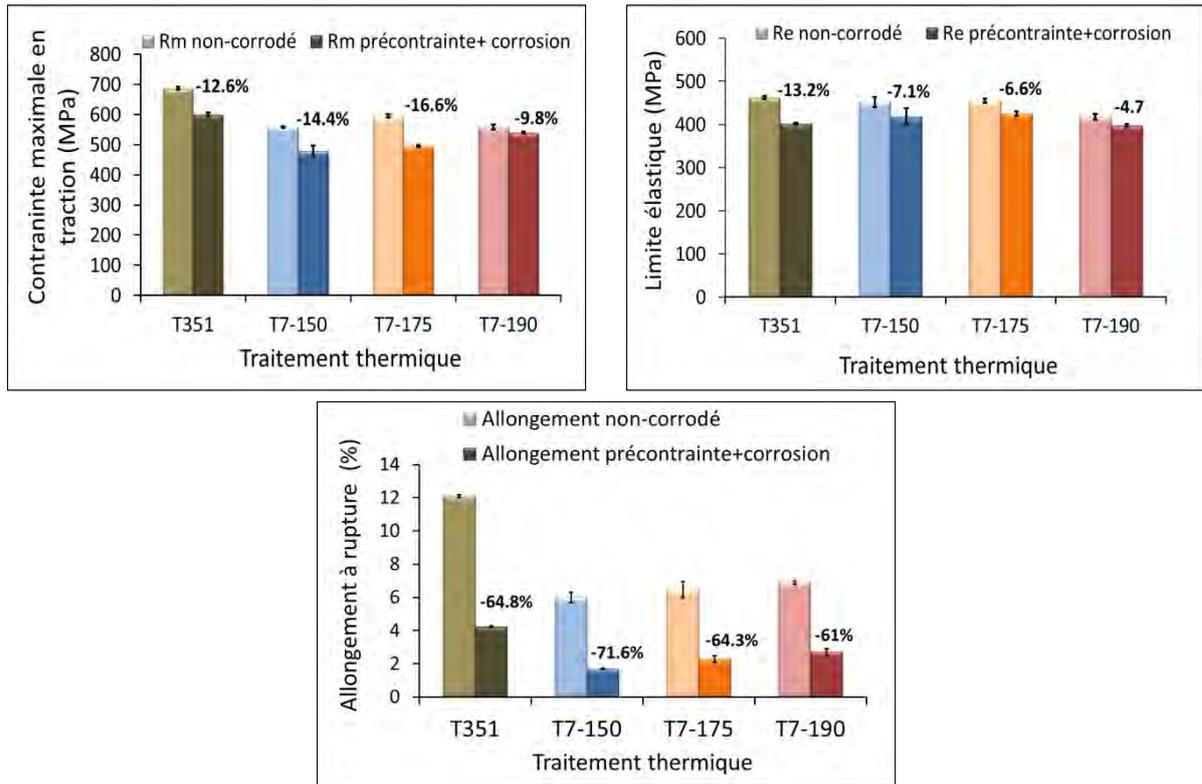


Figure IV-56 : Abattement des propriétés mécaniques état réception et après précontrainte + immersion dans un milieu NaCl 1M pendant 96h : contrainte maximale en traction, limite élastique et allongement à rupture, en fonction du traitement thermique appliqué.

Le Tableau IV-16 synthétise les valeurs des paramètres évalués sur le sens travers long. Nous avons constaté, dans un premier temps, que le nombre de grains corrodés diminue après le traitement thermique de sur-revenu par comparaison avec l'état de réception T351.

Tableau IV-16 : Caractéristiques des défauts de l'alliage 2024 T351 et revenu, lors d'immersion 96 h dans NaCl 1M désaérée à potentiel libre sur le sens TL.

| Paramètres analysés | T351 | T7-150 | T7-175 | T7-190 |
|--|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Nb. de joints de grains corrodés/ Nb. de joints de grains analysés | 0,72 | 0,35 | 0,26 | 0,25 |
| Profondeur moyenne arithmétique (μm) | 63 ± 8 | 108 ± 6 | 98 ± 17 | 68 ± 17 |
| Profondeur moyenne géométrique (μm) | 51 ± 8 | 98 ± 6 | 81 ± 16 | 56 ± 11 |
| Profondeur maximale (μm) | 241 | 245 | 269 | 186 |
| Densité de défauts (Nb.def/mm ²) | 6 | 5 | 4 | 3 |

Ce paramètre diminue sous l’effet de l’augmentation de la température de traitement, ce qui correspond à un temps faible du traitement. Les résultats concernant le nombre de grains corrodés montrent que le traitement thermique de sur-revenu limite les phénomènes de corrosion intergranulaire. Cette évolution peut être influencée par la précipitation durcissante et par la nature électrochimique de la solution solide avec les précipités durcissants. En ce qui concerne la profondeur moyenne des défauts, on constate une variation importante. La profondeur de défauts dans le cas des états sur-revenus est plus importante par rapport à l’état T351. Nous pouvons constater que le traitement de sur-revenu réalisé à une température élevée (190 °C) et pendant temps court (24 h) limite la profondeur moyenne des défauts.

La distribution des défauts en fonction de leurs tailles (Figure IV-57) montre une différence par rapport à celle réalisée pour les échantillons corrodés sans contrainte appliquée en étant plus homogène.

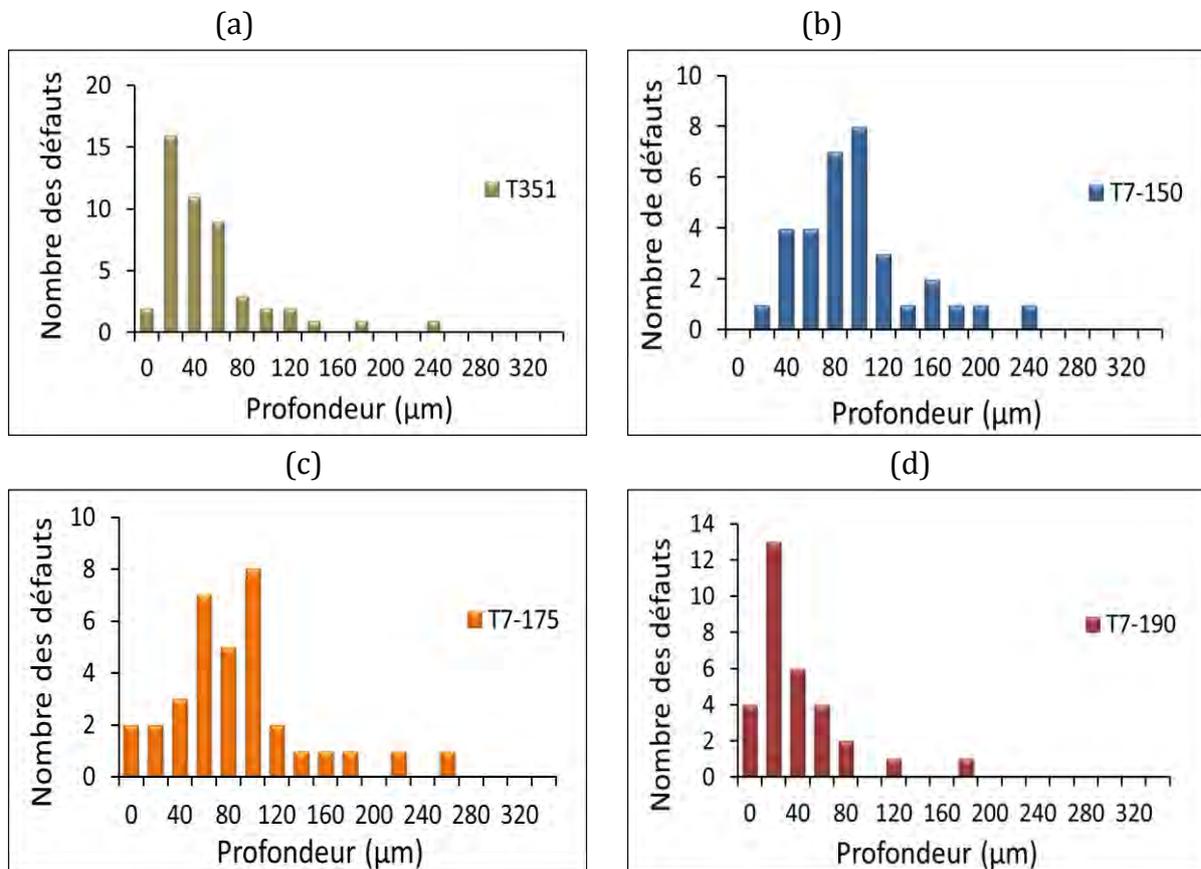


Figure IV-57 : Distribution de la profondeur des défauts pour l’alliage 2024 soumis aux différents traitements : T351 (a), sur-revenu à 150 °C (b), sur-revenu à 175 °C (c) et sur-revenu à 190 °C (d).

Le tracé des distributions met en évidence une proportion de défauts plus longs, les tailles de défauts sont plus concentrées entre 40-100 μm et assez significative pour les tailles supérieures à 100 μm . Pour les défauts des échantillons corrodés en absence d’une précontrainte, présentés dans le paragraphe IV.3.1, la taille des défauts est concentré en général dans l’intervalle 10-40 μm , avec quelques défauts très longs.

On peut donc conclure, que l’application d’une précontrainte favorise l’apparition des défauts plus homogènes en taille et de taille plus importante. Par rapport à l’état T351, pour les

états sur-revenus on constate une diminution du nombre de joints de grains corrodés d'environ 50 %.

IV.3.4 ABATTEMENT DES PROPRIETES MECANIQUES DES PARTICULES INTERMETALLIQUES GROSSIERES

A l'échelle locale, l'abattement des propriétés mécaniques des particules a été suivi par nanoindentation. Les échantillons ont été immergés dans une solution de Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M désaérée, pour une durée de 60 minutes.

Les mesures de nanoindentation ont suivi le même protocole décrit dans le Chapitre II. Dans le but de déterminer les propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières, S- Al_2CuMg et $\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe},\text{Si})$, les essais de nanoindentation ont été effectués sur 50 particules repérées par microscopie optique dans une aire de 4 mm^2 . La profondeur maximale atteinte dans le cas des précipités est de 300 nm. Les propriétés mécaniques (module d'Young et dureté) ont été calculées à partir de courbes charge-déchargement.

Dans la Figure IV-58 sont présentées, les courbes chargement - déchargement avant et après l'immersion, dans le milieu corrosif, pour une particule de phase S- Al_2CuMg et la micrographie MEB de la particule indentée. Nous pouvons constater, en observant les deux courbes, une diminution évidente des propriétés mécaniques après l'immersion pendant 1h dans une solution de Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.001M.

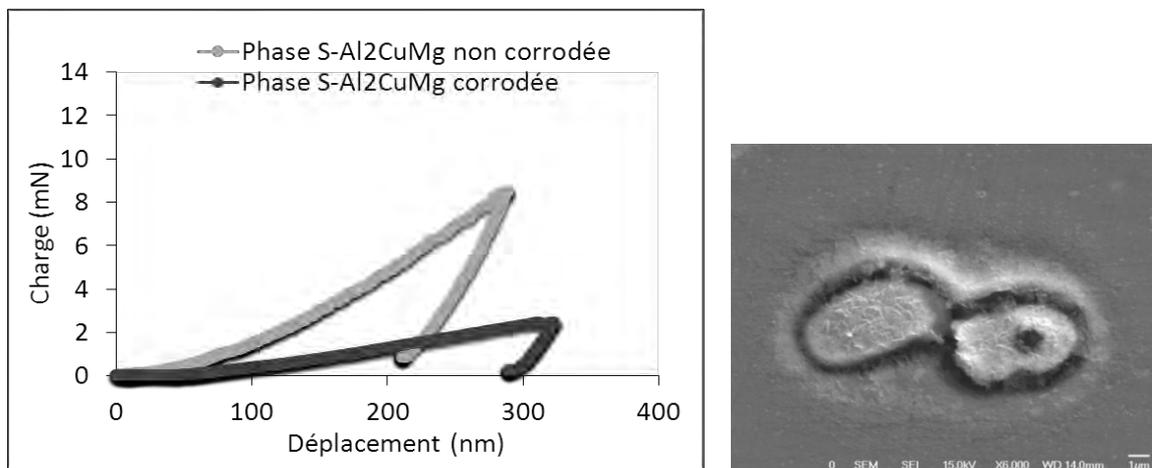


Figure IV-58 : Courbes chargement-déchargement pour une particule de phase S- Al_2CuMg , avant et après corrosion et observation MEB de la particule indentée.

Les valeurs moyennes du module d'Young et de la dureté, calculées à partir de ces courbes pour 50 particules sont résumées dans le Tableau IV-17. L'abattement calculé, est présenté dans la Figure IV-59. Nous avons constaté une diminution des propriétés mécaniques d'environ 90 %.

Tableau IV-17 : Valeurs des propriétés mécaniques pour les particules S-Al₂CuMg corrodées.

| Etat métallurgique | Module d'Young (GPa) | Dureté (GPa) |
|--------------------|----------------------|--------------|
| T7-150 | 13,7 ± 5,1 | 0,3 ± 0,1 |
| T7-175 | 14,5 ± 5,4 | 0,7 ± 0,1 |
| T7-190 | 9,9 ± 6,3 | 0,5 ± 0,1 |

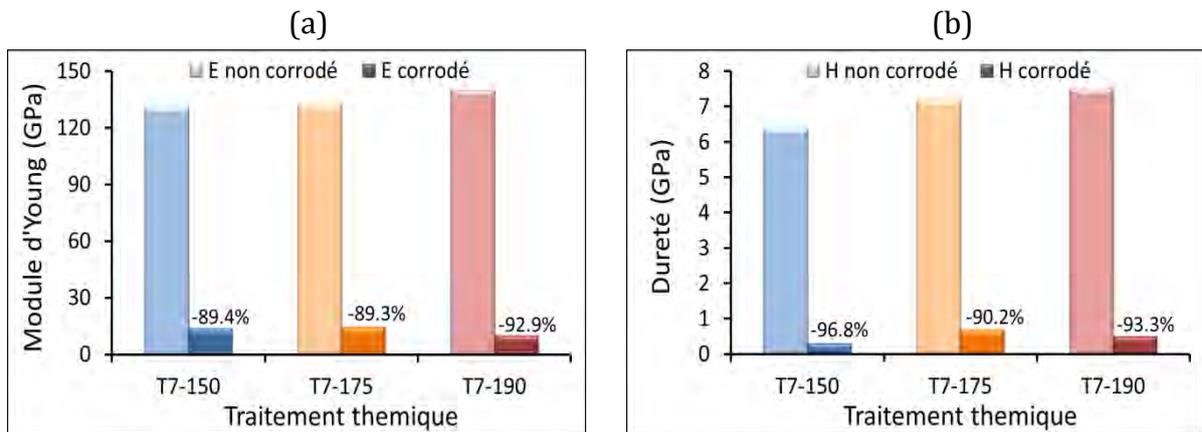


Figure IV-59 : Abattement des propriétés mécaniques d'une particule de phase S-Al₂CuMg.

Les courbes chargement-déchargement (Figure IV-60) superposées, avant et après immersion, des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) montrent la présence de fissures, résultant de la fragilisation suite aux essais de corrosion.

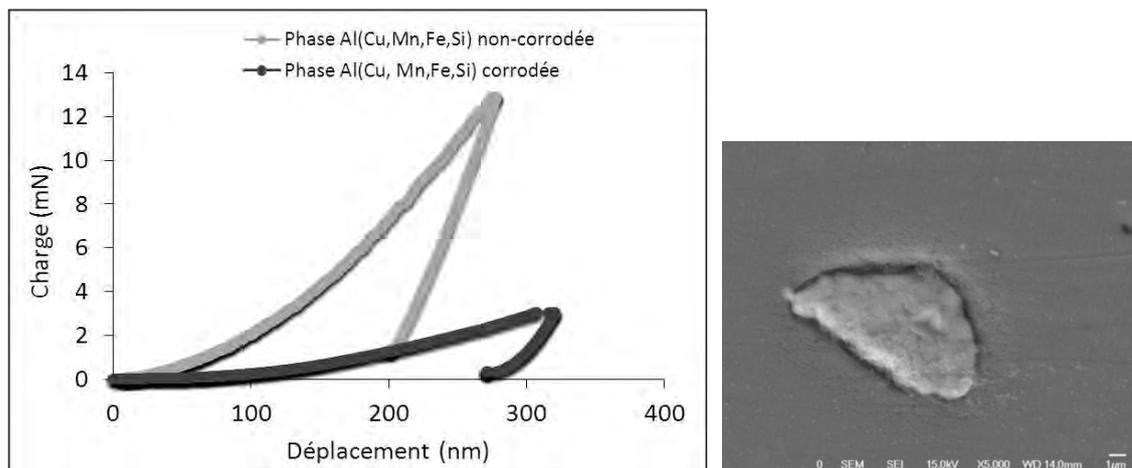


Figure IV-60 : Courbes chargement-déchargement pour une particule de phase Al(Cu,Mn,Fe,Si) avant et après corrosion et l'observation MEB de la particule indentée.

Les valeurs des propriétés des particules intermétalliques calculées après l'immersion sont présentées dans le Tableau IV-18 et l'abattement calculé dans la Figure IV-61. Le module d'Young diminue d'environ 80 % et la rigidité d'environ 90 %.

Tableau IV-18 : Valeurs des propriétés mécaniques pour les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si).

| Etat métallurgique | Module d'Young (GPa) | Dureté (GPa) |
|--------------------|----------------------|--------------|
| T7-150 | 31,1 ± 13,7 | 0,5 ± 0,4 |
| T7-175 | 36,6 ± 14,2 | 0,9 ± 0,2 |
| T7-190 | 34,8 ± 29,5 | 0,7 ± 0,1 |

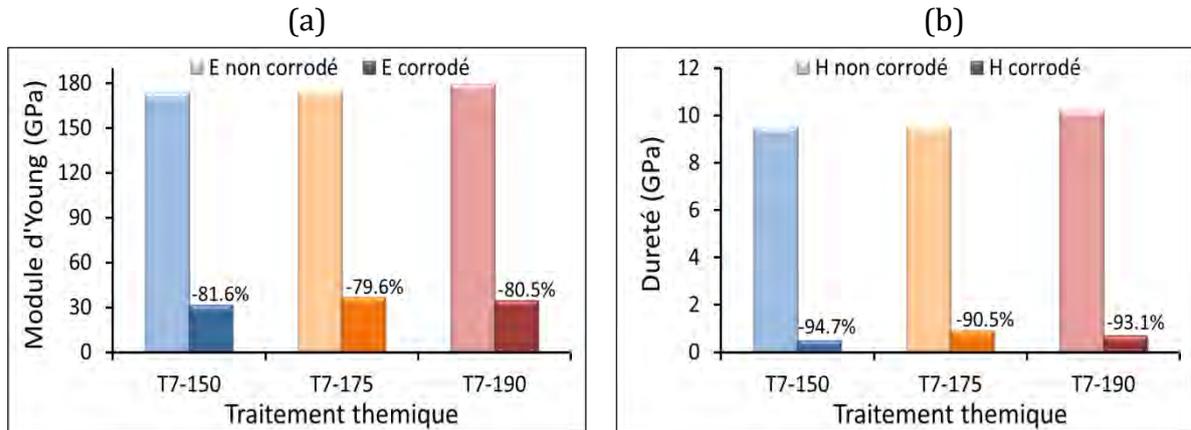


Figure IV-61 : Abattement des propriétés mécaniques des particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si).

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Les travaux présentés dans ce chapitre ont évalué l'influence du traitement thermique de sur-revenu sur le comportement électrochimique de l'alliage 2024 et mesuré l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage 2024 sur-revenu, après l'exposition à une solution saline, à différentes échelles.

Le comportement électrochimique de l'alliage 2024 sur-revenu (T7) dans deux milieux de corrosion, à l'échelle macroscopique a été suivi. Le comportement global en corrosion a été caractérisé à partir des mesures du potentiel libre et des courbes de polarisation, en comparaison avec l'état de réception, T351 et de l'état revenu (T6).

Les résultats des essais électrochimiques en milieu chlorure et mixte (chlorure + sulfate) sont synthétisés dans le Tableau IV-19.

Tableau IV-19 : Synthèse des résultats concernant le comportement globale de l'alliage 2024 en corrosion.

| Paramètres | Milieu NaCl 1M | Milieu Na ₂ SO ₄ 0.1M + NaCl 0.001M |
|--------------------------------|--|---|
| OCP | Valeurs d'OCP autour de -740 mV ± 20 mV, quel que soit le traitement thermique appliqué (T351, revenu ou sur-revenu). | Valeurs d'OCP influencées par le type de traitement thermique appliqué (temps courts/longs de traitements). Variation d'OCP environ de 100 mV entre l'état revenu (T6) et l'état sur-revenu (T7) → l'état revenu est plus sensible à la corrosion. |
| Courbes de polarisation | Absence d'un plateau de passivité quel que soit le traitement thermique appliqué, E _{corr} = E _{pitt} , valeurs similaires (environ -710mV). | Existence d'un plateau de passivité (≈ 100 mV). E _{corr} T6 < E _{corr} T7 → l'état revenu (T6) plus sensible à la corrosion localisée. Présence d'un pic de dissolution des particules intermétalliques sur les états revenu. |

A l'échelle locale, le caractère électrochimique des particules intermétalliques grossières - particules de phase S-Al₂CuMg et Al(Cu,Mn,Fe,Si) - et l'influence du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques ont été évaluées par observations en microscopie à force atomique en mode Kelvin.

L'évolution des particules intermétalliques grossières après immersion dans une solution de Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M, pendant 60 minutes a été caractérisée par le taux de corrosion. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV-20.

Les particules intermétalliques sont des sites d'initiation et de croissance des piqûres ; elles sont à l'origine de la rupture du film d'oxyde et de couplages galvaniques.

L'évolution de la corrosion par piqûres se fait progressivement : les particules de type S-Al₂CuMg se dissolvent dans un premiers temps, puis les particules de type Al(Cu,Mn,Fe,Si).

La propagation des piqûres est influencée par la densité et la répartition de particules intermétalliques.

Tableau IV-20 : Synthèse des résultats concernant le comportement de l'alliage 2024 en corrosion localisée.

| Paramètres | S-Al ₂ CuMg | Al(Cu,Mn,Fe,Si) |
|--|--|--|
| Influence du traitement thermique sur le potentiel de surface | Caractère anodique par rapport à la matrice. Statistiquement, le potentiel de surface par rapport à la matrice diminue avec la température de revenu. | Caractère cathodique par rapport à matrice Statistiquement, le potentiel de surface par rapport à la matrice augmente avec la température de revenu. |
| Evolution du potentiel après 60 minutes d'immersion dans Na₂SO₄ 0.1M + NaCl 0.001M. | Statistiquement, le potentiel de surface après corrosion diminue avec la température de traitement de revenu. Majorité des particules sont affectées par corrosion. | Statistiquement, le potentiel de surface après corrosion diminue avec la température de traitement de revenu. Le potentiel de surface ne varie pas beaucoup après corrosion. Peu de particules sont affectées par corrosion. |
| Mécanisme de dissolution des particules intermétalliques grossières. | Dissolution sélective de type « dealloying » : -appauvrissement en Al et Mg -enrichissement en Cu -présence d'oxygène | Dissolution de la matrice autour des particules et apparition des tranchés. |
| Taux de corrosion | Diminution du taux de corrosion pour les états sur-revenu (T7) par rapport aux états revenu (T6). | |

L'évolution des propriétés mécaniques et de l'endommagement en corrosion a été suivie à l'échelle macroscopique, microscopique et nanométrique, par des essais de traction et de nanoindentation.

Dans le Tableau IV-21 sont résumés les résultats concernant l'abattement des propriétés mécaniques (résistance mécanique, limite élastique et allongement) calculés suite aux essais de traction à l'échelle macro- et microscopique, et les valeurs des propriétés mécaniques des particules intermétalliques grossières (rigidité et dureté) calculés à partir des essais de nanoindentation.

Tableau IV-21 : Synthèse des résultats concernant les propriétés résiduelles de l'alliage 2024 sur-revenu.

| | Echelle | Paramétrés | Etat métallurgique | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------|--------|--------|
| | | | T7-150 | T7-175 | T7-190 |
| Abattement des propriétés mécaniques | Echelle macroscopique | Résistance mécanique | 15,1 % | 6,4 % | 7,1 % |
| | | Limite élastique | 11,4 % | 3,2 % | 0,3 % |
| | | Allongement | 28,3 % | 20,3 % | 7,3 % |
| | Echelle microscopique | Résistance mécanique | 13,2 % | 9,2 % | 6,4 % |
| | | Limite élastique | 6,8 % | 3,1 % | 5,1 % |
| | | Allongement | 65 % | 52 % | 67,3 % |
| | Echelle nanométrique | Module d'Young Al ₂ CuMg | 89,4 % | 89,3 % | 92,9 % |
| | | Module d'Young Al(Cu,Mn,Fe,Si) | 81,6 % | 79,6 % | 80,8 % |
| | | Dureté Al ₂ CuMg | 96,8 % | 90,2 % | 93,3 % |
| | | Dureté Al(Cu,Mn,Fe,Si) | 94,7 % | 90,5 % | 93,1 % |

Les résultats expérimentaux ont montré l'influence du milieu corrosif sur les propriétés mécaniques. Par rapport au matériau non traité (2024-T351), on constate un abattement moins important des valeurs pour les échantillons traités par sur-revenu. Les défauts intergranulaires sont très évidents pour l'état non traité (T351) par rapport aux échantillons traités.

Si au niveau des échantillons T351 sont développés des défauts de corrosion intergranulaires, pour les échantillons traités par sur-revenu nous avons constaté le développement de corrosions intragranulaire et intergranulaire.

La morphologie des défauts de corrosion et la cinétique de corrosion ont été suivies par plusieurs paramètres (nombre des grains corrodés, profondeur des défauts, longueur analysée). Suite à une analyse statistique, nous avons établi que le traitement thermique de sur-revenu diminue le nombre de grains corrodés par comparaison à l'état T351.

L'application d'une contrainte mécanique (écrouissage) aux échantillons traités et non traités détermine, dans les deux cas, le développement des défauts sur une longueur plus importante.

Le nombre des joints de grains corrodés diminue dans le cas des échantillons sur-revenu par rapport aux échantillons non traités. Cette diminution est accentuée par l'augmentation de la température du traitement thermique.

Bien que l'application d'une contrainte mécanique soit un facteur important dans le développement de la corrosion intergranulaire, toutefois le traitement thermique de sur-revenu semble en limiter la manifestation.

CONCLUSIONS GENERALES

Les alliages d'aluminium de la série 2xxx sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique. L'alliage d'aluminium EN AW 2024 est l'un des matériaux les plus répandus, constitutif principalement du fuselage et mais aussi de manière plus limitée de la voilure d'avions civils. Les bonnes propriétés mécaniques de ce cet alliage sont incontestables, tout comme sa sensibilité à la corrosion localisée, ce qui impose de nombreux traitements de surface, représentant une masse de matière ajoutée de deux tonnes environ pénalisant écologiquement. La microstructure joue un rôle essentiel sur le comportement en corrosion de l'alliage. Parmi les caractéristiques microstructurales, les particules intermétalliques, notamment les particules de phase S-Al₂CuMg, représentent un facteur d'endommagement. Les traitements thermiques augmentent les propriétés mécaniques, et jouent un rôle dans la sensibilité du matériau à divers modes de corrosion. Le traitement de sur-revenu, couramment pratiqué pour les alliages de la série 7xxx, améliore la tenue en corrosion au détriment des propriétés mécaniques de résistance. Néanmoins la ténacité et la résistance en fatigue sont accrues.

Ce travail de thèse avait pour objectif d'établir les paramètres optimaux du traitement thermique de sur-revenu et de progresser dans la compréhension de l'influence de ce traitement sur le comportement en corrosion à l'échelle locale (micro et nanométrique) de l'alliage 2024. Des traitements thermiques de revenu au pic de dureté et de sur-revenu ont été réalisés à trois températures : 150 °C, 175 °C et 190 °C. Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées pour les différents échantillons en fonction de la durée du traitement, ce qui a permis de déterminer le temps de traitement pour chaque température.

Concernant l'analyse de l'évolution microstructurale suite à l'application d'un traitement de sur-revenu, un accent tout particulier a été porté sur la mise en place d'une méthodologie optimale de détermination statistique de la distribution des particules intermétalliques grossières. Pour cela, des analyses d'images avec le logiciel Areas, MicrovisonTM, ont été réalisées sur un grand nombre d'images MEB en électrons rétrodiffusés. Cette méthodologie, mise au point dans le cadre de ce travail, nous a permis de déterminer le nombre de particules intermétalliques représentatives et de rendre des résultats «robustes» pour la densité surfacique (nombre de particules intermétalliques/surface totale analysée) et la fraction surfacique (surface occupée par les particules intermétalliques/surface totale analysée). Une faible évolution de la fraction surfacique et de la densité surfacique est tout de même constatée, bien qu'aucune précipitation ni dissolution des particules intermétalliques grossières ne soit attendue, ce qui met l'accent sur la difficulté d'aborder ce problème. L'étude de la précipitation nanométrique révèle par MET la précipitation de forme arrondie et en plaquette, les précipités étant riches en cuivre.

L'influence du traitement de revenu sur les propriétés mécaniques a été évaluée, à l'échelle globale et locale. Des essais de traction et de microtraction, nous ont permis de suivre et quantifier l'évolution des propriétés mécaniques (contrainte maximale en traction, limite élastique et allongement à rupture) de l'alliage 2024 sur-revenu. Les résultats obtenus confirment les données de la littérature. Quelle que soit l'échelle, macroscopique ou microscopique, il a été vérifié que le traitement thermique de sur-revenu induisait une diminution des propriétés mécaniques par rapport à l'état initial T351 et l'état revenu.

A l'échelle nanométrique, les propriétés mécaniques (dureté et module du Young) ont été évaluées par des essais de nanoindentation, pour la matrice et pour les particules intermétalliques

grossières. La dureté et le module de Young de la matrice sont similaires quelle que soit la température du traitement de sur-revenu. Concernant les particules intermétalliques, leurs propriétés mécaniques sont supérieures à celles de la matrice. Les essais ont établi des valeurs différentes pour les deux types de particules intermétalliques. Le module d'élasticité et la dureté des particules intermétalliques de type Al(Cu,Mn,Fe,Si) sont supérieures à celles des particules de phase S-Al₂CuMg.

L'influence du traitement thermique de sur-revenu sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium AA2024 a été étudiée, du point de vue électrochimique et du point de vue des propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, le comportement électrochimique global de l'état sur-revenu (T7) par rapport à l'état T351 et revenu (T6), a été évalué par des mesures du potentiel libre (OCP) et des courbes de polarisation. Les essais électrochimiques ont été réalisés dans deux milieux, chloruré (NaCl 1 M) et mixte (Na₂SO₄ 0.1 M + NaCl 0.001 M), choisis pour leur caractère discriminant vis-à-vis de la corrosion localisée étudiée.

Les mesures d'OCP, effectuées pendant 24 h révèlent des valeurs identiques dans le milieu chloruré, quel que soit le traitement appliqué. Par contre, dans le milieu mixte, nous avons constaté l'influence du traitement thermique sur les valeurs d'OCP : les valeurs OCP indiquent une sensibilité plus accentuée de l'état revenu (T6) par rapport à l'état sur-revenu (T7).

Les courbes de polarisation tracées du domaine cathodique vers le domaine anodique mettent en évidence également une sensibilité plus élevée à la corrosion de l'alliage 2024 à l'état revenu (T6) par rapport à l'état sur-revenu (T7).

Si dans le milieu chlorure seul, le comportement de l'alliage est le même quel que soit l'état métallurgique (T351, revenu ou sur-revenu), le potentiel de corrosion est confondu avec le potentiel de piqûration, en revanche, dans le milieu mixte les résultats expérimentaux ont montré la présence d'un plateau de passivité dans le cas de l'alliage sur-revenu. Ce plateau de passivité met en évidence une certaine stabilité de la couche d'oxyde protectrice en surface. La sensibilité accentuée de l'alliage revenu au pic est aussi révélée par l'apparition de pics d'activité spécifiques de la dissolution de particules intermétalliques grossières.

A l'échelle locale, le comportement en corrosion a été suivi par microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM). Cette technique nous a permis d'obtenir de manière séquentielle la topographie et le potentiel de surface. L'influence du traitement thermique de sur-revenu sur le couplage entre les particules intermétalliques grossières et la matrice a été suivie. Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la température de sur-revenu sur la différence de potentiel KFM entre les particules intermétalliques et la matrice. L'exposition dans un milieu corrosif, Na₂SO₄ 0,1 M + NaCl 0,001 M, pour une durée de 60 minutes, met en évidence pour les deux types de particules une diminution de la différence de potentiel avec la température de traitement, démontrant ainsi la diminution du couplage galvanique. Le comportement en corrosion varie de manière importante d'une particule à une autre, en conséquence les valeurs du potentiel de corrosion sont très dispersées.

Les valeurs absolues de la différence de potentiel de surface entre particules de phase S-Al₂CuMg et matrice augmentent après immersion et ce quel que soit le traitement thermique. Cette évolution est associée aux phénomènes de corrosion localisée et notamment à l'enrichissement en cuivre qui s'accompagne. Des mesures de potentiel associées aux

observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage ont révélé que les particules de phase S-Al₂CuMg sont plus corrodées que les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si). L'évolution de la composition chimique spécifique du mécanisme de dissolution sélective «dealloying» a été confirmée. Pour les particules de phase S-Al₂CuMg, les analyses EDX réalisées après 60 minutes d'immersion ont bien mis en évidence l'enrichissement en cuivre et l'appauvrissement en aluminium et magnésium. En ce qui concerne les particules Al(Cu,Mn,Fe,Si), le potentiel de surface varie peu après immersion. En conséquence peu de particules sont affectées par les phénomènes de corrosion. Les observations en microscopie électronique à balayage et les analyses EDX montrent que la composition chimique ne change pas de manière significative après immersion, en revanche une dissolution de la matrice autour des particules est observée. Les mesures de potentiel de surface ont été corrélées avec le taux de corrosion, calculé à partir du nombre de particules corrodées rapporté au nombre total des particules analysées. Les résultats obtenus révèlent une diminution du taux de corrosion pour l'état sur-revenu par rapport à l'état revenu au pic et à l'état T351. On peut conclure que le traitement de sur-revenu améliore bien la tenue à la corrosion de l'alliage 2024.

L'évolution des propriétés mécaniques et de l'endommagement en corrosion a été suivie à l'échelle macroscopique, microscopique et nanométrique, par des essais de traction et de nanoindentation. L'abattement des propriétés mécaniques (résistance mécanique, limite élastique et allongement) calculé suite aux essais de traction à l'échelle macro- et microscopique est plus important pour les états revenu et T351 par rapport à l'état sur-revenu.

Les phénomènes de corrosion développés après l'exposition dans un milieu corrosif conduisent à des diminutions des propriétés mécaniques résiduelles moins importantes dans le cas de l'état sur-revenu par rapport à l'état initial T351.

Les défauts intergranulaires sont évidents pour l'état T351 par rapport aux échantillons sur-revenus. Pour les échantillons à l'état de réception c'est-à-dire, T351, nous avons principalement constaté le développement de défauts intergranulaires. En revanche, à l'état sur-revenu les défauts développés sont à la fois de nature intergranulaire et intragranulaire. La morphologie des défauts de corrosion et la cinétique de la corrosion ont été suivies par le nombre de grains corrodés rapporté au nombre de grains non corrodés et par la profondeur de défauts. Une analyse statistique des paramètres mesurés montre que le traitement thermique de sur-revenu diminue le nombre de grains corrodés en comparaison avec l'état T351.

L'influence d'une contrainte mécanique sur le développement de la corrosion intergranulaire a été suivie. L'écrouissage conduit au développement des défauts sur des longueurs plus importantes pour tous les échantillons, traités ou non traités. Dans le cas des échantillons sur-revenus, on constate une diminution du taux de corrosion, diminution devenant plus importante à l'augmentation de la température de sur-revenu. Bien que l'application d'une contrainte mécanique soit un facteur de premier ordre dans le développement de la corrosion intergranulaire, le traitement thermique de sur-revenu semble limiter celui-ci.

A l'échelle nanométrique, l'abattement des propriétés mécaniques (rigidité et dureté) a été évalué par nanoindentation. Une diminution de 80% et 90% pour la rigidité et la dureté, respectivement, a été constatée, pour les deux types de particules.

En conclusion, ce travail a permis de mettre en évidence l'importance du traitement de sur-revenu dans l'amélioration des propriétés d'usage de l'alliage 2024, et a permis d'établir les bases pour le choix correct des paramètres du traitement de sur-revenu.

Par rapport aux études précédentes, le présent travail réalise une étude scientifique à l'échelle globale et locale (macro micro et nanométrique) du comportement mécanique et en corrosion de l'alliage 2024 et apporte de nouvelles pistes et ouvertures sur l'impact du traitement de sur-revenu par les modifications structurales induites sur le comportement mécanique et en corrosion.

Même si le traitement de revenu au pic de dureté (T6) demeurera la base de la conception des structures aéronautiques fabriquées avec l'alliage 2024, ce travail offre des perspectives industrielles intéressantes si la résistance à la corrosion devenait un paramètre de conception. A défaut, le traitement de sur-revenu (T7), devenu indispensable pour les alliages 7xxx dans la mesure où il accroît ténacité, résistance à la fatigue et à la corrosion sous contrainte, peut devenir l'un des critères associé au choix de l'alliage 2024. Ce peut être le cas si dans l'objectif d'allègement et du respect des contraintes environnementales une évolution des traitements de surface devenait nécessaire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Ale09] D.N. Alexopoulos, *On corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminium alloy*, Materials Science and Engineering: A, 520, 40-48 (2009).
- [Alo98] M.A. Alodan and W. H. Smyrl, *Detection of localized corrosion of aluminium alloys using Fluorescence Microscopy*, Journal of The Electrochemical Society, 145, 1571 (1998).
- [And03^a] F. Andreatta, H. Terryn, J.H.W. de Wit, *Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell*, Electrochimica Acta 48, 3239-3247 (2003).
- [And03^b] F. Andreatta, H. Terryn, J.H.W. de Wit, *Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6*, Corrosion Science 45, 1733–1746 (2003).
- [And04] F. Andreatta, H. Terryn, J.H.W. de Wit, *Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy*, Electrochimica Acta 49, 2851–2862 (2004).
- [Ard85] A.J. Ardell, *Precipitation Hardening*, Metallurgical and Metals Transaction, 2131-2165 (1985).
- [ASM94] ASM Specialty Handbook: *Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International Materials Park, OH, 581 (1994).
- [Aug08] C. Augustin, *Prévision des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2008).
- [Bag52] Y. A. Bagaryatsky, Dokl. Akad.Nauk. S.S.S.R., 87, 559-562 (1952)
- [Bai00] J.P. Bâillon and J.M. Dorlot, *Des Matériaux*, III^{ème} Edition, 236-245 (2000).
- [Bar97] J. Barralis and G. Maeder, *Précis Métallurgie, Elaboration, Structure Propriétés et Normalisation*, 134 (1997).
- [Ber92] S. Berbada, M. Elboujdaini, E. Ghali, *Comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 et 7075 dans le milieu salin*, Journal of Applied Electrochemistry 22, 1065-1071 (1992).
- [Boa08] A.P. Boag, *The relationship between microstructure and stable pitting initiation in aerospace aluminium alloy 2024-T3*, Thèse de doctorat, RMIT University (2008).
- [Boa11] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, *Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles*, Corrosion Science 53, 17–26 (2011)
- [Bla97] C. Blanc, B. Lavelle and G. Mankowski, *The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy*, Corrosion Science, 39(3), 495 (1997).
- [Bla98] C. Blanc and G. Mankowski, *Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys*, Corrosion Science 40, 411-429 (1998).
- [Bla06] C. Blanc, A. Freulon, M.-C. Lafont, Y. Kihn and G. Mankowski, *Modelling the corrosion behaviour of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys*, Corrosion Science, 48(11), 3838 (2006).

- [Bla10] C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *Galvanic coupling between copper and aluminium in a thin-layer cell*, Corrosion Science 52, 991-995 (2010).
- [Big96] A. Bigot, F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, A. Reeves, Materials Science Forum 695, 217–222 (1996).
- [Bir05] N. Birbilis, R.G. Buchheit, *Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*, Journal of The Electrochemical Society 152, 140-151 (2005).
- [Boi08] G. Boisier, *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couche d'anodisations colmatees* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [Buc90] R.G. Buchheit, J.P. Moran and G.E. Stoner, *Localized corrosion behavior of alloy 2090- The role of Microstructural Heterogeneity*, Corrosion Science 46, 610–617 (1990).
- [Buc95] R. Buchheit, *A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*, Journal of The Electrochemical Society, 142, 3994 (1995).
- [Buc97] R. Buchheit, R. Grant, P. Hlava, B. McKenzie and G. Zender, *Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3*, Journal of The Electrochemical Society, 144, 2621–2627 (1997).
- [Buc00] R.G. Buchheit, R.K. Boger, M.W. Donohue, *Copper Dissolution Phenomena in Al-Cu and Al-Cu-Mg Alloys*, Electrochemical Society Proceedings of the Symposium on Seawater Corrosion, PV99-26, 205 The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (2000).
- [Buc10] R.G. Buchheit and N. Birbilis, *Electrochemical microscopy: An approach for understanding localized corrosion in microstructurally complex metallic alloys*, Electrochimica Acta 55, 7853–7859 (2010).
- [But93] T.D. Butleigh, R.C. Rennick and F.S. Bovard, *Potentials for Aluminum Alloys measured by ASTM G69*, Corrosion, vol. 49 (8), 683-685 (1993).
- [Cam00] P. Campestrini, *Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behavior investigated using AFM scanning potential technique*, Corrosion Science 42, 1853-1661 (2000).
- [Cam02] P. Campestrini, *Microstructure –related Quality of Conversion Coatings on Aluminium Alloys*, Thèse de doctorat, Università degli Studi di Trento, Italie (2002).
- [Cha00] A. Charai, T. Walther, C. Alfonso, A.M. Zahra and C.Y. Zahra, *Acta Materialia*, 48, 2751 (2000).
- [Che96] G.S. Chen, M. Gao and R.P. Wei, *Microconstituent- induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3*, Corrosion Science, 52, 8–15 (1996).
- [Dav93] J.R. Davis (eds.), *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, Metals Park, OH, USA (1993).
- [Dav08] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf and S. Norgren, *The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and*

- Integrated AFM/SECM*, Journal of The Electrochemical Society, 155 (5) C211-C218 (2008).
- [DeR12] J.A. DeRose, T. Suter, A. Bałkowiec, J. Michalski, K.J. Kurzydłowski, P. Schmutz, *Localised corrosion initiation and microstructural characterisation of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio*, Corrosion Science 55, 313–325 (2012).
- [Des11] A. Deschamps, T.J. Bastow, F. de Geuser, A.J. Hill, C.R. Hutchinson, *In situ evaluation of the microstructure evolution during rapid hardening of an Al–2.5Cu–1.5Mg (wt.%) alloy*, Acta Materialia 59, 2918–2927 (2011).
- [Dev86] R. Develay, *Traitements thermiques des alliages d'aluminium*, Techniques de l'ingénieur M 1290 (1986).
- [Dev92] R. Develay, *Propriétés de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur COR 325, 1-21 (1992).
- [Dlu98] G. Dlubek, P. Lademan, H. Krause, S. Krause and R. Unger, *Positron lifetime studies of decomposition in 2024 (Al-Cu-Mg) and 7010 (Al-Zn-Cu-Mg) alloys*, Scripta Materialia 39, 893-899 (1998).
- [Doh83] R.D. Doherty, *Diffusive Phase Transformations in the Solid State*, Physical Metallurgy, 685-689 (1983).
- [Dub92] P. Dubost and B.Sainfort, *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*, Rapport technique, Techniques de l'Ingénieur, M240 (1991).
- [Dub02] L. Dubourg, F. Hlawka and A. Cornet, *Study of aluminium–copper–iron alloys: application for laser cladding*, Surface and coatings technology, 151-152, 3, 329-332 (2002).
- [Fen10] Z.Q. Feng, Y.Q. Yang, B. Huang, M. Han, X. Luo and J. Ru, *Precipitation process along dislocations in Al–Cu–Mg alloy during artificial aging*, Materials Science and Engineering A 528, 706–714 (2010).
- [Gal70] J. Galvele and S. De Micheli, *Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys*, Corrosion Science, 10, 795 (1970).
- [Gar71] J. Garz, H. Worch et W. Schott, 9, 71 (1971).
- [Gao98] M. Gao, C. R. Fenga and R. P. Wei, *An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys*, Metallurgical and Materials Transaction A, 1145 (1998).
- [Gao02^a] N. Gao, L. Davin, S. Wang, A. Cerezo and M.J. Starink: *Precipitation in stretched Al-Cu-Mg alloys with reduced alloying content studied by DSC, TEM and atom probe*, Materials Science Forum, 396-402, 923-928 (2002).
- [Gao02^b] N. Gao, N. Kamp, I. Sinclair and M.J. Starink, *Inovation of the Age Forming through development of novel damage tolerant alloys (report on DARP project)*, University of Southampton (2002).
- [Gan02] C.A. Gandin, Y. Bréchet, M. Rappaz, G. Canova, M. Ashby and H. Schercliff, *Modelling of solidification and heat treatment for the prediction of yield stress of cast alloy*, Acta Materialia 50(5), 901 - 927 (2002).

- [Gen06] C. Genevois, A. Deschamps, P. Vacher, *Comparative study on local and global mechanical properties of 2024 T351, 2024 T6 and 5251 O friction stir welds*, Materials Science and Engineering A 415,162-170 (2006).
- [Gle11] A.M. Glenn, T.H. Muster, C. Luo, G.E. Thompson, A. Boag, A.E. Hughes, *Corrosion of AA2024 –T3 Part III:Propagation*, Corrosion Science, 53, 40-50 (2011).
- [Gre07] G.E. Kiourtsidis and S.M. Skolianos, *Pitting corrosion of artificially aged T6 AA2024/SiCp composites in 3.5wt.% NaCl aqueous solution*, Corrosion Science 49, 2711–2725 (2007).
- [Gui98] V. Guillaumin, *Etude comparative de la sensibilité à la corrosion localisée des alliages d'aluminium 2024 et 6056*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (1998).
- [Gui99] V. Guillaumin and G. Mankowski, *Localized corrosion of 2024 T 351 aluminium alloy in chloride media*, Corrosion Science, 41, 421 (1999).
- [Gui01] V. Guillaumin, P. Schmutz and G.S. Frankel, *Characterization of Corrosion Interfaces by the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique*, Journal of The Electrochemical Society, 148 (5) B163-B173 (2001).
- [Gup12] R.K. Gupta, A. Deschamps, M.K. Cavanaugh, S.P. Lynch and N. Birbilis, *Relating the Early Evolution of Microstructure with the Electrochemical Response and Mechanical Performance of a Cu-Rich and Cu-Lean 7xxx Aluminum Alloy*, Journal of The Electrochemical Society, 159 (11) C492-C502 (2012).
- [Idr05] J. Idrac, *Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2005)
- [Har54] H.K. Hardy and T.J. Heal: *Report on precipitation*, Progress in Metal Physics V, 143-278 (1954).
- [Hug06] A.E. Hughes, A.P. Boag, L.M. Pedrina, L. Juffs, D.G. McCulloch, J.P.D. Plessis, P.J.K., I.K. Snook and B. O'Malley, *Statistical Approach to Determine Spatial and Elemental Correlations of Corrosion Sites on Al-Alloys*, Aluminium Surface Science and Technology Conference, Beaune, May 14 to 18, ATB Metallurige, 45 (1-4) 551 – 556 (2006).
- [Hug10] A.E. Hughes, C. MacRae, N. Wilson, A. Torpy, T.H. Muster and A.M. Glenn, *Sheet AA2024-T3; a new investigation of microstructure and composition*, Surface and Interface Analysis,42, 334-338 (2010).
- [Hug11] A.E. Hughes A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, *Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion*, Corrosion Science 53, 27–39 (2011).
- [Hut00] C.R. Hutchinson, S.P. Ringer, *Effect of Si on the precipitation processes in Al-Cu-Mg alloys*, Metallurgical and Materials Transaction A 31, 2721 (2000).
- [Jac98] H.O. Jacobs, P. Leuchtman, O.J. Homan and A. Stemmer, *Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy*, Journal of Applied Physics, 84(3), 1168 (1998).

- [Jak05] M.A. Jakab, D.A. Little, and J.R. Scully, *Experimental and Modeling Studies of Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3*, Journal of The Electrochemical Society 152, 311-320 (2005).
- [Jen08] M.B. Jensen, A. Guerard, D.E. Tallman, and G.P. Bierwagen, *Studies of Electron Transfer at Aluminum Alloy Surfaces by Scanning Electrochemical Microscopy*, Journal of The Electrochemical Society, 155 (7) C324-C332 (2008).
- [Jin90] Y. Jin, C.Z. Li and M.G. Yan, Journal of Materials Science Letters, 9, 421– 424 (1990)
- [Juf02] L. Juffs, *Investigation of conversion coating deposition on microscopic and macroscopic intermetallic phases of aluminium alloy*, RMIT University (2002).
- [Ket63] S.J. Ketcham and F.H. Haynie, *Electrochemical behavior of aluminium alloys susceptible to intergranular corrosion- Effect of cooling rate on structure and electrochemical behavior in 2024 aluminum alloys*, Corrosion Science 19, 242-246 (1963).
- [Kha08] I.N. Khan, M.J. Starink, J.L. YAN, *A model for precipitation kinetics and hardening in Al-Cu-Mg alloys*, Acta Metal and Engineering A, 472, 66–74 (2008).
- [Kol61] Y.A.M. Kolotorkin, Journal of The Electrochemical Society, 108, 209 (1961).
- [Kol03] A. Kolics, A. Besing, P. Baradlai and A. Wieckowski, *Cerium deposition on aluminum alloy 2024-T3 in acidic NaCl solutions*, Journal of The Electrochemical Society, 150(11), B512–B516 (2003).
- [Kov06] L. Kovarik, M.K. Miller, S. A. Court, M. J. Mills, *Origin of the modified orientation relationship for S(S'')- phase in Al-Cu-Mg alloys*, Acta Mater, 54, 1731-1740 (2006).
- [Kov08] L. Kovarik , S.A. Court, H.L. Fraser, M.J. Mills, *Structural description of GPB/GPBII zones in Al-Cu-Mg alloys-Their physical and mechanical properties*, Acta Materialia, 56:4804 (2008).
- [Kir71] Kirman, Met. Trans., 2, 1761, (1971).
- [Kra09] H. Krawiec, V. Vignal and Z. Szklarz, *Local electrochemical studies of the microstructural corrosion of AlCu4Mg1 as-cast aluminium alloy and influence of applied strain*, Journal of The Electrochemical Society, 13, 1181-1191 (2009).
- [Lac08] L. Lacroix, *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*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [Lac08^a] L. Lacroix, L. Ressier , C. Blanc and G. Mankowski, *Combination of AFM, SKPFM, and SIMS to Study the Corrosion Behavior of S-phase particles in AA2024-T351*, Journal of The Electrochemical Society , 155, C131 (2008).
- [Lac08^b] L. Lacroix, L. Ressier , C. Blanc and G. Mankowski, *Statistical Study of the Corrosion Behavior of Al₂CuMg Intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM*, Journal of The Electrochemical Society, 155, C8-C15 (2008).

- [Lar11] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer and J.C. Salabur, *Corrosion Damages Induced by Cyclic Exposure of 2024 Aluminum Alloy in Chloride-Containing Environments*, Journal of The Electrochemical Society, 158 (9) C284-C295 (2011).
- [Leb02] P. Leblanc and G.S. Frankel, *A study of corrosion and pitting initiation of AA2024-T3 using atomic force microscopy*, Journal of The Electrochemical Society, 149(6), B239–B247 (2002).
- [Lec02] T.J.R. Leclère and R.C. Newman, *Self-Regulation of the Cathodic Reaction Kinetics during Corrosion of AlCu Alloys*, Journal of The Electrochemical Society, 149, B52-B56 (2002).
- [Lia97] C.M. Liao, *Ph.D. Dissertation*, Lehigh University, Bethlehem, PA, (1997).
- [Lia98] C.M. Liao, J.M. Olive, M. Gao, R.P. Wei, *In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024*, Corrosion Science 54, 451 (1998).
- [Lia99] C.M. Liao and R.P. Wei, *Galvanic coupling of model alloys to aluminum - A foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys*, Electrochimica Acta, 881-888, (1999).
- [Li05] J. F. Li, Z. Ziqiao, J. Na and T. Chengyu, *Localized corrosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and [theta]'(Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1*, Materials Chemistry and Physics, 91(2-3), 325–329 (2005).
- [Liu01] X. Liu, W. Zhang, G.S. Frankel, *Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of AA2024-T3*, NACE-Corrosion, 01233, (2001).
- [Liu06] X. Liu, G.S. Frankel, B. Zoofan and S.I. Rokhlin, *Transition from intergranular corrosion to intergranular stress corrosion cracking in AA2024-T3*, Journal of The Electrochemical Society, 153(2), B42–B51 (2006).
- [Lud82] G.M. Ludka and D.E. Laughlin, *Met Trans Journal A*, 13, 411, (1982).
- [Mar68] J.W. Martin, *Precipitation Hardening*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, 1968.
- [Mar10] R.W.K. Marceau, G. Sha, R.N. Lumley, S.P. Ringer, *Evolution of solute clustering in Al-Cu-Mg alloys during secondary ageing*, Acta Materialia, 58, 1795 (2010).
- [Mas02] M. Massazza and G. Riontino, *Secondary ageing in Al-Cu-Mg*, Philosophical Magazine Letters, 82 (9), 495 (2002).
- [Mer19] Merica, Waltrenberg, Scott, *Trans. A.I.M.E.*, 64, 41 (1919)
- [Mis00] N. Misset, R.G. Copeland, J.C. Barbour, J.E. Mikkalsen, H. Isaacs, *Proceedings of the Electrochemical Society Meeting: Corrosion and Corrosion prevention of low density materials and alloys*, Phoenix, Arizona, US, 239 (2000).
- [Mok10] M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, K. Ogle, *The cathodic and anodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy*, Electrochimica Acta, 55, 3779–3786 (2010).
- [Mon76] L.F. Mondolfo, *Aluminum alloys, Structures and Properties*, Butterworthsand Co, London, 497-505 (1976).

- [Mus06] T.H. Muster and A.E. Hughes, *Applications and limitation of scanning Kelvin Probe Force Microscopy for the surface analysis of aluminium alloys*, Journal of The Electrochemical Society, 153, B474 (2006).
- [Nag01] Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono and M. Hasegawa, *Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy*, Acta Materialia, 49, 913-920 (2001).
- [Nis79] K. Nisancioglu and H. Holtan, *Cathodic polarization of commercially pure Aluminium*, Corrosion Science, 19(7), 537–552, (1979).
- [Nov08] O. Novelo-Peralta, G. González, G.A. Lara-Rodriguez, *Characterization of precipitation in Al-Mg-Cu alloys by X-ray diffraction peak broadening analysis* Materials Characterization, 59, 773-780 (2008).
- [Pan00] S.G. Pantelakis, P.G. Daglaras, and C.A. Apostolopoulos, *Tensile and energy density properties of 2024, 6013, 8090 and 2091 aircraft aluminium alloy after corrosion exposure*, Theoretical and Applied Fractures Mechanics, 33, 117 (2000).
- [Par99] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang and R.C. Alkire, *Influence of Fe-rich intermetallics inclusions on pit initiation on aluminium alloys in aerated NaCl*, Journal of The Electrochemical Society, 146, 517 (1999).
- [Pau08] N. Pauze, *Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2008).
- [Per43] H. Perlitz, A. Westgren: Arkiv. Kem. Mineral. Geol, 16, 13 (1943).
- [Pol95] I.J. Polmear, *Light alloys: Metallurgy of the light metals*, Arnold, London 3rd (eds) (1995).
- [Qin04] M. Qingjiang and G.S. Frankel, *Effects of Cu content on corrosion behavior of 7xxx series aluminium alloys*, Journal of the Electrochemical Society, 151(5), 271 (2004).
- [Rad99] V. Radmilovic, R. Kilaas, U. Dahmen and G. Shiflet, *Structure and morphology of S-phase precipitates in aluminum*, Acta Materialia, 47, 3987-3997 (1999).
- [Rat98] P. Ratchev, B. Verlinden, P. De Smet, and P. Van Houtte: *Precipitation hardening of an Al-4.2 wt. % Mg 0.6 wt. % Cu alloy*, Acta Materialia, 46:3523– 3533 (1998).
- [Rav03] K. Raviprasad, C.R. Hutchinson, T. Sakurai, S.P. Ringer, *The Effect of Trace Additions of Ag and Si on the Precipitation Processes in Al-Cu-Mg Alloys*, Acta Materialia, 51, 5037–5050 (2003).
- [Rei99] L. Reich, S.P. Ringer, K. Hono, *Origin of the initial rapid age-hardening in an Al-1.7Mg-1.1Cu alloy*, Philosophical Magazine Letters, 79, 639 (1999).
- [Rin96] S.P. Ringer, K. Hono, I.J. Polmear, T. Sakurai, *Precipitation processes during the early stages of ageing in Al-Cu-Mg alloys*, Acta Materialia, 94 – 95, 253-260 (1996).

- [Rin97^a] S.P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai and I. J. Polmear, *Cluster hardening in Al–Cu–Mg alloys*, Scripta Materialia, 36:517–521 (1997).
- [Rin97^b] S. P. Ringer, T. Sakurai and I. J. Polmear, *On the origins of hardening in Al–Cu–Mg–(Ag) alloys*, Acta Materialia, 45:3731–3744 (1997).
- [Rin00] S.P. Ringer and K. Hono: *Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom probe Field-Ion Microscopie and Transmission Electron Microscopie Studies*, Materials Characterization, 44,101-131 (2000).
- [Roz81] I.L. Rozenfeld and I.S. Danilov, Corrosion Science, 32, 129, (1981).
- [Sch00] O. Schneider, G.O. Ilevbare, R.G. Kelly, J.R. Scully, *Proceedings of the Electrochemical Society Meeting: Corrosion and Corrosion prevention of low density materials and alloys*, Phoenix, Arizona, US, 87 (2000).
- [Sch07] O. Schneider, G.O. Ilevbare, R.G. Kelly and J.R. Scully, *In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA2024-T3 Corrosion Metrology*, Journal of The Electrochemical Society, 154(8), C397 (2007).
- [Sch98^a] P. Schmutz and G. S. Frankel. *Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*, Journal of The Electrochemical Society, 145(7), 2285 (1998).
- [Sch98^b] P. Schmutz and G. S. Frankel. *Corrosion Study of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and In Situ Atomic Force Microscopy Scratching*, Journal of The Electrochemical Society, 145(7), 2295 (1998).
- [See03] J.C. Seegmiller and D.A. Buttry. *A SECM study of heterogeneous redox activity at AA2024 surfaces*, Journal of The Electrochemical Society, 150(9), B413 (2003).
- [Ser84] O. Seri and N. Masuko, Keikinzoku Yosetsu, 34, 41 (1984).
- [Sha03] M. Shao, Y. Fu, R. Hu, C. Lin, *A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Materials Science and Engineering A344, 323-327 (2003).
- [Sha11] G. Sha, R.K.W. Marceau, X. Gao, B.C. Muddle and S.P. Ringer, *Nanostructure of aluminium alloy 2024: Segregation, clustering and precipitation processes*, Acta Materialia 59, 1659–1670 (2011).
- [Shi96] H. Shih, N. Ho and J.C. Huang, *Kinetic study of precipitation behavior in Al–Cu–Mg and 2024 Aluminum Alloys*, Metallurgical and Materials Transaction A, 27, 2479–2494 (1996).
- [Shr76] L.L. Shreir (eds.), *Corrosion*, 2^{ème} édition, Newnes-Butterworth, Section 1:49 (1976).
- [Sil61] J.M. Silcock, J. Inst. Met., 88, 357-364 (1960-1961).
- [Smi77] C.A. Smith, *The corrosion story*, Anti-Corrosion, 24, 13-15 (1977).
- [Smi96] W.F. Smith, *Principles of material science and engineering*, McGraw-Hill, 528 (1996).
- [Spe72] M.O. Speidel, M.V. Hyatt, *Advances in Corrosion Science & Technology*, vol. 2, Plenum Press, New York, NY, 115 (1972).
- [Sug75] K. Sugimoto, K. Hoshino, M. Kageyama, S. Kageyama and Y. Sawada, *Stress Corrosion Cracking of Aged Al-4%Cu Alloy in NaCl Solution*, Corrosion Science 15, 709-720 (1975).

- [Sut01] T. Suter and R.C. Alkire, *Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3*, Journal of The Electrochemical Society, 148, p. B36-B42 (2001)
- [Szk99] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of aluminum*, Corrosion, 28, 388 (1999).
- [Tan02] M. Tanaka, R. Dif and T. Warner, *Chemical composition profiles across grain boundaries in T6, T79 and T76 tempered AA7449 alloy*, Materials Science Forum, 396-402, 1449-1454 (2002).
- [Uru79] K. Urushino and K. Sugimoto, *Stress-corrosion cracking of aged Al-Cu-Mg Alloys in NaCl Solution*, Corrosion Science 19, 225-236 (1979).
- [Var99] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, (1999).
- [Var04] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, (2004).
- [Vuk02] M.B. Vukmirovic, N. Dimitrov and K. Sieradzki, *Dealloying and corrosion of alloy 2024-T3*, Journal of The Electrochemical Society, 149(9), B428 (2002).
- [Wan04] S.C. Wang and M.J. Starink, *The assessment of GPB2/S'' structures in Al-Cu-Mg alloys*, Materials Science and Engineering A 386, 156-163 (2004).
- [Wan05] S.C. Wang a M.J. Starink and N. Gao, *Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited*, Intrnational Materials Reviews, 50, 193 (2005).
- [Wan07] S.C. Wang and M.J. Starink, *Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys*, Acta Materialia, 55, 933-941 (2007).
- [War95] T. J. Warner, M. P. Schmidt, F. Sommer and D. Bellot, *Characterization of corrosion initiation on 2024 aluminium alloy by atomic force microscopy*, Z. Metallkd, 86(7), 494 (1995).
- [Wei98] R. Wei, C.-M. Liao and M. Gao, *A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced in 7075-T6 et 2024-T3 aluminium alloys*, Metallurgical and Materials Transaction A 29, 1153 (1998).
- [Wil11] A. Wilm, *Recherche sur la métallurgie physique des alliages d'aluminium Magnésium*, Metallurgie 8, 225 (1911).
- [Wol01] C. Wolverton, *Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu- Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys*, Acta Materialia, 49, 3129-3142 (2001).
- [Yan06] J.L. Yan, These de doctorat, The University of Southampton (2006).
- [Zah90] A. Zahra and C. Y. Zahra, *Conditions for S' – formation in an Al-Cu-Mg alloy*, Journal of Thermal Analysis, 36, 1465-1470 (1990).
- [Zah98] A. Zahra, C. Y. Zahra, C. Alfonso and A. Charai, *Comments on "Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy*, Scripta Materialia 39, 1553-1558 (1998).
- [Zha00] W. Zhang and G.S. Frankel, *Anisotropie of localized corrosion in AA2024-T3*, Electrochemical and Solid-State Letters, 3, 268-270 (2000).

- [Zha02] W. Zhang and G.S. Frankel, *Localized corrosion growth kinetics in AA2024 alloys*, Journal of The Electrochemical Society, 149(11), B510-B519 (2002).
- [Zha03] W. Zhang and G.S. Frankel, *Transition between pitting and intergranular corrosion in AA2024*, Electrochimica Acta, 48(9), 1193 (2003).
- [Zho12] Q. Zhou, Y. Wang, D.E. Tallman and M.B. Jensen, *Simulation of SECM Approach Curves for Heterogeneous Metal Surfaces*, Journal of The Electrochemical Society, 159 (7) H644-H649 (2012).