



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Science et Génie des matériaux*

Présentée et soutenue par *Céline LARIGNON*
le 24 novembre 2011

Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement
microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage
d'aluminium 2024-T351

JURY

DESCHAMPS Alexis, Professeur INP Grenoble - Président
OLTRA Roland, Directeur de recherche CNRS Dijon - Rapporteur
DELAFOSSÉ David, Professeur ENS Mines de Saint Etienne - Rapporteur
BLANC Christine, Professeur INP Toulouse – Directrice de thèse
ALEXIS Joël, Maître de Conférences ENI de Tarbes – Co-Directeur de thèse
DOUIN Joël, Directeur de Recherche CNRS, CEMES- Examineur
THOMPSON Georges, Professeur Université de Manchester, UK – Examineur

Ecole doctorale :
Sciences de la matière (SDM)
Unité de recherche :
Institut Carnot CIRIMAT- UMR CNRS 5085

*A Jacques, Nadine, Thibault,
Et à tous ceux qui m'ont soutenue.*

REMERCIEMENTS

Avant tout, j'aimerais remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. Ainsi, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Alexis Deschamps pour avoir pris la présidence de mon jury lors de ma soutenance. Je remercie tout particulièrement M. David Delafosse et M. Roland Oltra pour avoir bien voulu examiner mes travaux en tant que rapporteurs. Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude envers M. Joël Douin et M. Georges Thompson pour leur présence dans ce jury.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'équipe MEMO du CIRIMAT à Toulouse et de l'équipe IMF du LGP à Tarbes.

Je remercie donc très chaleureusement tous les membres de ces deux équipes pour m'avoir accueillie et accompagnée tout au long de ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier les membres du LGP pour leur convivialité et les discussions que nous avons pu avoir et tout particulièrement Nathalie, Jean-Denis et Jean-Marie pour leur aide et leurs conseils.

Du côté du CIRIMAT, je souhaiterais remercier tous les membres de l'équipe MEMO mais aussi ceux d'autres équipes qui, au détour de discussions plus ou moins scientifiques ont contribué à faire de ce laboratoire un endroit convivial et riche en enseignements. Grâce à eux, j'ai énormément appris tant du point de vue personnel que professionnel. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à Jany et Aline, maîtresses dans l'art des bons de commande et de l'organisation, pour leur disponibilité et leur soutien. Je ne saurais que trop remercier Jean-Claude Salabura, Ronan Mainguy, Marie-Christine Lafont et Alexandre Freulon sans qui, par leur ingéniosité et leurs connaissances, ce travail de thèse n'aurait probablement pas pu être réalisé. Je remercie aussi tous les membres permanents et les doctorants du laboratoire, passés ou présents, qui contribuent à faire de ce lieu de travail, un lieu agréable et profondément humain. J'ai une pensée toute particulière à la « team-burotal », Benoît, Bertrand et Martin, qui sont plus des amis que des collègues, pour avoir contribué à ce que l'ambiance de travail soit toujours agréable quelles que soient les circonstances.

Il me tient particulièrement à cœur de remercier mes encadrants de thèse. Merci à Loïc Lacroix et Grégory Odemer pour m'avoir aidée à explorer les voies de l'hydrogène. Un grand merci à Eric Andrieu, pour son soutien, ses idées débordantes et sa bonne humeur, pour m'avoir montré les joies de la science et permis de découvrir pleinement le monde de la recherche. Merci aussi à Joël Alexis, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir soutenue et aidée à réaliser ce travail y compris dans les moments difficiles.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mme Christine Blanc, ma directrice de thèse, qui m'a accompagnée tout au long de ces trois années, et pour m'avoir fait découvrir le monde de l'électrochimie. Je la remercie chaleureusement pour m'avoir aidée à m'améliorer tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Cette thèse ayant été effectuée dans le cadre d'un projet collaboratif avec EADS IW et AIRBUS, je tiens à remercier M. Sébastien Rolet, Mme Nathalie Gouret et M. Sjoerd Van der Veen pour leurs avis éclairés et pour m'avoir permis de découvrir pleinement le monde de l'aéronautique.

Pour finir, comment ne pas remercier ma famille et Yann qui m'ont soutenue, supportée (et parfois peut-être même portée) au cours de ces trois années. Merci pour leur soutien et leur confiance indéfectible.

Merci à tous ceux, déjà cités ou non, qui m'ont accompagnée et qui ont fait en sorte que ces trois ans soient non seulement à l'origine d'un enrichissement scientifique certain mais aussi et surtout d'une expérience humaine exceptionnelle.

« La seule certitude que j'ai c'est d'être dans le doute » P. Desproges

Table des matières

Présentation de l'étude.....	5
I. Etude bibliographique	11
<i>I-1. L'alliage EN AW 2024-T351.....</i>	<i>12</i>
I-1-A. Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	12
I-1-B. Alliage 2024-T351 : mise en forme, microstructure et propriétés mécaniques.....	14
I-1-B-a Coulée et mise en forme	14
I-1-B-b Microstructure	16
I-1-B-c Propriétés mécaniques.....	18
I-1-C. Evolutions microstructurales	19
<i>I-2. Sensibilité à la corrosion de l'alliage 2024-T351.....</i>	<i>22</i>
I-2-A. Corrosion des alliages d'aluminium.....	23
I-2-A-a Généralités	23
I-2-A-b Comportement électrochimique de l'alliage 2024-T351.....	23
I-2-B. La corrosion localisée dans l'alliage d'aluminium 2024.....	26
I-2-B-a La corrosion par piqûres.....	26
I-2-B-b La corrosion intergranulaire	29
I-2-B-c Conséquences de la corrosion.....	37
<i>I-3. Impact de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024-T351.....</i>	<i>43</i>
I-3-A. Généralités concernant l'hydrogène dans les métaux	43
I-3-A-a Origines de l'hydrogène	43
I-3-A-b Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène	44
I-3-B. L'hydrogène dans les alliages d'aluminium.....	47
I-3-B-a Pièges et diffusion.....	47
I-3-B-b Manifestation et paramètres influençant la FPH	51
<i>I-4. Conclusions</i>	<i>58</i>
II. Méthodes expérimentales et Matériau d'étude	59
<i>II-1. Méthodes expérimentales</i>	<i>60</i>
II-1-A. Description des essais de corrosion et des méthodes et techniques de caractérisation de la corrosion intergranulaire	60
II-1-A-a Description des essais de corrosion	60
II-1-A-b Observation et caractérisation morphologique des défauts de corrosion intergranulaire en microscopie optique.....	64
II-1-A-c Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire en microscopie électronique à balayage	64

II-1-A-d	Caractérisation électrochimique du matériau sain et corrodé	65
II-1-A-e	Caractérisation des propriétés mécaniques résiduelles en traction.....	66
II-1-B.	Méthodes de chargement et de détection de l'hydrogène dans l'alliage 2024 T351.....	67
II-1-B-a	Méthode de chargement en hydrogène par bains de sels fondus.....	67
II-1-B-b	Dosage de la quantité d'hydrogène contenue dans le matériau ..	69
II-1-B-c	Détection de la présence d'hydrogène par nanodureté	69
II-1-B-d	Méthode de détection de l'hydrogène par SIMS	71
II-1-B-e	Microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin	72
II-1-C.	Méthodes d'analyses des structures utilisées en aéronautique	76
II-1-C-a	Mesures de conductivité	76
II-1-C-b	Mesures de dureté	77
II-2.	Matériau d'étude, l'alliage d'aluminium 2024-T351.....	78
II-2-A.	Etat métallurgique.....	78
II-2-A-a	Caractérisation de la forme et de la taille des grains	78
II-2-A-b	Caractérisation de la précipitation intragranulaire.....	79
II-2-A-c	Caractérisation de la précipitation intergranulaire.....	82
II-2-B.	Propriétés Mécaniques.....	83
II-2-C.	Propriétés physico-chimiques	84
III. Corrosion intergranulaire et mécanismes associés : influence des conditions d'exposition au milieu agressif.....		87
III-1.	Sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 : comparaison entre essais de corrosion avec immersion continue et essais avec immersion/émersion	89
III-1-A.	Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles du matériau corrodé.....	89
III-1-B.	Approche locale : caractérisation de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire et description de l'endommagement en corrosion selon des critères statistiques	91
III-1-C.	Approche locale, complément : premières propositions de mécanismes de corrosion intergranulaire	96
III-2.	Mise en évidence des mécanismes de corrosion intergranulaire lors d'essais de corrosion avec immersion/émersion alternées.....	100
III-2-A.	Développement d'un montage expérimental dédié	100
III-2-B.	Mise en évidence de contraintes mécaniques dans les défauts de corrosion intergranulaire lors d'essais de cyclage avec émersion à basse température	102
III-2-C.	Evaluation de la concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion intergranulaire.....	107
III-3.	Validation des mécanismes et étude complémentaire.....	110
III-3-A.	Caractérisation de l'endommagement en corrosion par des mesures électrochimiques	110
III-3-B.	Modification des paramètres d'essais : effet d'un rinçage	113
III-3-B-a	Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles .	114
III-3-B-b	Approche locale : morphologie de la corrosion intergranulaire .	115
III-3-C.	Modification des paramètres d'essais : effet du nombre de cycles	117

III-3-C-a	Approche locale : morphologie de la corrosion intergranulaire .	119
III-4.	<i>Conclusions</i>	123
IV. Contribution de l'hydrogène aux mécanismes d'endommagement de l'alliage d'aluminium 2024-T351 lors d'expositions à un milieu contenant des ions chlorures..... 125		
IV-1.	<i>Sensibilité de l'alliage 2024-T351 à l'hydrogène introduit par chargement cathodique</i>	126
IV-1-A.	Optimisation des conditions de chargement cathodique en bain de sels fondus : analyse et simulation.....	126
IV-1-B.	Etude des effets de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024 T351 : approche macroscopique.....	129
IV-1-B-a	Influence du chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 -T351	129
IV-1-B-b	Influence de l'hydrogène sur le mode de rupture de l'alliage d'aluminium 2024-T351	133
IV-1-C.	Analyses locales de la pénétration de l'hydrogène	136
IV-1-C-a	Profils de pénétration de l'hydrogène par analyses SIMS.....	136
IV-1-C-b	Analyses par nanodureté	138
IV-1-C-c	Détection de l'hydrogène par des méthodes électrochimiques ..	140
IV-2.	<i>Caractérisation des effets de l'hydrogène cathodique généré par les réactions de corrosion sur les propriétés de l'alliage 2024-T351.</i>	144
IV-2-A.	Analyse des modes de rupture des échantillons corrodés lors d'essais immersion /émersion alternées.....	144
IV-2-B.	Analyses de zones corrodées par SIMS.....	146
IV-2-C.	Analyses des défauts de corrosion par KFM	147
IV-3.	<i>Conclusions</i>	151
V. Méthodes d'étude du vieillissement des structures en alliage d'aluminium 2024..... 155		
V-1.	<i>Evaluation de l'endommagement par corrosion</i>	156
V-1-A.	Estimation de la profondeur endommagée par corrosion grâce à des essais de traction : présentation du protocole.....	156
V-1-B.	Optimisation de la géométrie des éprouvettes	161
V-1-C.	Apport du protocole TpC dans le cadre d'essais de corrosion avec immersion / émersion alternées.....	164
V-1-C-a	Application du protocole TpC.....	164
V-1-C-b	Observation des faciès de rupture	165
V-1-C-c	Approfondissement de la compréhension des modes d'endommagement lors d'essais de corrosion.....	169
V-2.	<i>Evaluation de l'état de vieillissement microstructural</i>	171
V-2-A.	Méthode d'étude du vieillissement microstructural des structures en alliage d'aluminium 2024-T351.....	171
V-2-A-a	Description de la méthode d'étude.....	171

V-2-A-b	Pertinence d'une étude comparative entre deux tôles d'alliage 2024.....	173
V-2-B.	Caractérisation des évolutions microstructurales	173
V-2-C.	Méthodes de caractérisation utilisées dans l'industrie aéronautique.....	176
V-2-C-a	Evolution des propriétés mécaniques.....	176
V-2-C-b	Evolution de la conductivité électrique de l'alliage 2024 au cours de traitements de vieillissement	181
V-2-D.	Etude d'autres méthodes de caractérisation	183
V-2-D-a	Evolution de la dureté de l'alliage 2024 en fonction de la durée du traitement de vieillissement	183
V-2-D-b	Suivi de l'OCP de l'alliage 2024 en fonction de la durée du traitement de vieillissement.	184
V-3.	<i>Etude de l'endommagement par couplage vieillissement microstructural / corrosion.....</i>	188
V-3-A.	Morphologie et étendue de la corrosion.....	188
V-3-B.	Impact sur les propriétés mécaniques	192
V-4.	<i>Conclusions</i>	195
VI.	Conclusion générale et perspectives.....	197
	Références Bibliographique	205
	ANNEXE I : Analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion développés lors d'essais d'immersions cyclées à différents nombres de cycles.....	213
	ANNEXE II : Caractérisation de la seconde tôle d'étude	215
	Liste des Figures	217
	Liste des Tableaux.....	225

Présentation de l'étude

Dans les 20 prochaines années, plus de 6000 avions devraient arriver en fin de vie. Ce nombre risque même d'être majoré car l'augmentation des coûts d'exploitation, résultant du vieillissement des aéronefs et du prix des carburants, tendrait à remettre en cause le maintien en service actif des appareils les plus anciens. La question du devenir de ces avions est donc primordiale pour la filière aéronautique. Jusqu'à présent, dans le cycle de vie des avions, étaient uniquement considérées la conception, la fabrication et l'exploitation commerciale. Il n'existait aucune règle établie concernant la gestion de la fin de vie des avions, par exemple pour ce qui concerne le possible recyclage d'une ou des parties de ces structures, d'où le stockage de ces avions dans des zones spécifiques. La plupart des avions en fin de vie sont ainsi entreposés dans des « cimetières » pour aéronefs. Le plus grand d'entre eux est situé dans le désert de Mojave, aux Etats-Unis au sud de la Californie (Figure 1). Actuellement, près de 4000 aéronefs sont entreposés sur ce domaine avoisinant les 40 000 km².

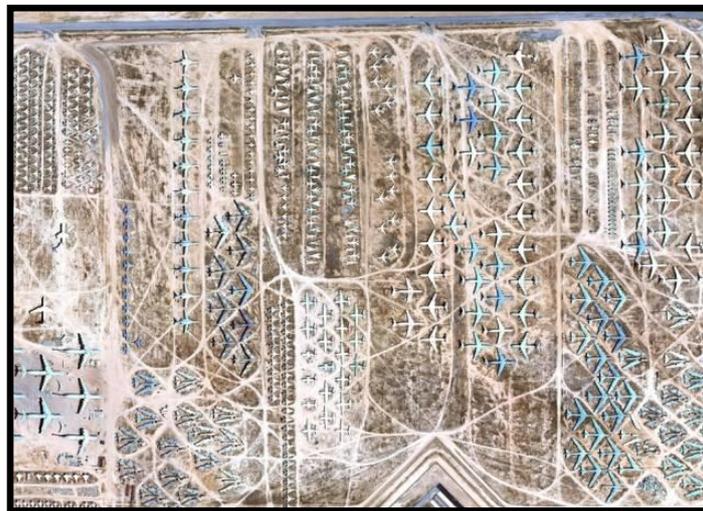


Figure 1 : Photo aérienne d'une partie du plus grand cimetière d'avions au monde dans le désert de Mojave, Californie, Etats-Unis. Source : google earth.

Ce n'est que très récemment que la fin de vie des avions a été prise en compte ; elle comprend le démantèlement des aéronefs et le recyclage des matériaux et des pièces. Ainsi, pour la première fois en 2005, AIRBUS, EADS Sogerma et Suez-Sita lancèrent un projet ayant comme principal objectif de mettre en place de nouveaux standards pour la gestion de la fin de vie des avions et plus précisément la mise en place d'un référentiel de déconstruction des avions civils ou militaires. Ce projet, qui a pris fin en 2007, avait pour acronyme PAMELA (Process for the Advanced Management of End of Life Aircraft). Il couvrait le processus global et allait de la gestion des aires de stockage jusqu'à la mise hors service, en passant par les étapes de désassemblage, de démantèlement et de recyclage de certains matériaux. Ce projet a permis de valider la faisabilité technique et l'intérêt économique de récupérer sur des avions en fin de vie les éléments susceptibles d'être « ré-avionnés » et les matériaux susceptibles d'être recyclés. AIRBUS estime aujourd'hui la part des constituants des structures qui pourrait être réutilisée à 85 %. C'est sur ces bases que l'entreprise TARMAC AEROSAVE (Tarbes Advanced Recycling & Maintenance Aircraft Company) a été créée à l'initiative d'AIRBUS, de

Sita France et de EADS Sogerma. TARMAC AEROSAVE est devenue, lors de son ouverture en 2009, la première filiale industrielle structurée de déconstruction d'avions en fin de vie.

De la même façon, c'est sur cette dynamique, qu'en septembre 2008 a été initié le projet de recherche et de développement collaboratif **DIAGNOSTAT (DIAGNOstique STATistique)**, l'un des premiers projets communs à TARMAC AEROSAVE, AIRBUS et EADS, qui bénéficie d'un soutien financier du Fonds Unique Interministériel (FUI). Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre de ce projet qui s'articule autour de deux axes principaux de recherche (Figure 2).

Le premier est le développement d'outils permettant d'incrémenter, et cela par une analyse statistique, la connaissance de l'état des zones critiques sur avion. Il vise notamment à accroître les connaissances sur l'endommagement réel des structures avion en fin de vie pour évaluer le comportement mécanique résiduel des structures. Ces connaissances sont nécessaires pour améliorer le support aux compagnies et devraient aider au choix de matériaux innovants.

Le second axe a pour objet la mise en place de protocoles associés aux pièces de rechange et de seconde main. Il s'agit plus précisément d'envisager la possibilité d'utiliser un avion en cours de démantèlement comme source de pièces de rechange. Le marché des pièces de rechange est effectivement en pleine expansion. Par exemple, la production de pièces de rechange pour la gamme d'avion A300 est toujours très active malgré l'arrêt de sa production en 2008. Qui plus est, le développement de procédures de contrôles des pièces de rechange vise à sécuriser ce marché qui connaît un défaut de traçabilité.

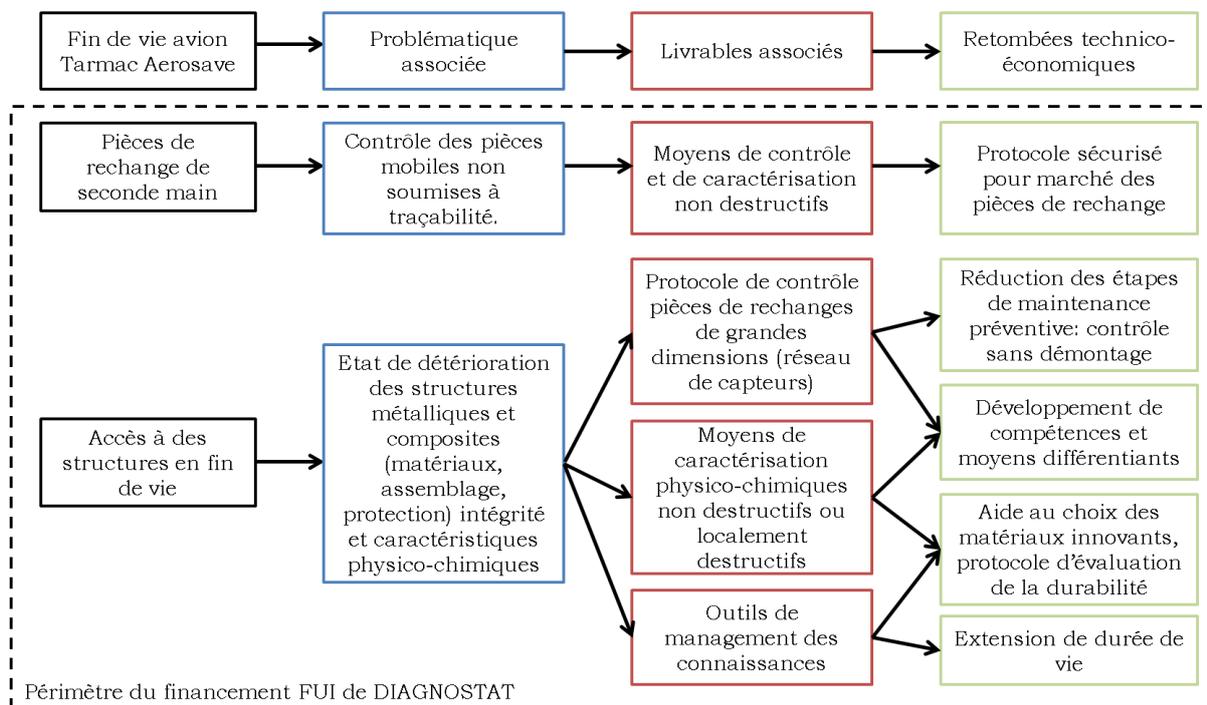


Figure 2 : Synoptique du programme Diagnostat.

Le projet DIAGNOSTAT regroupe de nombreux industriels (EADS, AIRBUS, TARMAC AEROSAVE, NDT EXPERT, CEA) et des laboratoires universitaires (CIRIMAT, LGP, LMP, ENSMA, LAAS) autour des problématiques qui couvrent

plusieurs familles de matériaux mises en œuvre dans la fabrication des avions, à savoir les alliages métalliques et les composites à matrice organique.

Le CIRIMAT, laboratoire au sein duquel a été réalisée cette thèse, est leader pour la sous-tâche 1 « Caractérisation du vieillissement » de la tâche 2 « Matériaux métalliques » incluse dans le lot 1 « Méthodes de diagnostic ». Les principaux acteurs impliqués sur la tâche 2, concernant l'étude du vieillissement des matériaux métalliques, sont, le CIRIMAT, l'ENSMA, l'ENIT, le LAAS, NDT expert, et évidemment TARMAC AEROSAVE, EADS et AIRBUS. L'objectif de la sous-tâche 1 est défini comme suit :

« Développer une méthode innovante permettant la caractérisation physique in situ des matériaux métalliques constitutifs d'avions civils »

La méthodologie d'étude mise en œuvre a été construite sur quatre étapes majeures :

- étape 1: Expertise des pièces sélectionnées sur structures métalliques d'avions
- étape 2 : Identification des grandeurs observables et/ou mesurables qui caractérisent le vieillissement
- étape 3 : Développement d'une méthode de contrôle
- étape 4 : Validation des méthodes de caractérisation

Le fondement de ce programme correspond au fait qu'une étape primordiale avant de proposer une méthode de contrôle innovante est d'analyser et de comprendre l'endommagement des matériaux métalliques dans le domaine aéronautique. Les causes de ces dégradations sont multiples et interconnectées. Parmi celles-ci ont été retenus, pour ce projet, la corrosion, le vieillissement microstructural et la fatigue. Deux thèses ont pour objet l'analyse de ces dégradations. La première concernant l'endommagement par fatigue est effectuée à l'ENSMA ; la seconde, concernant la corrosion et les évolutions microstructurales, effectuée dans le cadre d'une collaboration entre le CIRIMAT et l'ENIT, correspond aux travaux décrits dans ce manuscrit.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse concernent essentiellement les deux premières étapes de la méthodologie d'étude décrite plus haut. L'étape 1 d'expertise a pour but d'identifier le vieillissement réel des structures métalliques critiques en mettant en œuvre des moyens très variés permettant d'appréhender le vieillissement à différentes échelles. Pour cette étape, un certain nombre de propriétés physico-chimiques ou mécaniques des matériaux ont été préalablement identifiées comme pouvant être caractéristiques du vieillissement des matériaux. Il s'agit du potentiel d'abandon (ou OCP pour Open Circuit Potential), du coefficient de dilatation, de la résistivité électrique, de certaines caractéristiques mécaniques (module d'Young, limite d'élasticité, résistance à la traction, allongement à rupture et dureté). Il est bien entendu que si certaines de ces grandeurs semblent pouvoir être exploitées dans le cadre du développement d'une technique de contrôle non destructif, cela n'est pas le cas pour d'autres. Toutefois, dans cette étape préliminaire d'identification de grandeurs physiques exploitables qui précède l'étape 3 de développement de la méthode de contrôle, toutes ces propriétés ont été évaluées pour permettre à minima d'obtenir des résultats fiables dans l'étape d'expertise. Pour ce qui concerne l'étape 2, elle doit permettre de retenir une (ou des) grandeurs observables et/ou mesurables, parmi celles préalablement identifiées, qui caractérisent ce vieillissement. Elle repose sur une première phase

consistant à générer un vieillissement artificiel en laboratoire sur des matériaux analogues à ceux utilisés sur les pièces réelles lors de la construction de l'aéronef c'est-à-dire des matériaux non-vieillis. L'étape 1 d'expertise doit apporter à la première phase de cette étape 2 un certain nombre de connaissances nécessaires pour générer un vieillissement artificiel représentatif du vieillissement réel. Dans une deuxième phase, les caractéristiques physico-chimiques des matériaux préalablement sélectionnées dans l'étape 1 d'expertise, seront mesurées en fonction du vieillissement de ces derniers : l'objectif est, ici, de relier les variations de certaines grandeurs physiques à la nature et au degré de vieillissement du matériau en explorant une gamme assez large pour ce qui concerne au moins le degré de vieillissement. Etant donné la multiplicité des formes de vieillissement (évolutions microstructurales, corrosion, fatigue), plusieurs grandeurs physiques pourraient être retenues comme pertinentes en termes de suivi du vieillissement. La troisième phase consistera à mettre en regard les résultats de l'étape 1 d'expertise et ceux obtenus dans la deuxième phase de l'étape 2. Un élément permettant de mesurer le succès de ces deux étapes consiste en la possibilité de disposer de cartographies d'endommagement, c'est-à-dire des abaques montrant la variation d'une grandeur physique en fonction du degré de vieillissement d'un matériau pour un type de vieillissement donné représentatif du vieillissement observé sur aéronef. Notons que, pour ce qui concerne la taille des défauts de corrosion, il s'agit dans le cadre de cette thèse, de développer une (des) méthode(s) permettant de détecter des défauts non détectables par les techniques classiquement utilisées sur lesquelles EADS France IW et Airbus ont une expérience certaine.

Ainsi, le premier volet des travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse correspond à l'expertise de pièces réelles prélevées sur des avions en fin de vie. Des pièces prélevées sur l'A320-MSN 004 en cours de démantèlement sur le site de TARMAC AEROSAVE ont été étudiées. Il s'agit plus précisément du cadre 47, en alliage d'aluminium AA7175-T73, qui est une pièce critique car elle sert de jonction entre la voilure, le caisson central et le fuselage, et des pièces de voilures intrados (AA2024-T351) et extrados (AA7150-T651). Toutefois, pour des raisons de confidentialité, les résultats des différentes expertises ne seront pas donnés dans ce manuscrit qui sera donc entièrement consacré aux résultats obtenus pour ce qui concerne l'étape 2 du programme.

Le second volet de cette thèse, qui correspond à l'étape 2 de la méthodologie d'étude, a été l'occasion de réaliser des essais expérimentaux nombreux et divers, sur un seul matériau, l'alliage 2024-T351. Cette partie repose, pour une grande part, sur la compréhension des mécanismes d'endommagement en corrosion de façon à pouvoir générer des défauts de corrosion modèles. La démarche adoptée a, dans un premier temps, été d'identifier les conditions réelles dans lesquelles les matériaux métalliques s'endommagent puis de développer, en laboratoire, des essais les plus proches possibles de ces conditions réelles. Il est apparu essentiel de prendre en compte le fait que les avions subissent, tout au long de leur vie, des cycles de fonctionnement avec alternances de stationnement au sol, de roulage sur le tarmac, et bien sûr de vol, à une altitude comprise entre 33 000 et 39 000 pieds. Lorsqu'un avion est au sol, il peut être exposé à un milieu agressif ; des phénomènes de corrosion peuvent donc avoir lieu. En revanche, en vol, les contraintes majeures sur la structure sont de nature mécanique (fatigue) voire thermique. Certaines pièces de structure sont à la température extérieure, c'est-à-dire environ -50 °C, alors que d'autres, du fait d'échauffements locaux par frottements, ont une température proche de 20 °C. Les conditions d'exposition réelles des pièces de structures avion correspondent donc à des expositions

alternées au milieu corrosif. Ainsi, pour essayer de reproduire au mieux ces conditions en laboratoire, des essais de corrosion immersions / émergences alternées ont été menés. Deux types d'essais de corrosion ont été réalisés : des essais de corrosion avec des phases d'émergence à température ambiante et des essais avec des phases d'émergence à très basse température. La morphologie et l'étendue de la corrosion développée lors de ces essais ont été décrites de manière statistique. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus lors d'immersions continues en milieu corrosif ; des essais supplémentaires ont été réalisés pour comprendre les différences observées notamment en termes de morphologie et d'impact sur les propriétés résiduelles du matériau en fonction des conditions d'exposition au milieu corrosif. L'ensemble de ces essais a permis de proposer des mécanismes pour expliquer la corrosion observée selon les conditions d'exposition au milieu corrosif. L'un des résultats majeurs correspond au fait que, lors d'essais de corrosion avec des phases d'émergence à très basse température, un phénomène d'endommagement volumique tel que la fragilisation par l'hydrogène (FPH) pourrait expliquer la très forte dégradation du matériau. Cependant, pour que des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène soient actifs, il est nécessaire que de l'hydrogène diffuse dans le matériau. Dans le cas présent, la source d'hydrogène est le processus de corrosion lui-même. Or, la sensibilité de l'alliage 2024 à la FPH n'est pas encore reconnue par l'ensemble de la communauté scientifique ; c'est pourquoi une étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau a été menée afin de dé-corréler, dans la mesure du possible, les effets dus à la dissolution anodique et ceux potentiellement induits par l'hydrogène, lors d'essais de corrosion avec des phases d'émergence à très basses températures.

L'ensemble des essais préalablement décrits nous a permis de disposer de suffisamment de données pour être en mesure de générer des défauts de corrosion modèles et évaluer l'impact de ces défauts de corrosion sur les propriétés physico-chimiques du matériau qui avaient été préalablement retenues. Cependant, cette thèse s'attache aussi à identifier des grandeurs physico-chimiques du matériau qui permettraient de suivre les évolutions microstructurales potentielles des matériaux de structure aéronautique en service. Aussi, les effets de différents traitements thermiques de vieillissement simulant le vieillissement réel des avions sur les grandeurs physiques initialement retenues dans l'étape d'expertise ont été quantifiés. De plus, les couplages possibles entre ces vieillissements microstructuraux et la corrosion ont aussi été considérés.

Par conséquent, ce mémoire de thèse s'articule autour de six chapitres qui décrivent la méthodologie suivie lors de cette étude.

- ✓ Le premier chapitre s'attache à présenter un état de l'art sur l'alliage 2024 à l'état T351 et son comportement vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. Une attention particulière est portée à l'étude de l'influence des conditions d'exposition de cet alliage au milieu corrosif sur la morphologie et l'étendue de la corrosion. Une revue des travaux existant sur les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène pour les alliages d'aluminium et tout particulièrement pour l'alliage d'aluminium 2024 est également proposée.
- ✓ Le second chapitre est dédié à la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre dans cette étude ainsi qu'à la description du matériau considéré tant du point de vue de son état microstructural que de ses propriétés mécaniques et physico-chimiques.

- ✓ Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des conditions d'exposition au milieu corrosif sur l'endommagement en corrosion du matériau. Cette analyse fait état de différences significatives entre essais avec immersion/émersion alternées et essais d'immersion continue tant sur la morphologie que sur l'étendue des défauts de corrosion développés. Des propositions de mécanismes de corrosion et leurs validations, entre autre, via le développement d'un essai expérimental adapté, sont ensuite exposées. L'influence du nombre de cycles, lors de ces essais de corrosion avec immersion / émersion alternées, est étudiée pour apporter des données supplémentaires quant à la cinétique de propagation de la corrosion lors d'essais immersion/émersion alternées.
- ✓ La contribution éventuelle de l'hydrogène à l'abatement des propriétés du matériau est ensuite considérée dans le quatrième chapitre ; l'effet de l'hydrogène est tout d'abord étudié indépendamment de la dissolution anodique par le biais d'une étude sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique. Les résultats de cette étude sont ensuite exploités afin de dé-corréler, lors d'essais de corrosion avec cyclage, les effets dus à la dissolution anodique et ceux dus aux effets de l'hydrogène.
- ✓ Le cinquième chapitre s'attache à identifier les grandeurs physiques caractéristiques du vieillissement des structures en alliage d'aluminium 2024, et potentiellement utilisables pour développer une méthode de contrôle. Cette étude a tout d'abord été réalisée sur des échantillons endommagés par corrosion, puis sur d'autres échantillons ayant subi des modifications microstructurales. Enfin, le couplage entre corrosion et vieillissement microstructural est étudié afin de déterminer une méthode adaptée pour estimer l'endommagement des structures aéronautiques.
- ✓ Le sixième et dernier chapitre expose une synthèse des résultats obtenus au cours de cette étude et fournit quelques pistes pour des études futures tant du point de vue académique qu'industriel.

I. Etude bibliographique

<i>I-1.</i>	<i>L'alliage EN AW 2024-T351.....</i>	<i>12</i>
I-1-A.	Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	12
I-1-B.	Alliage 2024-T351 : mise en forme, microstructure et propriétés mécaniques.....	14
I-1-B-a	Coulée et mise en forme	14
I-1-B-b	Microstructure	16
I-1-B-c	Propriétés mécaniques.....	18
I-1-C.	Evolutions microstructurales	19
<i>I-2.</i>	<i>Sensibilité à la corrosion de l'alliage 2024-T351.....</i>	<i>22</i>
I-2-A.	Corrosion des alliages d'aluminium.....	23
I-2-A-a	Généralités	23
I-2-A-b	Comportement électrochimique de l'alliage 2024-T351.....	23
I-2-B.	La corrosion localisée dans l'alliage d'aluminium 2024.....	26
I-2-B-a	La corrosion par piqûres.....	26
I-2-B-b	La corrosion intergranulaire	29
I-2-B-c	Conséquences de la corrosion.....	37
<i>I-3.</i>	<i>Impact de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024-T351.....</i>	<i>43</i>
I-3-A.	Généralités concernant l'hydrogène dans les métaux	43
I-3-A-a	Origines de l'hydrogène	43
I-3-A-b	Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène	44
I-3-B.	L'hydrogène dans les alliages d'aluminium.....	47
I-3-B-a	Pièges et diffusion.....	47
I-3-B-b	Manifestation et paramètres influençant la FPH	51
<i>I-4.</i>	<i>Conclusions</i>	<i>58</i>

L'objectif de cette étude bibliographique est d'analyser et de comprendre les mécanismes d'endommagement des matériaux métalliques et tout particulièrement de l'alliage d'aluminium EN AW 2024-T351 dans le domaine aéronautique. Ce premier chapitre tend à exposer un état des connaissances actuelles sur ce matériau, tant sur ses caractéristiques microstructurales, mécaniques que physico-chimiques. Une attention particulière sera portée sur la sensibilité à la corrosion de cet alliage en identifiant les paramètres qui ont le plus d'influence sur l'initiation et la propagation de la corrosion. Les modifications microstructurales de l'alliage EN AW 2024-T351 sont aussi étudiées étant donné que les sollicitations auxquelles sont soumis les matériaux utilisés dans le domaine aéronautique (chargement mécanique et exposition à des températures variables) pourraient induire une évolution de la microstructure de ce matériau en service. De plus, la corrosion pouvant générer un enrichissement local en hydrogène de l'alliage, une revue des différents travaux sur la fragilisation par l'hydrogène de cet alliage a également été réalisée.

I-1. L'alliage EN AW 2024-T351

I-1-A. Généralités sur l'aluminium et ses alliages.

En tonnage, l'aluminium est le second métal le plus utilisé après le fer, du fait, notamment, de ses bonnes conductivités électrique et thermique, mais surtout de sa faible densité. En effet, l'aluminium est l'un des métaux les plus légers avec une masse volumique de $2,77 \text{ g.cm}^{-3}$; seul le magnésium et le lithium, dont les utilisations sont beaucoup plus limitées, sont plus légers avec des masses volumiques respectives de $1,75 \text{ g.cm}^{-3}$ et $0,535 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette caractéristique de l'aluminium en fait un matériau particulièrement intéressant pour le domaine aéronautique, pour lequel l'allègement des structures est un objectif permanent. L'aluminium est donc un métal de base pour la construction des avions.

L'aluminium présente une bonne résistance à la corrosion en milieu naturel grâce à la formation à sa surface d'un film d'oxyde natif protecteur. En effet, l'aluminium est un métal réactif : à l'air, il forme une couche d'oxyde Al_2O_3 , en milieu aqueux une couche d'hydroxyde. Dans ce dernier cas, le film est formé de deux couches dont l'épaisseur totale varie entre 4 et 10 nm. La 1^{ère} couche est un oxyde amorphe et compact, appelée couche barrière pour ses propriétés diélectriques. La couche barrière est caractérisée par un comportement semi-conducteur de type n (excès d'électrons donc zone chargée négativement) dont la concentration en donneur dans la zone de charge d'espace est approximativement de $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ avec un niveau d'énergie de bandes plates de $E_{FB} = -3,9 \text{ V}$ [ROCH-92]. La seconde couche est un film externe poreux et moins compact dont la nature dépend du milieu dans lequel se trouve le matériau.

Cependant, l'aluminium à l'état pur présente des propriétés mécaniques faibles comme par exemple une résistance à rupture d'environ 100 MPa contre 420 MPa pour des aciers standards. Afin de pallier ce problème, l'aluminium est allié avec différents éléments chimiques qui permettent d'augmenter de façon significative ses propriétés mécaniques en favorisant la précipitation de phases durcissantes limitant la mobilité des dislocations lors des déformations. Les alliages d'aluminium corroyés sont classés par familles selon leur élément d'alliage principal. Les alliages de la série 2xxx ont pour principal élément d'alliage le cuivre ;

l'alliage 2024 fait partie d'une sous famille de la série 2xxx avec un second élément d'alliage en quantité relativement importante : le magnésium. Cependant, l'ajout de tels éléments d'addition tend à faire diminuer la résistance à la corrosion des alliages ainsi élaborés. La problématique du métallurgiste et du corrosionniste est, par conséquent, d'augmenter les caractéristiques mécaniques de l'aluminium tout en dégradant le moins possible sa tenue en corrosion, par exemple, par le biais de traitement(s) thermique(s) adéquat(s).

L'alliage d'aluminium 2024, objet de notre étude, est un alliage à durcissement structural ce qui signifie que, grâce à des traitements thermomécaniques adaptés, ses caractéristiques mécaniques globales peuvent être améliorées de façon significative. Les principales étapes d'un traitement de durcissement structural sont les suivantes :

- Mise en solution : c'est un traitement durant lequel l'alliage est chauffé et maintenu pendant un temps suffisamment long à une température permettant aux constituants solubles d'entrer en solution solide. Théoriquement, le matériau est alors dans un état proche de l'équilibre thermodynamique caractérisé par une mise en solution totale du soluté. Il sera précisé par la suite que, lors de l'élaboration d'un tel alliage dans des conditions industrielles, cette mise en solution totale n'est pas atteinte, les précipités grossiers formés lors de la solidification demeurant après une mise en solution « industrielle ».

- Trempe : c'est une opération de refroidissement rapide de la solution solide obtenue à chaud de façon à conserver, à froid, la répartition des atomes de solutés atteinte pendant la mise en solution. L'équilibre thermodynamique à froid étant caractérisé par une solubilité plus faible des éléments d'alliage, le matériau est défini comme en état de sursaturation.

- Une maturation et/ou un revenu : cette étape est à l'origine du durcissement. La maturation est une évolution spontanée de la solution solide sursaturée à température ambiante, le matériau est alors mûri. Le revenu est un durcissement obtenu par maintien en température. Un matériau est dit revenu lorsque la durée de traitement permet d'obtenir un durcissement maximal. Le matériau peut être sous-revenu ou sur-revenu si la durée de maintien est respectivement inférieure ou supérieure à cette durée optimale de traitement.

La désignation d'un alliage d'aluminium selon la norme européenne EN 485-2 comprend toujours le mode d'obtention de l'alliage (fonderie ou corroyage), la nature de l'alliage suivie du traitement thermique et/ou mécanique que celui-ci a subi. Les traitements thermiques sont caractérisés par la lettre T suivie par une séquence de 1 à 5 chiffres. Le premier de ces chiffres correspond au type de traitement thermique. Les principaux traitements thermomécaniques de base utilisés pour les alliages à durcissement structural sont explicités dans le Tableau I-1.

Les chiffres suivants indiquent des variantes de la séquence de base ; ainsi, les traitements de relaxation sont caractérisés par le chiffre 5 en deuxième ou troisième position. A ce chiffre sont associées trois subdivisions caractérisées comme suit :

TX51 : relaxation par traction

TX52 : relaxation par compression

TX53 : relaxation par traitement thermique.

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

Tableau I-1: Désignation et descriptif des principaux traitements thermomécaniques de base des alliages d'aluminium à durcissement structural.

Par souci de simplification, la notation suivante 2024-T351 sera adoptée dans ce mémoire pour désigner l'alliage EN AW 2024-T351.

I-1-B. Alliage 2024-T351 : mise en forme, microstructure et propriétés mécaniques.

L'alliage d'aluminium 2024 dont la composition chimique est donnée dans le Tableau I-2 est un alliage de la série 2xxx. Les principaux éléments d'addition sont le cuivre et le magnésium.

	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti
% (masse)	base	3,8 à 4,9	1,2 à 1,8	0,3 à 0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,15

Tableau I-2: Composition chimique massique (%) de l'alliage d'aluminium 2024 d'après l'« *Aerospace Specification Metals* ».

Avant d'être sous sa forme finale pour une utilisation aéronautique, c'est-à-dire sous forme de plaque laminée, l'alliage doit être élaboré, mis en forme puis traité afin d'optimiser ses propriétés pour l'application choisie.

I-1-B-a Coulée et mise en forme

Dans un premier temps, les éléments constitutifs de l'alliage sont mélangés dans un four maintenu à une température avoisinant les 700 °C, puis coulés en continu sous forme d'une plaque. Lors de la solidification, du fait de ces conditions de mise en forme industrielle, des hétérogénéités, tant du point de vue structural que chimique, se forment. En effet, la solubilité des éléments d'alliages est plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide, les atomes de soluté se trouvent ainsi rejetés en avant du front de solidification menant à l'apparition, d'une part de dendrites pauvres en atomes de solutés, et d'autre part de zones entre les dendrites, quant à elles, très riches en solutés. Ces phases riches en éléments d'addition sont à l'origine de la formation de particules grossières qui ne pourront plus être remises en solution par la suite.

La microstructure ainsi obtenue est très hétérogène et ne peut, par conséquent, pas être utilisée pour une application industrielle en l'état. Un traitement d'homogénéisation est donc effectué entre 475 °C et 495 °C pendant 20 heures permettant une redistribution homogène des atomes de solutés qui n'ont pas précipité. La plaque est alors laminée jusqu'à atteindre son épaisseur finale. Cette étape conduit à la fragmentation et à la réorganisation spatiale des particules grossières issues de la solidification et un allongement des grains selon la direction

de laminage. La structure finale est donc très anisotrope et caractérisée par un facteur de forme, *i.e.* un rapport longueur/largeur de grains. Ce facteur est le plus souvent lié à l'épaisseur finale du matériau, et est d'autant plus élevé que la tôle finale est mince.

L'alliage, une fois élaboré, subit des traitements, dits de durcissement structural, permettant l'optimisation de ses caractéristiques mécaniques. Cette phase se divise en trois étapes principales : la mise en solution, la trempe et la maturation.

L'alliage est donc, dans un premier temps, mis en solution à une température de $495\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ afin de remettre en solution le plus d'éléments d'alliage possible. Il est ensuite trempé afin de figer, à température ambiante, la solution solide homogène obtenue à haute température. La matière est alors caractérisée par une sursaturation en atomes de soluté et en lacunes. Puis, le matériau subit une étape de détensionnement consistant en une déformation par traction de l'ordre de 1 à 2 %. Ce dernier permet, d'une part de relaxer les contraintes, et d'autre part de multiplier le nombre de germes durcissants. Enfin, l'alliage est maintenu à 25 °C pendant une durée minimale de 4 jours permettant d'atteindre un durcissement presque maximal comme le montre la Figure I-1.

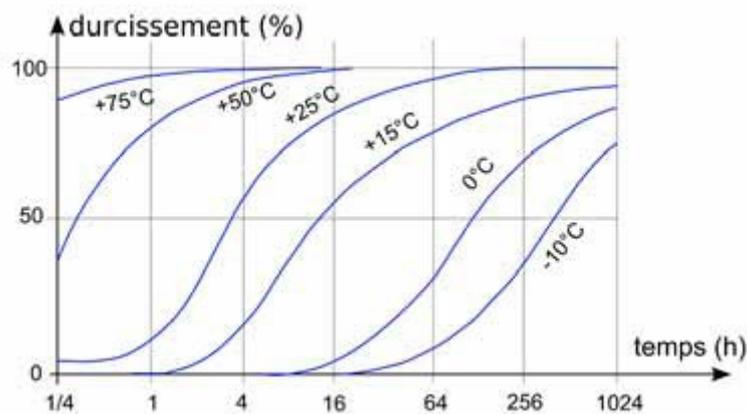
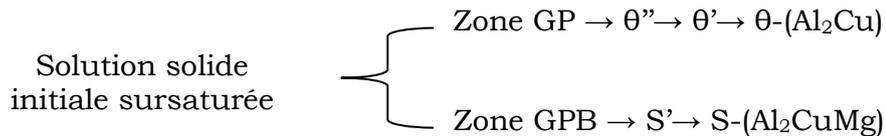


Figure I-1: Evolution du durcissement de l'alliage Al-Cu-Mg (4% Cu) pour différentes températures de maturation. [BARR-97].

Le processus de durcissement structural résulte de la formation d'une fine précipitation intragranulaire de particules intermétalliques qui permettent d'accroître de façon significative les propriétés mécaniques. En effet, la propagation des dislocations dans un matériau est extrêmement dépendante de la nature, de la taille, de la morphologie et de la répartition de ces précipités. Ces particules intermétalliques sont alors autant d'obstacles à franchir pour les dislocations lors de la déformation du matériau. Leur franchissement nécessitant plus d'énergie, il se traduit par des propriétés macroscopiques plus élevées. Des précipités du même type se forment, lors de la maturation dans les joints de grains et peuvent atteindre $1\text{ }\mu\text{m}$ de long. Le rôle de ces précipités intergranulaires, très important dans le développement de la corrosion localisée et tout particulièrement dans celui de la corrosion intergranulaire, sera décrit en détail dans les paragraphes suivants.

I-1-B-b Microstructure

Comme explicité précédemment, l'ajout de cuivre confère à l'aluminium de meilleures propriétés mécaniques par la précipitation de phases durcissantes. L'ajout de magnésium, en plus du cuivre, permet d'obtenir des propriétés encore accrues par rapport aux alliages Al-Cu du fait de l'existence d'une séquence de précipitation mixte : une teneur en cuivre en excès dans l'alliage 2024 par rapport à celle correspondant à la coupe quasi-binaire Al-Al₂CuMg dans lequel le rapport Cu/Mg = 2,2 est à l'origine de cette précipitation mixte [IDRA-05] :



- *Séquence de précipitation de la phase θ :*

A partir de la solution solide sursaturée en cuivre notée α , germent des zones de Guinier-Preston (GP) sous forme de disques plans parallèles aux plans $\{100\}$ de la matrice. Leurs faces ont un diamètre proche de 10 nm et sont cohérentes avec la matrice. Les côtés de ces disques, d'une épaisseur proche de 1 nm, sont, eux aussi, cohérents mais induisent une forte déformation du réseau adjacent.

La croissance de certaines zones GP mène à la précipitation de la phase θ'' tandis que les autres zones se dissolvent libérant du cuivre qui est alors incorporé par diffusion dans les précipités θ'' . Cette phase se présente aussi sous forme de disques (diamètre 100 nm, épaisseur 10 nm) dont les faces sont cohérentes avec la matrice tout comme les côtés, mais l'écart paramétrique de ces derniers avec la matrice entraîne des contraintes élastiques de cohérence. Par la suite, la phase θ' précipite toujours sous forme de disques (diamètre : 1 μm) préférentiellement par germination hétérogène et croissance sur les dislocations au détriment de la phase θ'' qui se dissout. Cette phase est semi cohérente ; les faces sont toujours en cohérence avec la matrice mais les cotés des disques ne le sont plus.

La phase d'équilibre correspondant aux précipités θ -Al₂Cu germe aux joints de grains et aux interfaces θ' /matrice par dissolution de la phase θ' . Cette phase, totalement incohérente avec la matrice, sous forme de globules, précipite dans un réseau quadratique de paramètre de maille $a = 0,607$ nm et $c = 0,487$ nm [DUBO-91].

- *Séquence de précipitation de la phase S :*

Cette seconde séquence de précipitation est due à la présence de magnésium. La dénomination des zones GP sous le nom de zones GPB (Guinier-Preston-Bagaryatsky) permet de les différencier des zones GP observées dans les systèmes Al-Cu. Elles correspondent à un arrangement à courte distance des atomes de cuivre et de magnésium mais ne sont pas visibles en microscopie électronique en transmission (MET).

La phase de transition S' précipite par germination homogène sous forme d'aiguilles parallèles aux directions $[100]$ de la matrice ou par germination hétérogène sur les dislocations. Le passage de la phase S' à la phase S est délicat à déterminer étant donné la similarité très importante entre leurs structures

cristallographiques respectives. En effet, les mêmes relations d'orientation entre précipités et matrice sont observables et la phase S ne diffère de la phase S' que par des valeurs de paramètres de mailles légèrement plus faibles [DUBO-91, IDRA-05]. L'existence d'une première phase de transition S'' sous forme d'aiguilles cohérentes avec la matrice entre les zones GPB et la phase S' est évoquée dans plusieurs articles, mais la structure et l'existence même de cette phase n'est pas établie avec certitude. [IDRA-05, GUIL-98, KOVA-08]

Cependant, il est important de comprendre que ces processus de précipitation ne sont que théoriques et rigoureusement applicables que pour des alliages binaires ou ternaires. En réalité, de nombreux éléments d'alliages et impuretés sont aussi présents dans le matériau. Les traitements thermomécaniques, ainsi que les séquences de précipitation explicitées précédemment qui en découlent, ne permettent donc pas une description exhaustive de la microstructure car celle-ci est aussi influencée par la présence d'autres éléments. C'est pourquoi d'autres particules intermétalliques sont observables :

- *Des dispersoïdes.* Ces particules se forment par précipitation à l'état solide. Elles sont généralement constituées d'éléments ajoutés comme le chrome ou le manganèse, et cela, dans le but d'éviter une recristallisation des produits travaillés à chaud. Une fois formés, ces précipités de 0,02 à 0,5 μm de longueur ne peuvent plus être complètement dissous, mais il est possible, par le biais de traitements thermomécaniques adéquats, de modifier leur fraction volumique, leur taille ou encore leur répartition au sein du matériau. De façon générale, il est possible d'améliorer la ténacité du matériau en augmentant la taille et en diminuant le nombre de ces dispersoïdes.

- *Des particules intermétalliques grossières.* Contrairement aux dispersoïdes, ces particules se forment lors de la solidification par combinaison entre différentes impuretés et l'aluminium comme par exemple $(\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe})$ et $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}_6$, mais tout comme les dispersoïdes, elles ne peuvent pas être complètement remises en solution. Leur taille peut atteindre 30 μm . Solubles ou insolubles, ces particules ont un effet néfaste sur la ténacité de l'alliage. En effet, elles se brisent facilement lors de traitements mécaniques offrant ainsi des chemins privilégiés pour la propagation des fissures au sein du matériau. Elles peuvent donc être des sites d'initiation de rupture ductile en favorisant la formation de cupules par décohérence entre précipités et matrice, mais elles ont surtout un effet néfaste sur la sensibilité à la corrosion qui sera évoquée plus loin.

D'autre part, il est important de garder à l'esprit que la microstructure de l'alliage 2024 est complexe comprenant une matrice et une gamme de composés intermétalliques. La composition de ces intermétalliques varie considérablement selon les études [CHEN-96, STAR-96, BUCH-97, ILEV-04, SCHN-07]. Sera retenue notamment l'étude de Buccheit et ses collaborateurs selon lesquels aucune phase θ n'est observée dans l'alliage 2024 à l'état T3. Les auteurs mentionnent que la phase θ peut se former pendant la solidification ou pendant les traitements thermiques pour des alliages dont la composition est similaire à celle de l'alliage 2024. Cependant, le rapport entre les phases θ et S dans les alliages Al-Cu-Mg serait lié au rapport de concentration Cu:Mg ; ce rapport serait très faible lorsque le ratio Cu:Mg est entre 4:1 et 1,5:1. La composition de l'alliage 2024 est telle que ce ratio est entre 4:1 et 2:1 ce qui justifierait l'absence de particules θ [BUCH-97]. D'autres études ultérieures tendent à être en accord avec ces observations en ne

mentionnant pas une séquence de précipitation mixte mais seulement celle menant à la formation de particules Al_2CuMg [GAO-07, WANG-07].

Des études plus récentes ont permis, notamment par l'utilisation de nouvelles techniques plus performantes, d'avoir une vision plus exhaustive de la microstructure de l'alliage 2024 à l'état T3 [BOAG-09, BOAG-11, HUGH-10a, HUGH-10b]. En particulier, une analyse de composition effectuée sur plus de 18 000 particules a révélé l'existence de près de 82 000 domaines de composition. Sept types de précipités ont été identifiés auxquels s'ajoutent des zones périphériques à ces particules présentant une composition différente de celle de la matrice : $\text{Al}_{20}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe})_5\text{Si}:\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_{10}(\text{Cu},\text{Mg})$, $(\text{Al},\text{Cu})_{93}(\text{Mn},\text{Fe})_5(\text{Si},\text{Mg})_2$, Al_2CuMg -(phase S), Al_2Cu (phase θ), $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_3(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$. La composition des zones périphériques est caractérisée par un appauvrissement relatif en éléments solutés. Les auteurs mentionnent également que les variations les plus significatives en termes de microstructure concernent les particules contenant du Cu et du Mg pour lesquelles des teneurs très variables en Cu et Mg peuvent être mesurées d'une particule à l'autre et d'un alliage à l'autre. Ces différences pourraient être dues à des durées de traitements d'homogénéisation différentes [HUGH-10b]. L'existence de plusieurs domaines de compositions différentes au sein d'une même particule a aussi été observée par Campestrini et ses collaborateurs [CAMP-00a].

Sur le plan électrochimique, les particules intermétalliques peuvent être classées en deux groupes : du type Al-Cu-Mg (sites anodiques dans la première étape des mécanismes de corrosion) et de type Al-Cu-Mn-Fe (sites cathodiques) [IDRA-05]. Ces différentes particules sont observées non seulement à l'intérieur des grains (précipitation intragranulaire) mais aussi aux joints de grains (précipitation intergranulaire). Du fait de la formation de précipités riches en cuivre basée sur des processus de diffusion, un appauvrissement en cuivre de la zone adjacente à ces précipités peut être observé (zones périphériques aux particules mentionnées plus haut). Ce phénomène peut être à l'origine de la formation d'une bande de part et d'autre des joints de grains dépourvue de précipités durcissants appelée PFZ (Precipitate Free Zone) lors d'évolutions microstructurales ultérieures ; cette PFZ peut aussi présenter un comportement électrochimique particulier.

En conclusion, la microstructure de l'alliage 2024 est ainsi caractérisée par une matrice dans laquelle le cuivre est en solution solide de substitution, des précipités durcissants mais aussi des dispersoïdes ainsi que des particules intermétalliques grossières. Cette microstructure hétérogène peut être associée à des comportements électrochimiques différents d'une zone à l'autre du matériau (PFZ et matrice par exemple) et être à l'origine de phénomènes de corrosion

I-1-B-c Propriétés mécaniques

L'alliage d'aluminium 2024-T351, du fait de sa microstructure décrite précédemment, possède des propriétés mécaniques supérieures à celles de l'aluminium pur et du même ordre de grandeur que celles des aciers standards. Il présente une ténacité élevée qui, associée à ses bonnes propriétés mécaniques, en fait un matériau particulièrement utilisé en aéronautique. Les valeurs standards des propriétés mécaniques de l'alliage 2024-T351 sont présentées dans le Tableau I-3.

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

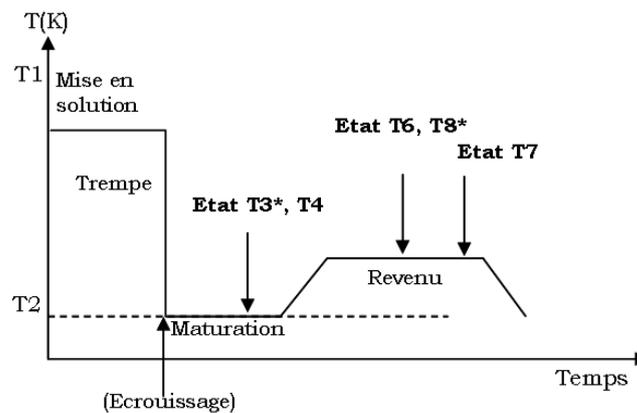
Tableau I-3: Propriétés mécaniques usuelles mesurées d'un alliage 2024-T351 [Techniques de l'ingénieur].

Le faciès de rupture d'un tel alliage est de type ductile : la présence de cupules est expliquée par la multitude de particules intermétalliques décrites dans le paragraphe précédent.

I-1-C. Evolutions microstructurales

Actuellement, il existe très peu de travaux publiés sur les évolutions microstructurales pouvant se produire dans les alliages d'aluminium utilisés sur des structures avions. Parmi ces rares travaux, ceux de Posada et ses collaborateurs sur des pièces de fuselage d'un avion en fin de vie révèlent la difficulté de caractériser ces évolutions [POSA-97]. En effet, ces auteurs mettent en évidence de légères modifications de composition des précipités par rapport à celles présentées dans la littérature pour un alliage d'aluminium 2024 à l'état T351. Cependant, étant donnée la diversité des traitements thermiques que peut subir l'alliage 2024, et compte tenu des récentes publications concernant la complexité de sa microstructure évoquées précédemment, il n'est pas aisé de statuer sur une évolution microstructurale en service en l'absence de données de référence précises sur le matériau avant son utilisation aéronautique.

Vu le manque de données concernant le vieillissement microstructural réel des matériaux en service, il est possible, malgré tout, de tenter d'évaluer les conséquences du vieillissement microstructural d'un matériau sur ses propriétés, en étudiant comment sa microstructure et donc ses propriétés mécaniques évoluent pour des revenus différents après mise en solution et trempe. Une autre méthode, probablement plus représentative mais moins répandue, est l'application de différents traitements thermiques sur un alliage 2024-T3 simulant un vieillissement microstructural [ALEX-09]. Ainsi, dans l'hypothèse d'un schéma de traitement thermique tel qu'il est décrit sur la Figure I-2, une synthèse des principales microstructures associées aux différentes étapes sont décrites ci-après.



**Figure I-2: Gamme de traitements thermomécaniques des alliages d'aluminium.
*la maturation ou le revenu sont précédés d'une étape d'écrouissage**

Rappelons que l'opération de trempe consiste à refroidir l'alliage suffisamment rapidement après la mise en solution pour figer la microstructure et limiter au maximum la décomposition de la solution solide. La microstructure associée est une phase unique très riche en lacunes car le nombre de lacunes stables est plus important à haute température. Dans le cas réel, la trempe n'est jamais assez rapide pour figer complètement la microstructure et quelques particules intermétalliques grossières apparaissent.

Suite à la trempe, le matériau est laissé à température ambiante ou maintenu à basse température ; cette étape de maturation est aussi appelée vieillissement naturel. Lors de cette étape, la solution solide de substitution, qui est une phase métastable, va évoluer de façon spontanée pour conduire à la formation des zones GP en très grande quantité : 10^{17} à 10^{18} cm⁻³. A l'issue d'une maturation, comme dans les états T3 et T4, seules les zones GP sont observables. L'étape d'écrouissage du traitement T3 avant l'étape de maturation va permettre non seulement une relaxation des contraintes mais aussi, par introduction de défauts plus nombreux dans le matériau, favoriser une germination plus fine et mieux répartie dans le matériau [*Techniques de l'ingénieur*].

Lors du maintien à température modérée (revenu), le phénomène de décomposition initié lors de la maturation se poursuit par la dissolution des zones GP formées et par la précipitation à leur détriment de nombreuses particules très fines (2 à 50 nm) que sont les composés intermétalliques de transition θ' , θ'' et S' ; enfin, les composés intermétalliques stables se forment. A l'état sous revenu, les précipités intergranulaires θ précipitent dans les joints de grains tandis que, dans la matrice, seuls les précurseurs θ'' de la phase θ sont observables [GUIL-98].

Le revenu au pic qui correspond à l'état T6 permet une précipitation plus importante du cuivre à l'intérieur des grains et des précipités θ' ce qui a pour conséquence une augmentation significative de la taille des précipités intra et intergranulaires, ainsi qu'un appauvrissement en cuivre de la solution solide entraînant la formation d'une zone appauvrie en cuivre (PFZ) autour d'eux. Cet appauvrissement en cuivre des grains et des joints de grains est accentué lorsque le matériau se trouve à l'état T8. Ainsi, l'observation d'une PFZ au niveau des joints de grains n'est a priori pas possible lorsque le matériau est à l'état T3, mais le devient lorsque le matériau est revenu notamment à l'état T8 [ZHAN-03a]. Cependant, plusieurs études révèlent, malgré l'absence d'une PFZ aux joints de grains, l'existence de zones dénuées de précipités autour des particules intermétalliques (Figure I-3) [GUIL-99, PAUZ-08, WARN-95, BOAG-09].

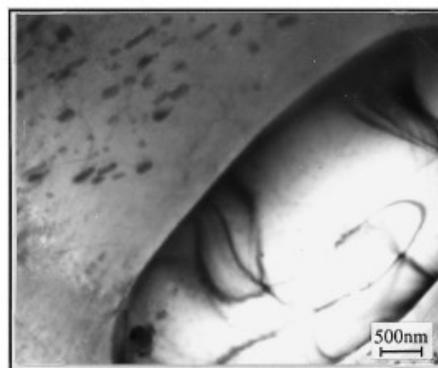


Figure I-3 : Observation en microscopie électronique en transmission d'une particule intermétallique Al_2CuMg entourée d'une zone dénuée de précipités $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$. [GUIL-99]

La précipitation intragranulaire des précipités d'équilibre n'est généralement observable que pour des alliages sur-revenus, c'est-à-dire pour des traitements dont la durée de revenu est plus longue que celle nécessaire à l'obtention d'un durcissement maximal.

Les principales propriétés mécaniques de l'alliage 2024 après différents traitements thermiques (normalisés et expérimentaux) sont données dans le Tableau I-4. Du fait des modifications microstructurales évoquées précédemment pendant les traitements thermomécaniques, il est possible d'observer un durcissement du matériau entre un état vieilli par maturation et un état revenu ; il en est de même entre un état non écroui et un état écroui. Le durcissement est caractérisé par une augmentation de la contrainte maximale (R_m) et de la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) et par une diminution de l'allongement à rupture ($A\%$). Concernant l'étude menée par Alexopoulos, qui, comme cela a été dit précédemment, est l'une des rares études sur le vieillissement microstructural des matériaux (traitement thermique réalisé sur un état T3), le maximum de durcissement est obtenu après 2 h de traitement à 210 °C : les traitements thermiques plus longs correspondant donc à différents états sur-vieillis. Pour ces derniers traitements, la contrainte maximale et la limite d'élasticité diminuent légèrement et l'allongement à rupture tend à ré-augmenter. L'augmentation de la limite d'élasticité entre un état sous vieilli et un état revenu serait due à la précipitation de la phase durcissante S. Après le revenu au pic, aucun nouveau précipité ne serait créé, seul un phénomène de coalescence serait actif se traduisant par des précipités plus gros mais moins nombreux [ALEX-09].

L'évolution des propriétés mécaniques semble aussi être influencée par la température à laquelle est effectué le traitement thermique à partir de l'état T3 comme le montrent les résultats présentés par Alexopoulos qui compare les résultats de ses propres essais aux données de la littérature (Figure I-4) [ALEX-09]. Il semble ainsi que les variations d'allongement à rupture soient sensiblement différentes selon que le traitement thermique est effectué à une température inférieure ou supérieure à 200 °C. Les évolutions de la limite d'élasticité, tendent elles aussi à être influencées par la température de traitement.

<i>Alliage</i>	<i>R_m (MPa)</i>	<i>R_{p0,2} (MPa)</i>	<i>A (%)</i>	<i>Source</i>
2024-O	180	75	20	[KAUF-99]
2024-T351	470	325	20	[IDRA-05]
2024-T3	485	345	17	
2024-T4	470	325	20	[KAUF-99]
2024-T6	475	395	10	
2024-T81	485	450	8	
2024-T3	494	391	18,6	
2024-T3 + 2h à 210°C	512	476	7,8	
2024-T3 + 4h à 210°C	500	454	8,9	[ALEX-09]
2024-T3 + 6h à 210°C	493	443	9,2	
2024-T3 + 8h à 210°C	487	436	9,4	

Tableau I-4: Principales propriétés en traction de l'alliage 2024 en fonction de son état thermomécanique.

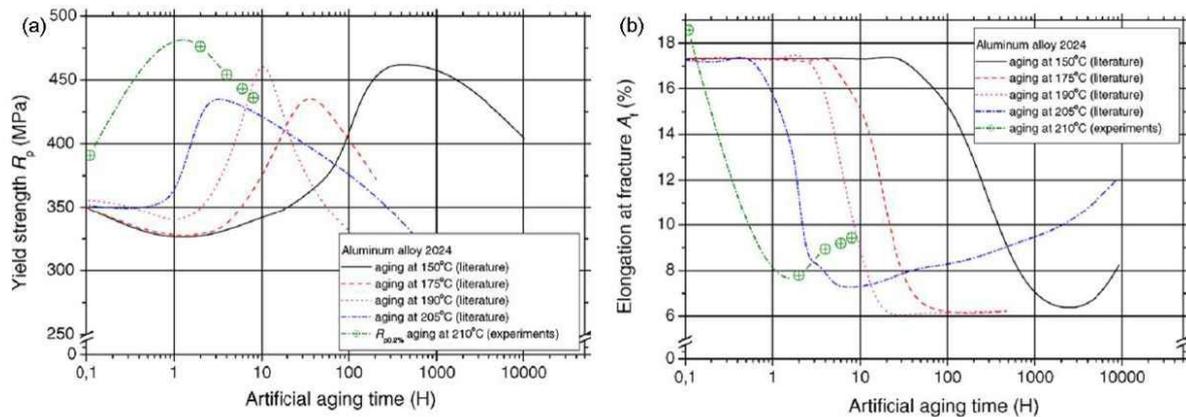


Figure I-4: Propriétés mécaniques en traction (a) limitée d'élasticité $R_{p0,2}$ et (b) allongement à rupture A_f pour différentes conditions de vieillissement thermique de l'aluminium 2024-T3 [ALEX-09].

I-2. Sensibilité à la corrosion de l'alliage 2024-T351

De manière générale, il est possible de distinguer deux grandes formes de corrosion : la corrosion généralisée et la corrosion localisée, selon que les sites anodiques et cathodiques sont indiscernables ou pas à la surface du matériau.

La corrosion généralisée ou uniforme est la forme la plus classique mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. On observe une perte de matière si les produits de corrosion sont solubles ou un dépôt uniforme à la surface du matériau s'ils ne le sont pas. La corrosion généralisée ne sera pas décrite plus en détail dans ce manuscrit car les revêtements des structures avions permettent d'éviter cette forme de corrosion.

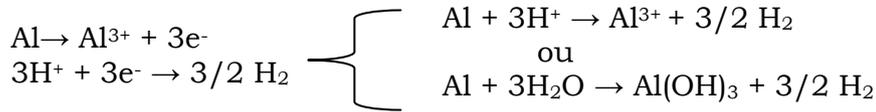
La corrosion localisée est définie comme un phénomène altérant des sites discrets d'un métal exposé à un environnement agressif. Les différentes formes de corrosion localisée découlent toujours d'hétérogénéités du système métal/milieu et s'expliquent par un couplage galvanique entre des zones présentant des comportements électrochimiques différents. Ce couplage entraîne une propagation de la corrosion d'autant plus rapide que la zone cathodique est large et la zone anodique restreinte. Même si la corrosion localisée s'observe sous différentes formes - corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire (CI), corrosion caverneuse, corrosion sous contraintes (CSC) - se différenciant par leurs mécanismes, celles-ci reposent cependant toujours sur une ou plusieurs hétérogénéités du milieu, du matériau, de l'interface milieu/matériau voire de l'état de contrainte du matériau.

L'alliage d'aluminium 2024-T351, par ses éléments d'alliages qui, au terme des processus thermomécaniques de mise en forme, précipitent sous forme d'intermétalliques, notamment à base de cuivre, tend à être sensible à différentes formes de corrosion localisée.

I-2-A. Corrosion des alliages d'aluminium

I-2-A-a Généralités

De façon générale, la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux est caractérisée par la somme de deux demi-réactions, une demi réaction d'oxydation et une demi réaction de réduction telles que :



L'aluminium présente un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'il peut être corrodé à la fois en milieu basique et en milieu acide comme le montre le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau présenté sur la Figure I-5. Pour des milieux dont le pH est compris entre 4 et 9, l'aluminium est dit passif, ce qui signifie qu'un film insoluble d'oxyde ou d'hydroxyde se forme à sa surface. Ce film, aussi appelé film passif, influence le comportement électrochimique de l'aluminium et, comme précisé dans la partie I-1-A, il est composé de deux couches distinctes. La couche externe possède une structure dépendante notamment de la température du milieu. Pour des températures inférieures à 50 °C, cette couche est une alumine amorphe dont la densité est de 3,40 [VARG-04].

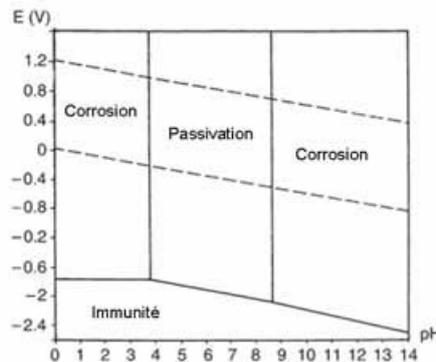


Figure I-5: Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C [VARG-04].

Dans le cas des alliages d'aluminium, l'existence de particules intermétalliques à la surface du matériau peut mener à l'apparition de défauts dans le film d'oxyde formé à l'air lors des différentes étapes de mise en forme pouvant faciliter sa rupture [VARG-04]. D'autre part, vu ces hétérogénéités microstructurales (particules intermétalliques par exemple), la composition chimique des alliages varie d'un point à un autre de la surface et il est alors possible de supposer que la nature elle-même du film, ou du moins sa composition chimique, peut être localement modifiée.

I-2-A-b Comportement électrochimique de l'alliage 2024-T351.

Le comportement électrochimique de l'alliage 2024 a été largement étudié. Guillaumin et Mankowski ont, par exemple, tracé la courbe de polarisation potentiocinétique de cet alliage à l'état T351 en milieu NaCl 1 M [GUIL-99]. Deux potentiels de rupture, le plus actif proche de -720 mV/ ECS et le plus noble proche

de -620 mV/ECS, ont été observés (Figure I-6). Un potentiel de rupture correspond au potentiel de dissolution d'une phase métallurgique ; pour des potentiels inférieurs au potentiel de rupture d'une phase, la vitesse de dissolution de celle-ci est très faible du fait de la repassivation immédiate de la surface ; en revanche, lorsque ce potentiel est atteint, la phase en question se corrode avec une cinétique non négligeable. Les auteurs ont montré que le premier potentiel noté Eb1 (-720 mV/ECS) correspond à la dissolution de la phase S. En effet, lorsque le potentiel imposé pendant l'essai de corrosion est supérieur à ce premier potentiel, la corrosion sélective très sévère du Mg dans les intermétalliques Al-Cu-Mg est observable et conduit à un enrichissement en cuivre de ceux-ci. Du fait de cette évolution de leur composition chimique, les particules intermétalliques deviennent plus nobles que la matrice environnante ce qui entraîne la dissolution de celle-ci au voisinage des particules [GUIL-98, GUIL-99, LACR-08a, LACR-08b, LEBL-02].

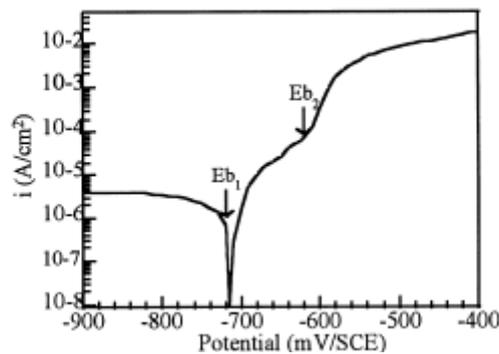


Figure I-6: Courbe de polarisation potentiocinétique de l'alliage 2024-T351 en milieu NaCl 1M (vitesse de balayage 500 mV/h) [GUIL-99].

Pour des polarisations au-delà du second potentiel de rupture Eb2, qui correspondrait au potentiel de rupture de la matrice, deux formes de corrosion localisée se développent : la corrosion par piqûre et la corrosion intergranulaire (CI). La propagation de la CI est liée à la dissolution de la PFZ du fait de l'existence de deux phénomènes de couplage galvanique : le premier entre la PFZ et les précipités intermétalliques intergranulaires riches en Cu, le second entre la PFZ et le reste de la matrice. Dans chacun des deux cas, la PFZ joue le rôle d'anode. Il semble cependant important de remarquer que l'interprétation physique du second potentiel est sujette à controverse ; le potentiel Eb2 pourrait correspondre non pas au potentiel de rupture de la matrice mais à celui de l'initiation de la corrosion intergranulaire [ZHAN-03b].

Buchheit et ses collaborateurs ont mené une étude approfondie de la dissolution de la phase S de l'alliage 2024-T3 [BUCH-97]. Les auteurs mentionnent que 60 % des particules intermétalliques observées dans cet alliage sont des particules de phase S qui représentent 2,7 % de la surface totale. Les essais de corrosion menés par les auteurs ont consisté en des immersions dans un milieu NaCl 1 M avec différentes valeurs de pH ajustées par ajout de NaOH ou de HCl. Sous un pH de 4,2, les observations ont révélé une absence de corrosion des particules contenant Mn, Fe ou Si et une corrosion sélective des particules de phase S, soit par une piqûration à la périphérie de la particule, soit par une dissolution sélective de celle-ci. Les deux morphologies de piqûres sont révélatrices de comportements électrochimiques différents entre matrice et précipités. Dans le cas où seule la particule est attaquée, des cartographies en rayons X ont permis de mettre en évidence une dissolution préférentielle du magnésium et de l'aluminium contenus dans les particules. Les vestiges de ces dernières après attaque, riches en

cuire, présentent une structure poreuse (aspect spongieux) représentative d'une corrosion préférentielle d'un élément d'alliage. Les cas pour lesquels la corrosion est observée à la périphérie de la particule sont représentatifs d'un système où la particule est plus noble que la matrice. Ces observations sont confirmées par Alodan et Smyrl [ALOD-97].

Toutefois, comme cela a été mentionné dans le paragraphe traitant de la microstructure de l'alliage 2024, les particules intermétalliques sont nombreuses et variées dans cet alliage. Une revue des potentiels de dissolution des composés intermétalliques et des solutions solides est proposée dans le Tableau I-5.

<i>Solutions solides ou particules intermétalliques</i>	<i>Potentiel de dissolution (mV/ECS)</i>	<i>Milieu</i>	<i>Source</i>
Al pur	-750	(ASTM G 69)	[VARG-99]
Al-4Cu	-610	(ASTM G 69)	[VARG-99]
Al ₂ Cu	-640	(ASTM G 69)	[VARG-99]
Al ₂ CuMg	-910	(ASTM G 69)	[VARG-99]
Al ₂ CuMg	-910	NaCl = 53 g/L + H ₂ O ₂ = 3 g/L	[BUCH-95]
Al ₃ Fe	-470	NaCl = 53 g/L + H ₂ O ₂ = 3 g/L	[BUCH-95]
Al ₆ Mn	-760	NaCl = 53 g/L + H ₂ O ₂ = 3 g/L	[BUCH-95]

Tableau I-5: Potentiels de dissolution de différents composés intermétalliques et solutions solides pouvant exister dans l'aluminium 2024. ASTM G69 = 58,5 g/L de NaCl + 9 mL de H₂O₂ à 30 %.

Ces hétérogénéités de comportement électrochimique locales rendent l'alliage sensible à la corrosion localisée. De manière générale, il existe plusieurs formes de corrosion localisée ; sont exposées ci-dessous les différentes formes de corrosion localisée pouvant être rencontrées sur des alliages d'aluminium tels que l'alliage 2024, que ces formes de corrosion aient un lien direct, ou pas, avec la présence de particules intermétalliques.

✓ *La corrosion galvanique.* Cette forme de corrosion se produit lorsque deux métaux de potentiels électrochimiques différents sont en contact. Le contact doit être à la fois électrique (courant électronique) et électrolytique (courant ionique). Ce phénomène atteint de nombreux alliages dont la microstructure contient des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice. Ce phénomène est alors plus souvent considéré comme un micro-couplage galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution de l'élément le moins noble des deux métaux par polarisation anodique de celui-ci.

✓ *La corrosion caverneuse.* Elle est due à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné et la solution extérieure. Les alliages d'aluminium sans cuivre y sont généralement peu sensibles.

✓ *La corrosion filiforme.* La corrosion filiforme apparaît généralement au niveau d'un défaut d'interface entre un matériau et son revêtement. La corrosion progresse alors le long de cette interface sous forme de fins filaments.

✓ *La corrosion par piqûres.* Cette forme d'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste

de la surface reste indemne. C'est l'un des modes de corrosion les plus critiques car l'aspect de surface n'est pas représentatif de la profondeur de la piqûre et donc de l'endommagement réel de la structure. Ainsi, l'intégrité d'une structure peut être sévèrement affectée sans qu'une diminution sensible de poids ne soit remarquée. La sensibilité d'un alliage (ou métal) à la corrosion par piqûres peut être estimée à l'aide de différentes grandeurs notamment les potentiels de germination des piqûres (valeur critique du potentiel métal-solution à partir de laquelle les piqûres peuvent se développer) et le potentiel de repassivation (au-dessous duquel les piqûres ne peuvent pas se propager). Dans l'alliage 2024, la corrosion par piqûres est étroitement liée à la présence de particules intermétalliques grossières [BLAN-98, SZKL-99, BOAG-10a, HUGH-10a].

✓ *La corrosion intergranulaire.* La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion se propageant en consommant uniquement les joints de grains ou les zones proches des joints de grains. Elle est souvent associée, pour l'alliage 2024, à la présence d'intermétalliques riches en cuivre aux joints de grains.

✓ La corrosion exfoliante est une forme particulière de corrosion intergranulaire se propageant principalement selon des plans parallèles à la direction longue des grains.

✓ La corrosion sous contrainte, quant à elle, nécessite l'action conjuguée de contraintes mécaniques (internes ou externes) et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau considéré. Il est important de noter que la présence des contraintes ou du milieu agressif seul ne suffirait pas forcément à endommager le matériau.

La corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire sont les deux principales formes de corrosion susceptibles d'apparaître dans les structures aéronautiques. Elles font donc l'objet d'une étude plus détaillée dans les paragraphes suivants.

I-2-B. La corrosion localisée dans l'alliage d'aluminium 2024.

I-2-B-a La corrosion par piqûres

Pour ce qui concerne cette forme de corrosion, deux grandeurs électrochimiques caractéristiques, potentiel de piqûration et potentiel de repassivation, sont souvent considérées. Ainsi, une piqûre ne peut se développer si le potentiel appliqué est inférieur au potentiel de piqûration. En revanche, une fois que cette dernière est amorcée, elle peut continuer à se développer même si le potentiel appliqué diminue du moment que celui-ci reste supérieur à un autre potentiel caractéristique : le potentiel de repassivation. Ce dernier, aussi appelé potentiel de protection, est dépendant du taux de piqûration du matériau ; typiquement, plus les piqûres présentes sont profondes, plus le potentiel de repassivation va être bas [GALV-05].

Le phénomène de corrosion par piqûres ne présente pas de déterminisme local car seule une partie des sites potentiellement attaquables par piqûres le sont en réalité. Il persiste toujours un caractère aléatoire à la localisation des piqûres en surface du matériau. La corrosion par piqûres se déroule en deux étapes : l'amorçage et la propagation.

L'amorçage : L'amorçage d'une piqûre nécessite la rupture de la couche protectrice d'oxyde à la surface du matériau. Les milieux caractéristiques de ce type de corrosion sont les électrolytes contenant des ions chlorures. Quatre étapes peuvent être distinguées [REBO-08] : 1) adsorption des ions Cl^- dans les défauts de la couche d'oxyde. 2) réduction lente de l'oxygène. 3) rupture diélectrique de la couche d'oxyde aux points faibles. 4) Oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de claquage. Ces quatre premières étapes d'amorçage forment un grand nombre ($\sim 10^6 / \text{cm}^2$) de micro-piqûres (0,1-1 micron). Dans les zones où le film s'est rompu, l'aluminium s'oxyde rapidement et mène à la formation d'un complexe chloruré AlCl_4 .

La corrosion par piqûres ne peut se développer que dans des conditions bien définies notamment en ce qui concerne la concentration et le niveau d'agressivité des espèces présentes dans le milieu. Elle est souvent liée à des hétérogénéités locales de composition du film passif, composition directement liée à la nature du matériau sous jacent (particules de seconde phase, blessures de surface...). Pour ce qui est de la corrosion par piqûres de l'aluminium, Szklarska - Smialowska [SZKL-99] rapporte que :

- Les ions chlorures tendent à fragiliser le film passif entraînant une sensibilité accrue des alliages d'aluminium à la corrosion par piqûres y compris dans des domaines de potentiel où, initialement, ces derniers n'y étaient pas sensibles. Ce phénomène se traduit par un abaissement du potentiel de corrosion.
- Les intermétalliques sont des sites préférentiels pour la germination des piqûres.
- L'adsorption d'ions Cl^- à la surface et l'absorption d'ions Cl^- sur la couche externe du film passif se produit sur des sites particuliers en raison d'hétérogénéités de surface.
- La sensibilité à la corrosion par piqûres, évaluée par des mesures de potentiel de corrosion par piqûres, dépend des propriétés électroniques du film passif. Ainsi, un film d'oxyde avec moins de défauts et une structure plus homogène est plus résistant à la corrosion par piqûres.

La propagation : elle ne peut avoir lieu que si la dissolution anodique est entretenue. Ainsi, seule une partie des piqûres initiées va se propager. En surface, la formation d'ion OH^- ou la consommation d'ions H^+ va modifier le pH localement vers des valeurs plus alcalines. En fond de piqûre, l'aluminium se dissout formant des ions Al^{3+} et ainsi crée un champ électrique qui draine les ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Il y a alors création de chlorures d'aluminium qui, en s'hydrolysant, provoquent une acidification du fond de piqûre et induisent, de fait, l'auto-propagation de la piqûre. Les ions Al^{3+} diffusent alors vers l'ouverture de la piqûre où le milieu est plus alcalin et précipitent sous forme d'hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui, poussés par des microbulles d'hydrogène issues de la réduction des ions H^+ , se déposent au niveau de l'ouverture de la piqûre. Ces phénomènes sont illustrés sur la Figure I-7.

Une étude récente menée par Boag et ses collaborateurs, portant sur les conditions dans lesquelles les piqûres se stabilisent, met clairement en évidence le rôle des particules intermétalliques sur la sensibilité de l'alliage 2024 à la corrosion par piqûres [BOAG-10a]. L'étude a été menée sur un alliage d'aluminium 2024-T3 dans un milieu NaCl 0,1 M. Selon les auteurs, après une période d'incubation de quelques minutes, la corrosion s'initie au niveau des particules intermétalliques se traduisant par un noircissement autour de ces dernières. Ensuite, de nombreuses

microbulles de H_2 apparaissent sur toute la surface et transportent les produits de corrosion (d'un aspect blanc et gélatineux) formés loin des sites actifs. Leurs observations tendent à montrer que les zones les plus riches en ions chlorures lors des processus de corrosion correspondent à des zones de clusters de précipités, c'est-à-dire des zones où la densité de particules est supérieure à la densité moyenne dans le reste du matériau.

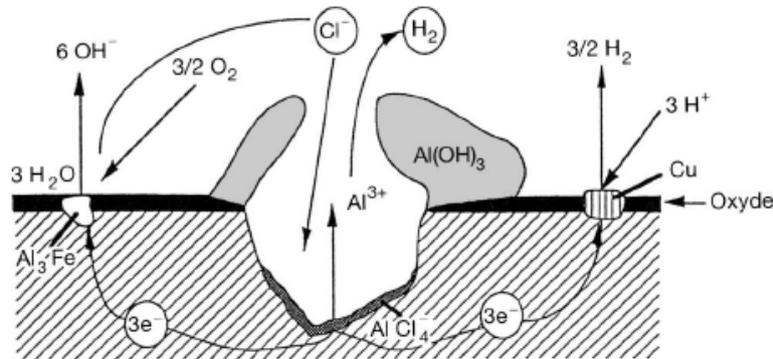


Figure I-7: Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [VARG-04].

Une augmentation du taux de cuivre au niveau de la piqûre, comme attendu lors de l'attaque sélective du magnésium ou de l'aluminium conformément aux études précédemment citées, est observée [GUIL-98, GUIL-99, LACR-08a, LACR-08b]. Mais les auteurs soulignent qu'un enrichissement en cuivre est aussi observé au niveau des particules $AlCuFeMn$ autour de la piqûre montrant que ces particules jouent le rôle de cathode la plus active. La proximité de ces particules aux comportements électrochimiques différents (phase S et $AlCuFeMn$) suggère un phénomène de couplage, qui, selon les auteurs, serait à l'origine de la formation d'une piqûre stable qui pourra, ensuite, se propager [BOAG-10a, HUGH-10a].

La vitesse de propagation est généralement contrôlée par le rapport des surfaces anodiques et cathodiques couplées entre elles. Blanc et Mankowski [BLAN-98] ont également montré que la vitesse de propagation de la corrosion par piqûres dépend de la concentration en ions chlorures du milieu et qu'une concentration critique en chlorures peut être déterminée. A concentration en chlorure égale, la vitesse de propagation est plus importante pour l'alliage d'aluminium 2024 que pour l'aluminium pur ; cette différence a été imputée à la présence d'éléments d'alliages et de particules intermétalliques.

Dans l'alliage 2024, immergé en milieu contenant des ions sulfates et chlorures et polarisé à des potentiels de part et d'autre du potentiel de corrosion, deux types de piqûres peuvent être observés: 1) des piqûres formées à bas potentiel sur les particules intermétalliques et 2) des piqûres formées à haut potentiel dans la matrice avec coexistence de ces deux types de piqûres dans un certain domaine de potentiel (domaine de transition variant en fonction de la concentration en ions chlorures) [BLAN-98]. Au potentiel de corrosion, les particules intermétalliques sont des sites préférentiels pour la germination des piqûres qui se propagent, pour des longues durées d'immersion, dans la matrice.

Les traitements thermomécaniques subis par l'alliage et par conséquent les aspects microstructuraux qui en découlent ont une influence non négligeable sur la corrosion par piqûres. Citons par exemple, la vitesse de trempe : cette dernière va influencer le taux de cuivre présent en solution solide sursaturée. Plus ce taux est important, plus le potentiel de corrosion de la matrice est élevé et donc sa

résistance à la corrosion accrue [METZ-75]. D'autre part, l'augmentation du laps de temps entre la mise en solution et la trempe fait changer le type de corrosion : de généralisée, elle devient localisée par piqûres. En effet, ce temps passé à l'air avant la trempe permet la précipitation de particules rondes (shell-shaped) qui induisent un changement dans le type de corrosion du matériau. Ces particules semblent augmenter la sensibilité à la corrosion par piqûres de l'alliage 2024 par la création de cellules galvaniques extrêmement localisées entre le cœur et la surface même de ces particules qui sont caractérisées par des compositions chimiques différentes. Le film d'oxyde en surface du matériau s'en trouve fragilisé ce qui a pour effet de réduire la capacité de repassivation du matériau [CAMP-00a, CAMP-00b].

La présence de piqûres de corrosion est très influencée par le milieu, notamment par la présence dans la solution agressive d'ions chlorures Cl^- . Ainsi, une augmentation de la concentration en ions chlorures se traduit par une augmentation de la densité et de la taille des piqûres développées à la surface et s'accompagne d'une diminution de la valeur du potentiel de corrosion et du potentiel de repassivation traduisant une sensibilité accrue à la corrosion par piqûres [BLAN-97, AUGU-08]. D'autre part, Augustin rapporte qu'au potentiel de corrosion, l'addition d'ions sulfates dans des proportions importantes dans un électrolyte à base de chlorures ([ions sulfates] = [ions chlorures] = 0,5 M) induit, pour l'alliage 2024, une diminution de la sensibilité à la corrosion par piqûres [AUGU-08]. En revanche, lorsque l'alliage est polarisé à bas potentiel, un effet de synergie entre les ions sulfates et chlorures semble se produire induisant la formation de piqûres dans les zones riches en cuivre [BLAN-97].

Outre la composition en elle-même de l'électrolyte utilisé pour développer la corrosion, le pH de celui-ci a aussi une forte influence. Par exemple, Buchheit, qui a étudié l'influence du pH sur la dissolution des particules de phase S, a montré que la densité de piqûres formées autour de ces dernières est indépendante du pH de la solution utilisée [BUCH-97]. En revanche, le ratio entre le taux de piqûration périphérique des particules de phase S et le taux de corrosion sélective de celles-ci varie avec le pH. Ainsi, ce ratio augmente lorsque le milieu est plus acide ou alcalin.

I-2-B-b La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire (CI) correspond à une attaque sélective des joints de grains menant à une décohésion locale du matériau. Elle peut être observée en l'absence de précipitation intergranulaire mais la présence d'une seconde phase aux joints de grains est un facteur fragilisant supplémentaire. L'attaque préférentielle des joints de grains est due à leur caractère anodique ou à l'existence le long des joints de grains d'une zone anodique vis-à-vis de l'intérieur des grains. De manière générale, il est admis que, dans les alliages d'aluminium de la série 2xxx, la corrosion intergranulaire est due à la présence de précipités intergranulaires riches en cuivre et à la présence d'une zone appauvrie en cuivre (due au mode de précipitation par diffusion) adjacente aux joints de grains (PFZ). Comme précisé précédemment, la dissolution préférentielle d'Al et Mg contenus dans les précipités va entraîner un enrichissement relatif en cuivre de ceux-ci qui vont présenter alors un comportement cathodique vis-à-vis de la PFZ. La dissolution de la PFZ a lieu du fait du couplage galvanique PFZ/précipités riches en Cu et PFZ/matrice. La propagation s'explique donc par la présence d'un chemin anodique préférentiel le long des joints de grains [GUIL-99, GALV-70, ZHAN-02, FROM-75].

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme paramètres du premier ordre pour influencer la morphologie, les cinétiques d'initiation et/ou de propagation de la corrosion intergranulaire. Les paragraphes suivants s'attachent à identifier ces paramètres et à décrire les effets qu'ils induisent sur la corrosion intergranulaire.

L'état métallurgique du matériau

Comme précisé précédemment, la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 est fortement liée à la microstructure du joint de grains et tout particulièrement à la présence de zones plus ou moins riches en cuivre. Le degré d'appauvrissement en cuivre de la zone intergranulaire est dépendant de la formation locale de précipités qui elle-même est fonction de la vitesse de trempe après l'étape de mise en solution. Une vitesse de trempe élevée tendrait donc à faire chuter la sensibilité à la corrosion intergranulaire par réduction du nombre de précipités formés. En revanche, l'augmentation du temps d'attente entre mise en solution et trempe, qui se traduit par un refroidissement lent dans un premier temps, permet la diffusion d'atomes en solution solide pour former des précipités intergranulaires. Les hétérogénéités locales de comportement électrochimiques établies, il en résulte un changement de types de corrosion : de généralisée, la corrosion devient localisée [CAMP-00b].

Des études concernant l'évolution de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 montrent une diminution de la sensibilité à la CI jusqu'à un traitement thermique de revenu au pic. Le revenu T6, en favorisant la précipitation du cuivre dans les grains pour un alliage d'aluminium 2024, fait diminuer la proportion de cuivre en solution solide et augmenter la taille des précipités intra et intergranulaires [GUIL-98, ZHAN-02, KHOS-07]. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Burleigh et ses collaborateurs qui observent une diminution du potentiel de corrosion du 2024 avec des temps de vieillissement thermique accrus [BURL-93].

Cette précipitation permet ainsi de limiter les hétérogénéités de comportement électrochimique à l'origine de la CI en modifiant les potentiels de corrosion des différentes phases comme le montre la Figure I-8 [*Techniques de l'ingénieur*, HABA-93, REBO-08]. Les différences de potentiel étant plus limitées, la sensibilité à la CI est réduite. Pour des états de vieillissement plus longs, du fait de la diffusion encore accrue des atomes de cuivre dans les précipités, les joints de grains et les grains sont des zones anodiques vis-à-vis de ces précipités ce qui induit de la corrosion dans ces deux régions. L'attaque étant moins localisée elle est, de fait, moins importante. Un traitement de sur-revenu peut donc réduire la sensibilité à la corrosion intergranulaire [MENA-09, MCNA-03, ZHAN-02, LITT-07]

La texture d'un alliage a, elle aussi, une influence sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire. La taille des grains et plus particulièrement le rapport longueur/ largeur, dépendant du taux de laminage, est un facteur important pour la morphologie des défauts développés et donc pour la propagation de la corrosion. Plus ce rapport est élevé, plus l'attaque pénètre profondément dans le matériau [ROBI-99, ZHAN-03b]. La cinétique de propagation de la CI serait ainsi diminuée en présence de petits grains équiaxes et accélérée lorsque le matériau présente une microstructure laminée [NCNA-03].

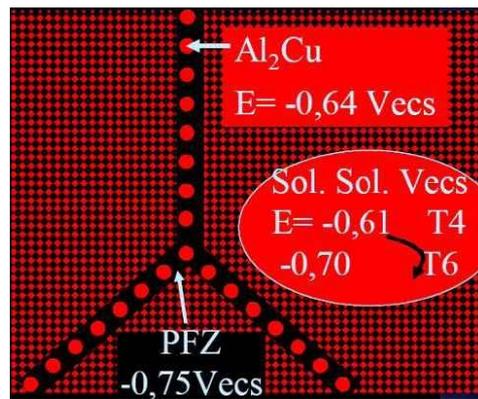


Figure I-8: Schéma d'un joint de grains et évolution des potentiels de corrosion des différentes zones en fonction du traitement thermique [REBO-08].

D'autre part, pour un matériau laminé, des anisotropies de cinétique de propagation sont aussi observées selon les différentes directions principales des tôles étudiées. Comme le montre la Figure I-9, issue de l'étude de Zhang et Frankel, la propagation est plus rapide dans la direction de laminage (L) que selon la direction travers long (TL), la propagation la plus lente étant observée dans la direction travers court (TC) [ZHAN-02].

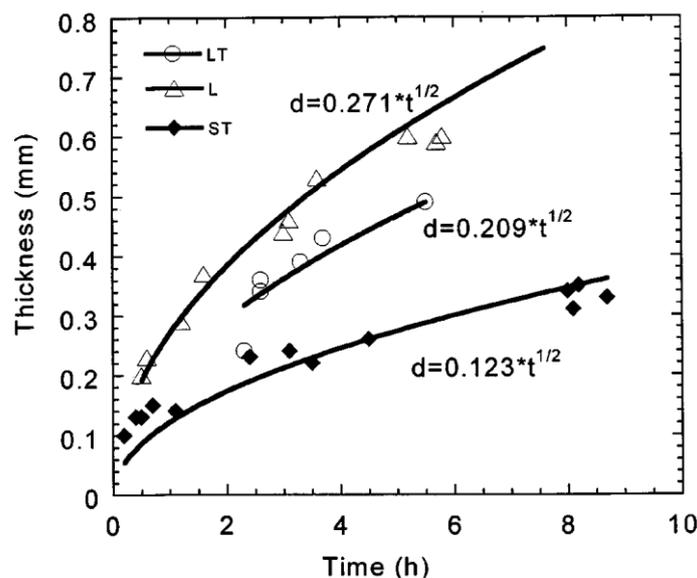


Figure I-9: Profondeur de pénétration de la corrosion pour différentes orientations d'une plaque de 2024-T3 selon les trois directions principales. Milieu NaCl 1 M, échantillons polarisés à -580 mV/ECS [ZHAN-02].

Nature et concentration du milieu agressif

La corrosion intergranulaire est influencée par la composition de la solution agressive dans laquelle l'alliage d'aluminium est immergé. Augustin a étudié l'influence de la concentration en ions chlorure et sulfate sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 [AUGU-08]. Les principaux résultats obtenus sont les suivants.

Des essais en milieu contenant des ions chlorures ont été réalisés au potentiel de corrosion à différentes concentrations en NaCl variant de 0,5 M à 5 M pour différentes durées (1 à 3000 h). Une concentration en NaCl égale à 5 M correspond à la limite de solubilité de NaCl dans l'eau et peut représenter des

conditions de surconcentration locale atteintes lors de phénomènes d'évaporation. En milieu NaCl, l'alliage 2024 est sensible à deux formes de corrosion que sont la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire. L'influence de la concentration en ions chlorures sur la corrosion par piqûres ayant déjà été abordée dans la partie précédente, il ne sera fait référence ici qu'aux résultats concernant la CI.

A temps d'immersion fixé, l'augmentation de la concentration en ions chlorures se traduit par un affinement et une raréfaction des défauts de corrosion intergranulaire qui sont alors plus longs. En revanche, à concentration en ions chlorures fixée et pour des temps d'immersion inférieurs à 1000 h, l'augmentation du temps d'immersion conduit à une augmentation de la densité et de la profondeur des défauts de CI observés. Au-delà de 1000 h d'exposition, la morphologie des défauts de corrosion est radicalement modifiée et l'endommagement se caractérise alors par la présence de grosses cavités dont les caractéristiques de formes, de taille et de répartition semblent aléatoires.

Lors de ses essais, Augustin a testé plusieurs solutions avec une concentration en ions chlorures fixe (0,5 M) et des teneurs en ions sulfate variables, le rapport $r = [\text{ions sulfates}] / [\text{ions chlorures}]$ valant 10^{-4} , 10^{-2} ou 1. Pour les valeurs de r égales à 10^{-4} et 10^{-2} , les courbes de polarisation potentiocinétique ne diffèrent pas de façon significative par rapport à celles obtenues pour une solution contenant uniquement des ions chlorures. En revanche, pour une valeur de $r = 1$, une baisse de la valeur du courant cathodique ainsi qu'une légère baisse du potentiel de corrosion est observable. De plus, la morphologie de la CI est plus ramifiée avec une concentration élevée en ion sulfates.

Des essais à différents temps d'immersion, avec une valeur de r fixée, indiquent que les ions sulfates ont un effet inhibiteur sur l'amorçage de la corrosion intergranulaire. En revanche, la profondeur des défauts développés semble être plus importante lorsque le temps d'immersion ou la concentration en ions sulfates sont augmentés.

Il apparaît donc que l'ajout d'ions sulfates n'a pas d'influence significative sur la CI lorsque ceux-ci sont en faible concentration. En revanche, au-delà d'une teneur critique, ces derniers induisent une localisation de l'attaque qui va se concentrer sur un nombre restreint de sites. La profondeur des défauts développés est alors significativement augmentée. Ceci peut être relié au caractère protecteur des ions sulfates pour la matrice : une concentration accrue en ions sulfates se traduit par un film passif plus résistant, d'où un nombre de sites corrodés réduit.

D'autre part, il apparaît que l'addition de nitrates sous potentiel imposé diminue la cinétique de propagation des défauts de corrosion [ZHAN-02]. Tout comme les nitrates, les ions dichromates ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), même à faible concentration, limitent la corrosion [SEHG-00]. Ce sont des inhibiteurs cathodiques car ils diminuent la densité de courant cathodique sans modifier ni le potentiel de corrosion ni la branche anodique lors d'essais potentiocinétiques. Au contraire, les ions persulfates ou peroxydes augmentent la vitesse de propagation de la corrosion intergranulaire [SEHG-00].

Nature des contraintes mécaniques appliquées : Corrosion Intergranulaire Sous Contraintes

L'introduction d'une sollicitation mécanique dans un processus de corrosion mène à un nouveau type de corrosion appelé corrosion sous contrainte (CSC).

Comme précisé précédemment, la corrosion sous contrainte résulte de la synergie entre un milieu légèrement agressif et de faibles contraintes de tension, internes ou appliquées. De nombreux paramètres doivent être pris en compte pour décrire l'influence d'une sollicitation mécanique sur le comportement en corrosion d'un matériau avec, par exemple, la nature de la contrainte (contrainte monotone ou cyclique, direction), sa valeur (valeur moyenne, extrema si contrainte variable), sa direction par rapport à la microstructure ou encore son origine (externe, interne, due au développement de produits de corrosion...).

La première étape de la CSC correspond au développement de microfissures. La présence de précipités intermétalliques intergranulaires dans les alliages d'aluminium de la série 2xxx facilite une rupture intergranulaire en offrant des chemins de propagation plus aisés. C'est pour cela que, dans le cas des alliages d'aluminium, la corrosion sous contrainte est aussi appelée corrosion intergranulaire sous contrainte (CISC), le mode de propagation des fissures dans ces alliages étant exclusivement intergranulaire. Actuellement deux théories concernant les mécanismes impliqués dans la CSC coexistent : 1) un processus électrochimique incluant la rupture du film d'oxyde ou le passage de la corrosion par piqûres à la CSC par le développement des produits de corrosion et 2) un mécanisme impliquant, au niveau des joints de grains, des conditions spécifiques d'énergie de surface ou l'affaiblissement des liaisons atomiques par adsorption des composés de l'environnement comme l'hydrogène (fragilisation par l'hydrogène). Comme cela a été précisé dans l'introduction, une partie de la bibliographie est consacrée à l'influence de l'hydrogène sur le 2024 ; la deuxième théorie n'est donc pas discutée dans ce paragraphe. Plusieurs phénomènes sont susceptibles de mener à la formation d'une fissure lors des processus de CSC et sont détaillés sur la Figure I-10 [BAYO-96].

Pour ce qui concerne la propagation électrochimique, deux modèles existent actuellement. Ce sont les modèles de Ford et de Dix. Pour ces deux modèles basés sur la dissolution anodique, la contrainte n'a qu'une action de catalyseur sur l'endommagement. Le modèle de Ford, aussi appelé « slip dissolution model », se base sur l'action conjointe de la dissolution et de la plasticité. La localisation de la déformation plastique en fond de fissure entraîne la rupture du film passif par l'émergence de bandes de glissement. La surface ainsi mise à nue est alors le lieu soit d'une dissolution, soit de la reformation du film passif. Dix, quant à lui, suppose que la contrainte exacerbe la dissolution électrochimique et suppose l'existence de chemins anodiques préférentiels favorisant la propagation de la fissure. La corrosion intergranulaire entraîne l'apparition de contraintes mécaniques supplémentaires intensifiant la localisation de la contrainte et la dissolution en fond de fissure.

Bayoumi propose, pour l'alliage 2024, un mécanisme de CSC basé sur le modèle de Dix [BAYO-96]. En surface du matériau, des zones cathodiques et anodiques sont présentes. Ces différences de comportement électrochimique sont dues à des discontinuités locales du film passif. Ces discontinuités peuvent être le résultat d'hétérogénéités intrinsèques au matériau, comme les joints de grains ou les particules de seconde phase, par exemple, ou être dues à la contrainte appliquée : le film passif est un film d'oxyde, plus fragile que le matériau lui-même et par conséquent peut se rompre plus facilement sous de faibles contraintes. Le matériau proche de cette discontinuité du film passif présentant un caractère anodique vis-à-vis du reste de la surface, un processus de corrosion peut alors s'initier et entraîner la formation d'une microfissure. La présence d'une contrainte

va inhiber la reformation du film passif en fond de fissure où cette contrainte est la plus importante. En revanche, sur les parois de la fissure, le film passif se reforme ; les parois de la fissure présentent alors un comportement cathodique vis-à-vis du fond de fissure qui se corrode ce qui conduit à la propagation de la fissure.

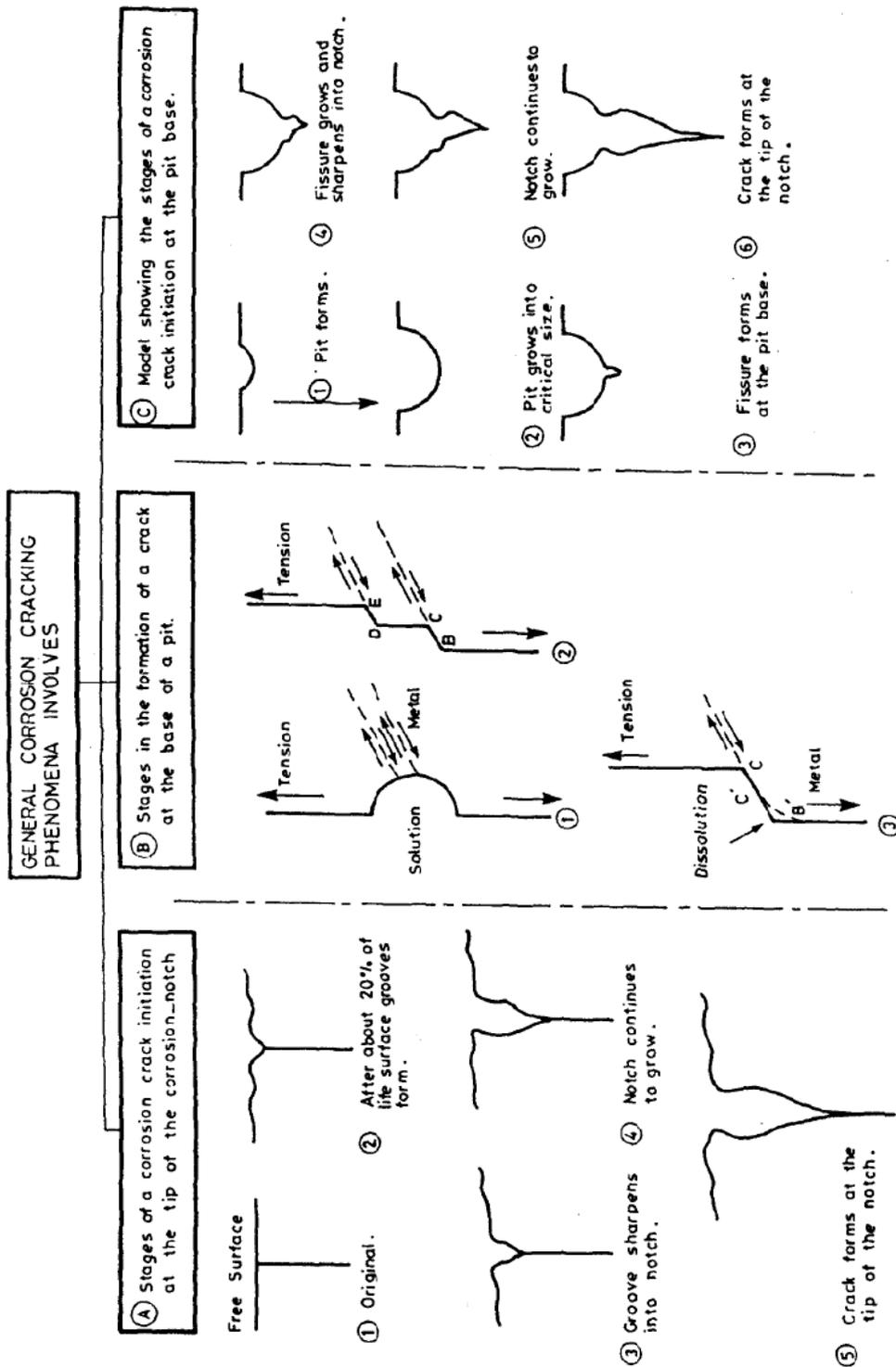


Figure I-10: Mécanismes de corrosion sous contrainte [BAYO-96].

Il paraît judicieux de noter que, dans ces modèles basés sur la réaction électrochimique, le rôle de l'émergence de bandes de glissement est réduit à la rupture du film passif. Gutman dans un article concernant le modèle de « rupture du film passif », FRM, (autre nom parmi d'autre du « slip dissolution model ») fait état de ce manque de prise en compte des facteurs mécaniques que sont, par exemple, les paramètres de glissement ou les composantes du tenseur des contraintes en fond de fissure et considère cela comme une aberration [GUTM-07]. La principale critique de Gutman concerne le fait que le modèle de rupture du film passif a pour prétention d'expliquer l'intégralité des processus impliqués dans le phénomène de corrosion sous contrainte en occultant volontairement certains aspects mécaniques et les spécificités de la corrosion intergranulaire. Le modèle prédictif de la vitesse de propagation n'introduit comme concept mécanique que celui de la période entre deux ruptures successives du film passif et suppose que cette période est la même en tout point de la surface, c'est-à-dire que les ruptures ont toutes la même fréquence indépendamment des conditions de formation du film, du taux de repassivation, de l'état de contrainte du métal de base pendant la formation du film d'oxyde (adhérence et cohérence), des hétérogénéités de surface etc. La conclusion de cette étude suggère qu'un seul mécanisme ne peut expliquer l'intégralité du processus de la CSC. La séparation de la CSC en plusieurs phénomènes et l'étude individuelle de chacun d'eux semblent, aux yeux de l'auteur, la meilleure façon d'aborder ces phénomènes et de trouver des moyens de lutter contre cette forme de corrosion.

Comme précisé précédemment, pour les alliages de la série 2xxx, la corrosion intergranulaire et la corrosion intergranulaire sous contrainte sont étroitement liées. Une étude a été menée par Liu et ses collaborateurs pour étudier la transition entre ces deux processus de corrosion pour un alliage 2024-T3 laminé [LIU-06a]. L'étude a été conduite dans une solution de NaCl 1 M sous une contrainte variant de 180 à 280 MPa. Elle suggère que la transition entre CI et CISC implique la coalescence de sites localisés de CI lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée parallèlement aux fissures initiales de CI.

La transition vers la CISC est favorisée par une contrainte dans la direction transverse à celle de la propagation du défaut et l'observation de ligne d'arrêt en microscopie électronique à balayage traduit le caractère discontinu du processus de transition. La direction de la contrainte appliquée est, par conséquent, elle aussi importante, et ce d'autant plus que le matériau présente une texture. Par exemple, la présence de contraintes de traction perpendiculaires à une fissure préexistante tend à aider cette fissure à s'ouvrir permettant à l'électrolyte de s'y insérer plus facilement et par conséquent de favoriser le processus de propagation de la fissure. Pour des matériaux laminés, l'application d'une contrainte selon la direction travers-court induit un taux de pénétration plus important que lorsque la contrainte est appliquée dans la direction de laminage ou la direction travers-long [LIU-04]. Liu et Frankel font l'hypothèse que, dans une structure laminée, la CISC apparaît dans un premier temps selon la direction de laminage [Liu-04, Liu-06a]. Pour eux, l'application d'une contrainte de traction selon L ou TL favorise la coalescence des fissures dans les zones corrodées pour former une fissure dont la direction de propagation macroscopique est perpendiculaire à la direction de la contrainte. Les auteurs confirment ces observations par les oscillations de la valeur du courant de polarisation. A l'issue de cette étude, un modèle est proposé pour expliquer la transition entre CI et CISC ; cette transition se fait en trois étapes illustrées sur la Figure I-11.

Ainsi, il apparaît que l'application de contraintes de traction est un paramètre du premier ordre sur les cinétiques d'initiation et de propagation des défauts de corrosion intergranulaire [LIU-04]. Des essais de corrosion intergranulaire assistée par une contrainte de traction (contrainte initiale appliquée égale à 75 % de la limite d'élasticité) montrent une dégradation accrue des propriétés mécaniques par rapport à celle induite par de la corrosion sans contrainte ainsi qu'une accélération de la propagation des fissures [GUIL-99]. Cette augmentation de la cinétique a aussi été observée par Augustin lors d'essais de flexion 4 points en milieu contenant des ions chlorures ainsi que par Liu et ses collaborateurs lors d'essais de polarisation potentiocinétique [AUGU-08, LIU-04]. Ces derniers observent qu'en milieu NaCl 1 M, à potentiel fixe, les intensités de courant mesurées sont plus importantes pour les échantillons sous contrainte (contrainte de traction) ce qui traduit une cinétique plus rapide des processus électrochimiques de corrosion.

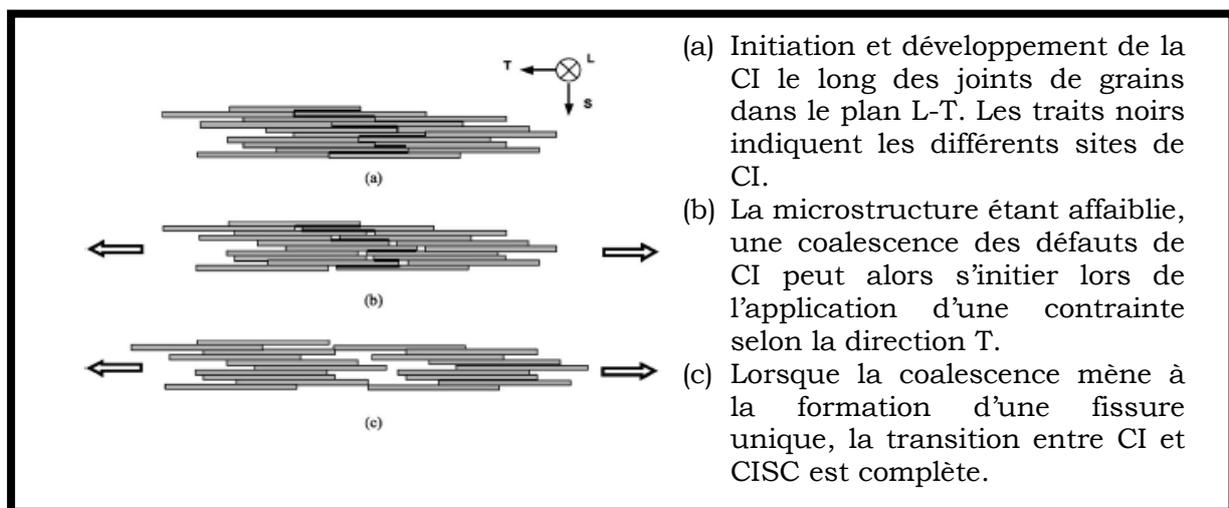


Figure I-11: Schéma représentatif de la transition entre corrosion intergranulaire et corrosion intergranulaire sous contrainte [LIU-06a].

Ces auteurs mentionnent également que les valeurs des deux potentiels de rupture observés sur les courbes de polarisation potentiocinétique sont plus négatives pour des échantillons sous contrainte que pour des échantillons sans contrainte appliquée. Ces observations traduisent une sensibilité accrue à la CISC en présence de contrainte de traction. Ce phénomène est supposé provenir en partie d'un affaiblissement du film passif induit par la contrainte au niveau des interfaces entre les particules de phase S et la matrice.

A l'opposé, la présence de contraintes, appliquées ou résiduelles, de compression semble conduire à une augmentation de la résistance à la corrosion sous contrainte. Cela se traduit, sur des courbes de polarisation potentiocinétique, par des potentiels de rupture et de repassivation supérieurs à ceux mesurés sur un matériau non contraint [LIU-06b]. Du point de vue cinétique, à potentiel imposé, une diminution significative de la vitesse de propagation des défauts de corrosion intergranulaire est observée en présence de contraintes de compression (contrainte initiale égale à 50 % de la limite d'élasticité). Les travaux d'Augustin sont en accord avec cet effet bénéfique de la compression sur la cinétique de propagation de la CISC, cependant, les résultats obtenus par cet auteur semblent montrer que la compression favorise légèrement l'étape d'initiation des défauts, ce qui est en désaccord avec les résultats de Liu et Frankel [AUGU-08, Liu-06b].

Cas de la corrosion exfoliante

La corrosion exfoliante, aussi appelée feuilletante, est une forme de corrosion intergranulaire se propageant selon des plans parallèles à la direction longue des grains, caractérisée par la persistance de feuillets de métal non attaqués repoussés par les produits de corrosion formés. Le caractère discontinu de la phase anodique ne permet pas sa dissolution tout au long du joint de grains mais les produits de corrosion, plus volumineux que le métal de base, apparaissent lors de la dissolution partielle du joint de grains, vont exercer des contraintes. Ces contraintes favorisent la propagation de la corrosion intergranulaire et induisent une déformation des feuillets métalliques ainsi formés. La corrosion feuilletante se traduit alors, en surface, par la présence de boursouffures ou par la délamination de feuillets de métal.

Ainsi, le mécanisme de la corrosion feuilletante serait étroitement lié au mécanisme de corrosion sous contrainte [IDRA-05, HABA-93] : la déformation des feuillets métalliques et la pénétration de cette forme de corrosion n'étant possible que lorsque les produits de corrosion formés développent une contrainte suffisante. Dans le cas de l'alliage 2024, la présence de magnésium en solution solide permettrait la formation privilégiée, au cours de la corrosion, d'hydrures de magnésium qui fragilisent les joints de grains et facilitent ainsi leur décohésion par les contraintes induites par les produits de corrosion.

En considérant que la corrosion exfoliante est une forme particulière de CI, on peut alors appliquer les résultats obtenus pour la CI pour ce qui concerne l'influence d'une sollicitation mécanique. Ainsi, il apparaît que les contraintes de compression tendent à minimiser la corrosion exfoliante et que les contraintes de traction favorisent son développement [ROBI-83]. En effet, les contraintes de traction peuvent faciliter l'ouverture de cavités ou de fissures de corrosion présentes dans le matériau ; la force nécessaire que doivent développer les produits de corrosion pour propager la corrosion feuilletante est alors plus faible. L'application d'une contrainte de traction va donc accélérer la cinétique de propagation des défauts de corrosion exfoliante.

I-2-B-c Conséquences de la corrosion

Les produits de corrosion

Comme précisé précédemment, ce sont les produits de corrosion entre autres, qui, lors de leur formation, du fait de leur volume molaire important, sont à l'origine de la propagation de la corrosion feuilletante et peuvent accélérer la cinétique de propagation des défauts de corrosion intergranulaire en présence, ou non, de contraintes. Pour l'exfoliation, ils génèrent la contrainte nécessaire pour continuer la corrosion sub-surfacique ; pour ce qui concerne la CISC, les produits de corrosion développés sur les parois de la fissure peuvent contribuer à augmenter la contrainte en fond de fissure et par conséquent favoriser la propagation. Cependant, la littérature est relativement peu abondante en ce qui concerne la caractérisation de ces produits de corrosion. Selon les études, il semblerait que ce soient des hydroxydes d'aluminium plus ou moins hydratés [GUIL-98, MCNA-03] ou des oxyhydroxydes [ALOD-97]. Des études menées sur la localisation de la corrosion par fluorescence semblent montrer que, très vite après l'immersion de l'alliage 2024 en milieu agressif (0,1 M KCl), un film amorphe de produits de

corrosion se développe sur et autour des particules intermétalliques (principalement de type Al-Cu-Mg) [ALOD-97, ALOD-98]. Les auteurs évoquent aussi la possibilité d'une modification locale du pH dans le film vers des valeurs plus alcalines. Ce film, dont la texture est proche de celle d'un gel, s'avère très riche en Aluminium et / ou en cuivre (sous forme de Cu ou Cu_2O) [ALOD-97, WEI-98].

Dans une étude sur la force développée par les produits de corrosion dans les alliages de la série 7xxx, McNaughtan et ses collaborateurs ont montré que la contrainte induite par la formation de ces produits de corrosion hydratés pouvait atteindre 40 MPa ce qui correspond à 7 % de la limite d'élasticité de cet alliage [MCNA-03]. Dans cette étude, les auteurs supposent que les produits de corrosion sont sous la forme d'un gel d'alumine hydraté ; ces produits relativement fluides et spongieux remplissent les cavités formées lors des processus de corrosion intergranulaire. En séchant, ces produits de corrosion cristallisent sous forme d'alumine Al_2O_3 dont les propriétés mécaniques sont bien supérieures à celle du gel hydraté et du matériau de base faisant ainsi augmenter, de fait, la contrainte induite par les produits de corrosion. Les auteurs mettent aussi en avant le fait que plusieurs formes de composé d'alumine hydratée peuvent exister avec, pour chacune, un volume spécifique différent et par conséquent une intensité de contraintes développées différente. Cet aspect est mis en évidence par des niveaux de contrainte induits par les produits de corrosion différents en fonction du vieillissement microstructural de l'alliage : les forces développées par les produits de corrosion des alliages sur-vieillis sont sensiblement plus faibles que celles développées pour des alliages revenus au pic [MCNA-03]. Cette observation pourrait être l'une des explications concernant la diminution de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages sur-revenus par rapport aux alliages revenus au pic. En effet, les produits de corrosion développant des contraintes plus faibles, la propagation est moins favorisée et par conséquent la sensibilité à la CI est réduite. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature sur la sensibilité à la corrosion sous contraintes des alliages d'aluminium de la série 7xxx illustrées sur la Figure I-12.

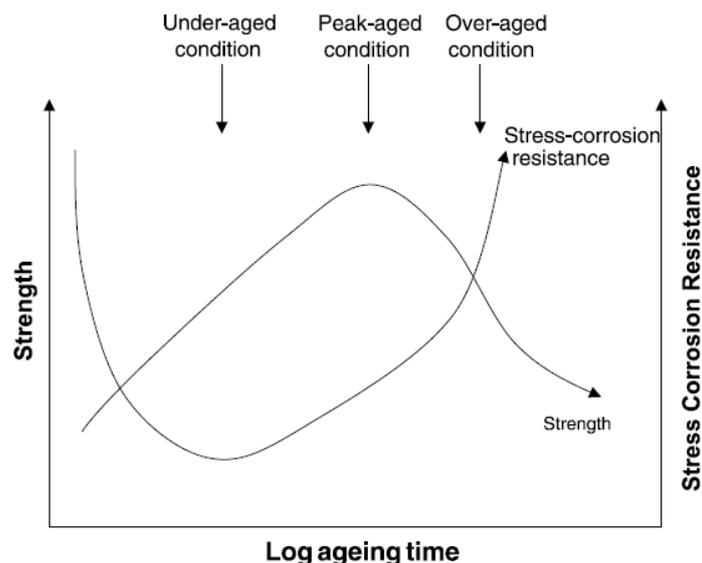


Figure I-12: Effet de traitements thermiques sur la résistance à la CSC [SHRE-76].

Influence de la corrosion sur les propriétés mécaniques

La corrosion est un phénomène endommageant pour les structures entraînant des modifications des propriétés mécaniques macroscopiques du matériau. En effet, l'exposition à un milieu corrosif entraîne une dégradation de l'état de surface par la présence de piqûres ou de défauts de corrosion intergranulaire. Ces défauts ont pour effet de réduire significativement les propriétés mécaniques du matériau soit en limitant sa capacité à supporter la charge appliquée, la zone affectée par la corrosion n'étant plus « portante » d'un point de vue mécanique, soit en localisant les contraintes à leur niveau et agissant alors comme des amorces de fissures. Toutefois, il est intéressant de souligner que :

- i) toutes les caractéristiques mécaniques n'évoluent pas de la même façon,
- ii) leurs évolutions sont dépendantes du temps et du milieu d'exposition,
- iii) les conditions d'immersion sont un facteur déterminant pour ce qui concerne la dégradation de ces caractéristiques mécaniques.

Ainsi, le suivi des propriétés mécaniques résiduelles d'éprouvettes de traction cylindriques d'alliage 2024-T351 immergées en milieu EXCO (NaCl 4 M + KNO_3 0,5 M + HNO_3 0,1 M) pendant des durées allant de 18 min à 96 h montre une dégradation de celles-ci [PANT-00]. La Figure I-13 issue de cette étude montre clairement une dégradation progressive de la résistance maximale et de la limite d'élasticité, alors que la ductilité du matériau, elle, chute de façon exponentielle jusqu'à atteindre des valeurs extrêmement faibles. Par exemple, l'allongement à rupture est réduit de 85 % après 96 h d'exposition [PANT-00, ALEX-08]. Des résultats similaires ont été obtenus en milieu NaCl 1M avec une diminution de l'allongement à rupture de l'ordre de 60 % au bout de 168 h d'immersion [AUGU-08].

Les valeurs de saturation observées (à partir de 48 h d'immersion) sur la Figure I-13, sont, selon les auteurs, en accord avec des observations expérimentales de développement progressif d'un film d'oxyde protecteur à la surface du matériau. Cette saturation associée à la diminution exponentielle de l'allongement à rupture tend à mettre en évidence un processus volumétrique contrôlé par diffusion. En référence à d'autres travaux qui semblent montrer que de l'hydrogène pénètre dans le matériau lors des processus de corrosion intergranulaire [HAID-98], ce processus de dégradation volumétrique est attribué à l'absorption chimique et à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau [PANT-00].

De plus, les évolutions de propriétés mécaniques induites par la corrosion sont différentes en fonction de la direction de sollicitation. Ainsi, à temps d'immersion égal, l'abattement des propriétés mécaniques est plus important pour une éprouvette sollicitée selon la direction TL que pour une éprouvette sollicitée selon la direction L. Ces observations sont consistantes avec le fait que la propagation de la corrosion est plus importante dans la direction L comme cela a été indiqué dans la partie concernant l'influence de l'état métallurgique [ZHAN-02].

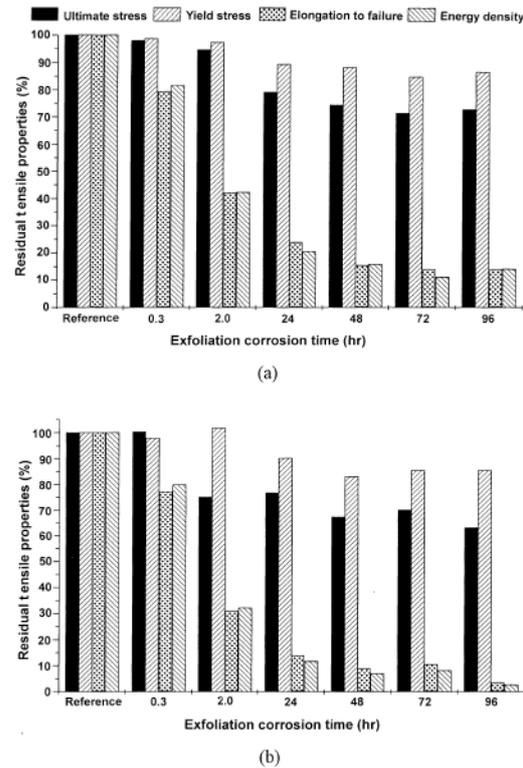


Figure I-13: Dégradation des propriétés mécaniques en traction d'un alliage 2024-T351 pour différents temps d'exposition en milieu EXCO : (a) direction L, (b) direction TL [PANT-00].

Par la mise en place d'un protocole appelé TpC (Traction pour Corrosion), Augustin et ses collaborateurs ont permis de relier la diminution des propriétés mécaniques à la propagation de la corrosion. Ce protocole est basé sur le fait que, dans la mesure où la corrosion se développe de façon uniforme et homogène sur le matériau, cela revient à considérer la couche corrodée comme une zone non portante mécaniquement, représentée schématiquement sur la Figure I-14. La propagation de la corrosion étant dépendante du temps d'exposition en milieu agressif, l'épaisseur de la zone morte, notée $x(t)$ est, elle aussi dépendante de ce paramètre.

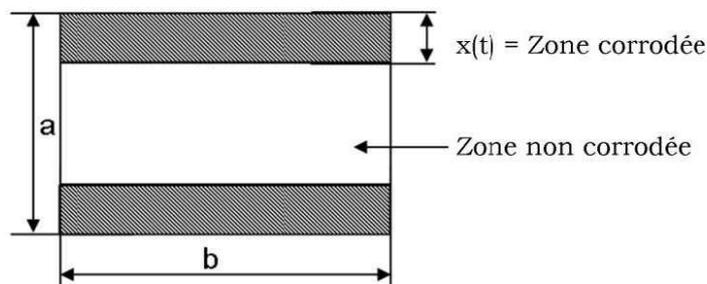


Figure I-14: Section d'une éprouvette de traction corrodée. La zone hachurée correspond à la zone corrodée considérée comme « non portante » mécaniquement.

La seconde hypothèse sur laquelle est construit ce protocole est que la résistance à rupture est une constante du matériau pour un état métallurgique donné. Ainsi, lors d'un essai de traction, la force à rupture d'un matériau corrodé permet d'évaluer la section portante et d'en déduire ainsi l'épaisseur de la zone non portante mécaniquement selon la relation suivante [AUGU-07, AUGU-10] :

$$x(t) = (1 - F_{COR}/F_{NC}) (a/2)$$

avec F_{COR} la force à rupture d'une éprouvette corrodée pendant le temps t et F_{NC} la force à rupture mesurée sur un matériau sain. La géométrie testée pour ces essais est telle que a est négligeable devant b ; par conséquent, la corrosion peut être négligée sur les cotés de l'éprouvette testée. La comparaison des résultats obtenus avec ce protocole TpC (calculated damage depth) et des données statistiques obtenues par observation au microscope optique de sections d'échantillons corrodés (environ 400 grains observés, average depth) a montré une bonne adéquation entre les deux séries de résultats comme le montre la Figure I-15 relative à des essais de corrosion en milieu NaCl 1M.

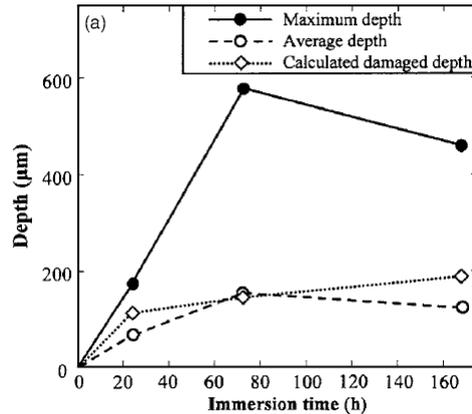


Figure I-15: Comparaison des profondeurs moyennes et maximales obtenues par observation au microscope optique d'échantillons corrodés avec la profondeur moyenne estimée par le protocole TpC. Essais réalisés en milieu NaCl 1M pour différentes durées d'immersion à 25°C [AUGU-07].

Cette méthode présente de bons résultats pour des milieux NaCl dont la concentration varie entre 0,5 M et 3 M et pour des périodes d'immersion allant jusqu'à 1200 h. En effet, l'hypothèse d'un dommage dû à la corrosion réparti de façon homogène à la surface n'est pas toujours vérifiée. Ainsi, il apparaît que, pour des immersions dans des milieux dont la concentration en ions chlorures est supérieure à 3 M, la densité de défauts de corrosion intergranulaire développée est trop faible pour induire la formation d'une zone homogène non portante, et cela quelle que soit la durée d'immersion. Dans le cas d'immersion plus longue que 1200 h, l'apparition de larges cavités et la modification de la morphologie de la corrosion, quelle que soit la concentration en ions chlorures, met aussi en défaut l'hypothèse de base du protocole qui n'est alors plus applicable [AUGU-10].

D'autre part, les conditions d'exposition au milieu corrosif semblent, elles aussi, de première importance. Une comparaison des propriétés mécaniques résiduelles d'échantillons corrodés selon plusieurs conditions est présentée sur la Figure I-16. Cette figure montre clairement que la dégradation des propriétés mécaniques ne peut être négligée suite à un essai de corrosion mais que l'impact de la corrosion sur les propriétés mécaniques résiduelles du matériau diffère en fonction du test de corrosion mené. Cependant, les essais présentés sur la Figure I-16 ont été menés selon les standards de test ASTM (G110-92, G44-94, B117-94, G85-94, G34-90 et G50-76). Or, ces standards n'impliquent ni le même milieu d'essai pour tous les tests effectués dans cette étude ni le même temps d'exposition. Les essais de corrosion intergranulaire durent par exemple 6 h (milieu: 57 g NaCl +10 mL H₂O₂ dilués dans 1 L d'eau distillée), alors que les essais d'exfoliation durent entre 48 et 96 h (milieu EXCO). La comparaison entre ces deux modes

d'immersion est par conséquent difficile. De plus, même si Pantelakis *et al.* montrent bien qu'une exposition à un milieu corrosif conduit à une dégradation des propriétés mécaniques de l'alliage 2024, ces auteurs n'expliquent pas les différences observées en termes d'étendue de la dégradation et ne donnent pas non plus de détails sur les mécanismes de corrosion impliqués selon les conditions d'essais. Pour finir, les auteurs, eux-mêmes, reconnaissent un manque de corrélation entre les essais de corrosion développés en laboratoire et la corrosion développée sur les avions en service nécessitant, de fait, des essais supplémentaires [PANT-00]. Ainsi, il sera retenu que les différents résultats obtenus dans la littérature semblent montrer qu'immersion continue et immersion / émergence alternées conduisent à des résultats différents en termes de dégradation des propriétés mécaniques de l'alliage 2024 mais que les explications avancées pour expliquer les données publiées ne sont que parcellaires.

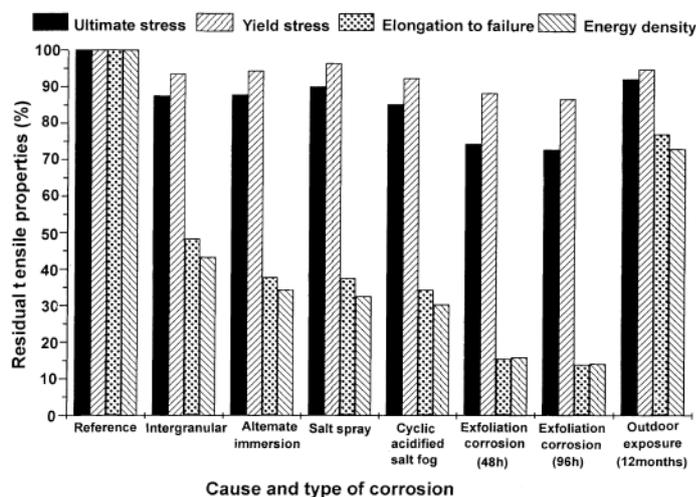


Figure I-16: Propriétés mécaniques résiduelles d'une tôle d'alliage 2024-T351 d'épaisseur 1,6 mm sollicitée dans le sens de laminage après différents tests de corrosion accélérée [PANT-00].

Il apparaît donc que, pour le projet « Diagnostat », qui a comme objectif premier de comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux en milieu aéronautique, les données issues de la littérature ne sauraient être suffisantes. Il paraît effectivement intéressant, dans un premier temps, d'étudier les processus de corrosion dans un même milieu et pour un temps d'immersion constant en faisant varier les conditions d'exposition et notamment en comparant immersion continue et immersion / émergence alternées.

De plus, le rôle de l'hydrogène a été évoqué, tant pour les mécanismes impliqués dans le développement de la corrosion sous contrainte, que pour l'existence d'un processus de dégradation volumique supplémentaire à celui de la corrosion. Cet endommagement supplémentaire ayant été observé lors des essais de corrosion avec immersion / émergence alternées (Chapitre III), il est apparu nécessaire d'étudier les données bibliographiques traitant de l'influence de l'hydrogène sur le comportement électrochimique et mécanique de l'alliage d'aluminium 2024-T351.

I-3. Impact de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024-T351

I-3-A. Généralités concernant l'hydrogène dans les métaux

La présence d'atomes d'hydrogène dans un réseau métallique peut induire une importante détérioration des propriétés mécaniques du matériau tant d'un point de vue des contraintes mécaniques que le matériau peut supporter, que sur le plan de la ductilité du matériau considéré. Il est généralement admis que l'hydrogène est, dans un premier temps, adsorbé à la surface du matériau avant de pénétrer dans le réseau cristallin puis de diffuser sous forme atomique. L'origine de la présence de ces atomes d'hydrogène peut être variée : ils peuvent provenir, entre autres, de l'atmosphère contenant de l'hydrogène ou des composés hydrogénés ou bien des processus de corrosion au cours desquels de l'hydrogène peut être produit lors de la réaction cathodique.

Une fois dans le réseau cristallin, les atomes d'hydrogène peuvent induire plusieurs types de dégradation :

- Précipitation sous forme d'hydrures,
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : des défauts macroscopiques ou microscopiques dans le matériau peuvent être des sites de piégeage et / ou de recombinaison. Ces recombinaisons conduisent à la formation de cloques, de boursoufflures locales...
- Une fragilisation par interactions avec les dislocations du réseau, réduisant la capacité du matériau à se déformer plastiquement.

Les études concernant l'impact de l'introduction d'hydrogène sur les alliages d'aluminium sont principalement axées sur les alliages à durcissement structural des séries 6xxx (Al-Mg-Si) et 7xxx (Al-Mg-Zn) dans lesquels les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène sont reconnus, et ceux de la série 2xxx pour lequel ce phénomène l'est un peu moins. D'autres études concernent aussi les alliages à durcissement par écrouissage de la série 5xxx (Al-Mg).

I-3-A-a Origines de l'hydrogène

Comme cela a été précisé précédemment, la fragilisation par l'hydrogène est l'un des mécanismes généralement proposés pour expliquer la corrosion sous contrainte de certains matériaux. Ce phénomène est particulièrement reconnu pour les alliages de la série 7xxx [GRUH-78, BURL-91].

Dans la littérature, la réaction cathodique de réduction de l'eau en hydrogène gazeux pendant les processus de corrosion est considérée comme la source de l'hydrogène atomique qui, lorsqu'il diffuse dans le matériau avant sa recombinaison en H₂, le fragilise. Une étude menée par Kim *et al.* a ainsi montré que la propagation de la corrosion sous contrainte est plus rapide si l'ajout d'un poison de recombinaison de l'hydrogène est introduit dans le milieu [KIM-88]. De plus, la recombinaison en H₂ est gouvernée entre autre par le pH local : un pH bas tend à la minimiser. Or, les zones où le pH est le plus acide se trouvent en fond de défauts ; l'hydrogène pénétrerait ainsi préférentiellement en amont du défaut de corrosion. En fond de fissure, le milieu se désaère, la réaction de réduction des protons suivie

par l'adsorption de l'hydrogène en surface du matériau devient alors la principale réaction qui contrebalance la réaction de dissolution comme le schématise la Figure I-17 [NAJJ-97]. Dans cette étude, effectuée sur une tôle en alliage d'aluminium 7050, les auteurs montrent que le principal rôle de la dissolution anodique lors de la corrosion sous contrainte est de produire des défauts critiques qui localisent non seulement la plasticité mais aussi la pénétration de l'hydrogène.

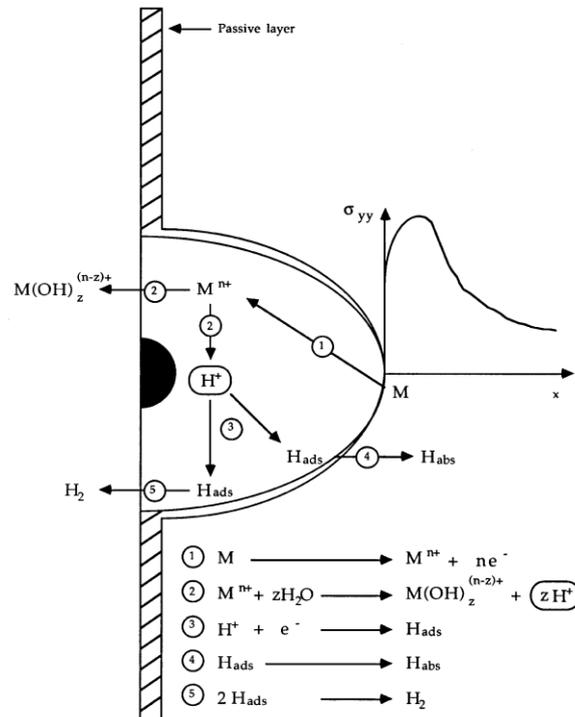


Figure I-17: Représentation schématique du mécanisme de fragilisation par l'hydrogène [NAJJ-97]

I-3-A-b Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène

De nombreuses études traitent des mécanismes supposés d'endommagement par l'hydrogène. Mise à part la formation d'hydrures, les mécanismes existant sont relativement controversés ; les trois principaux sont les suivants :

- Décohésion (Hydrogen Enhanced Decohesion : HEDE)
- Interaction hydrogène-déformation plastique (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity : HELP)
- Emission de dislocations (Adsorption Induced Dislocation Emission : AIDE)

Le modèle HEDE :

Ce mécanisme est basé sur les travaux de Troiano [TROI-60] puis sur son développement par Oriani et Josephic [ORIA-72, ORIA-74]. Cette théorie repose sur le fait que l'hydrogène cathodique introduit en fond de fissure lors des processus de corrosion s'accumule et réduit les forces de cohésion interatomique. Les modèles de décohésion reposent sur un principe de base : la rupture fragile intervient lorsque les contraintes locales dépassent les forces de liaisons interatomiques, ces dernières étant réduites par la présence d'hydrogène atomique dans le réseau cristallin. Les travaux de Pressouyre ont mis en évidence, outre les sites d'insertion de l'hydrogène dans le réseau cristallin, l'existence de sites de piègeage de l'hydrogène dans les

microstructures tels que les joints de grains ou les interfaces matrice – précipités [PRES-80]. Ces pièges, très attractifs pour l'hydrogène, permettent la diffusion de l'hydrogène dans le matériau et peuvent entraîner, localement, une forte augmentation de la concentration en hydrogène dissous. Au delà des pièges microstructuraux, il est reconnu que les zones de triaxialité de contrainte en tension, que sont par exemple les zones en amont de la pointe d'une fissure, sont l'un des principaux facteurs d'un enrichissement local en hydrogène.

Cependant, l'une des objections à cette théorie est qu'aucune expérimentation n'a encore pu prouver de façon directe que l'hydrogène dissous diminue les forces d'interactions atomiques ou altère les propriétés élastiques du matériau. La raison en est que la quantité d'hydrogène pouvant être introduite dans un matériau en vue d'évaluer une éventuelle dégradation mécanique volumique est plus faible de plusieurs ordres de grandeur à celle supposée être atteinte dans les zones de fissuration très contraintes.

Les deux autres modèles correspondent à des mécanismes traitant de l'influence de l'hydrogène sur la plasticité locale. Ils découlent des travaux de Beachem sur les aciers qui, le premier, a suggéré que l'hydrogène favorise la mobilité et/ou la génération des dislocations. La déformation est donc localisée suffisamment en amont du fond de fissure et se propage avec un état de contrainte plus faible que celui attendu sans hydrogène. La rupture qui en découle présente des caractéristiques macroscopiques fragiles. Au niveau local, cette rupture peut être une rupture intergranulaire, par clivage ou par coalescence de microcupules [BEAC-72]. Deux modèles ont été développés à partir de ces travaux : les mécanismes AIDE et HELP.

Le modèle AIDE :

Le modèle AIDE, basé sur les travaux de Lynch sur différents types d'alliages dont des alliages d'aluminium, suggère que l'adsorption en surface de l'hydrogène conduit à une diminution des contraintes nécessaires à la création de dislocations ce qui entraîne une localisation de la déformation plastique en fond de fissure. Dans les alliages d'aluminium, en présence d'hydrogène, les caractéristiques de la rupture sont identiques à forte vitesse de déformation, donc dans des conditions où l'hydrogène n'a pas le temps de diffuser, et à faible vitesse de déformation ce qui suggère un mécanisme basé sur l'adsorption d'hydrogène en tête de fissure. Cette approche présente l'avantage de prendre en compte les effets combinés de l'endommagement, par exemple la présence de fissures, et de la déformation plastique. Le principe est que l'absorption en pointe de fissure d'espèces considérées comme nocives comme l'hydrogène diminue la cohésion interatomique, facilitant ainsi l'émission de dislocations et favorisant la coalescence de microcavités entre la zone en amont de la fissure et la fissure elle-même selon le mécanisme de glissement alterné décrit sur la Figure I-18 [LYNC-88, LYNC-97].

Les travaux de Robertson vont aussi dans ce sens en observant l'effet de l'hydrogène sur la dynamique des dislocations dans un acier. L'auteur met en évidence que l'hydrogène peut augmenter la mobilité des dislocations, et diminuer l'énergie de faute d'empilement ce qui est en accord avec une augmentation locale de la plasticité [ROBE-99].

L'analyse de fractographies de matériaux chargés en hydrogène notamment des aciers tendrait à confirmer cette hypothèse par l'observation d'une rupture en facette selon le plan bissecteur des plans de glissement D1 et D2 ce qui est illustré

sur la Figure I-18, ainsi que de nombreuses microcavités dont la taille est bien plus faible que celles pouvant être développées du fait de la précipitation présente. Cependant, ce dernier point est controversé compte tenu de la difficulté d'observer des cupules d'une taille de l'ordre de $0,03 \mu\text{m}$ [GANG-03].

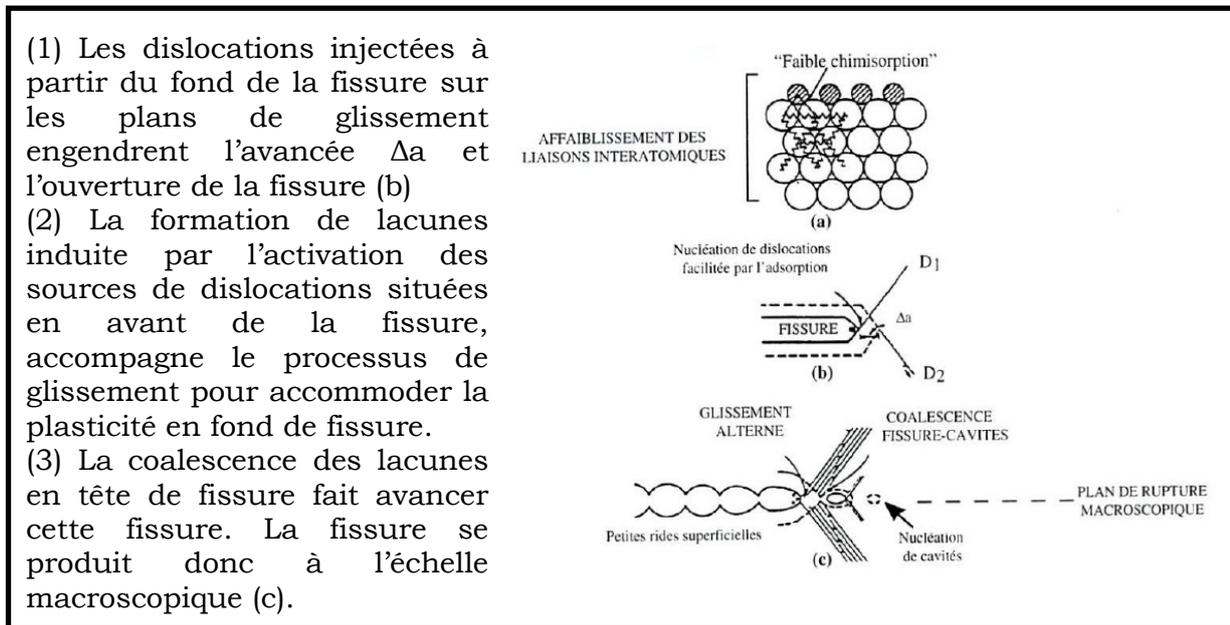


Figure I-18: Effets de l'absorption de l'hydrogène sur les mécanismes de plasticité et de rupture dans le modèle de Lynch [LYNC-97].

Le modèle HELP :

Dans ce modèle, et pour les alliages d'aluminium, Bond *et al.* proposent que l'hydrogène dissous améliore la mobilité des dislocations ce qui se traduit par une extrême localisation de la déformation plastique. Cela est suffisant pour induire une rupture précoce dont l'aspect macroscopique est fragile. Les études faites en microscopie électronique en transmission environnementale sur deux alliages de la série 7xxx (7075 et 7050) et de l'aluminium haute pureté montrent que l'hydrogène augmente fortement la mobilité des dislocations et diminue donc la contrainte d'écoulement du matériau considéré. Les surfaces de rupture sur les aluminiums haute pureté présentent alors une ductilité très localisée résultant de la concentration en hydrogène dans le champ de contrainte en fond de fissure [BOND-87, BOND-88].

Le modèle HELP diffère du modèle AIDE car la mobilité des dislocations est accrue du fait de l'accumulation d'hydrogène au niveau du cœur des dislocations. De cette accumulation résultent des énergies d'interaction plus faibles entre les dislocations mobiles et les obstacles à leurs mouvements [ROBE-01, FERR-98].

Cependant, les résultats présentés dans la littérature ne permettent pas de mettre clairement en évidence un effet adoucissant ou durcissant de l'hydrogène dans les matériaux massifs ; l'exemple en est des résultats totalement opposés sur les aciers inoxydables fournis par Birnbaum [BIRN-90] et Robertson [ROBE-01].

I-3-B.L'hydrogène dans les alliages d'aluminium

I-3-B-a Pièges et diffusion

La localisation de l'hydrogène dans l'aluminium ainsi que sa mobilité à travers le réseau de ce métal sont encore mal connues. La plupart des études existantes ont été menées sur de l'aluminium haute pureté. Les valeurs de coefficient de diffusion reportées dans la littérature pour un tel aluminium peuvent varier de $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante, et celles de l'enthalpie de diffusion de 36,6 à 139,5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [ICHI-88, ISHI-86]. Les travaux de Young et Scully [YOUN-98] ont permis, par des essais de désorption isotherme d'hydrogène, d'établir que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium haute pureté polycristallin suit une loi d'Arrhenius entre 30 °C et 600 °C telle que :

$$D = 1,75 \pm 0,15 \cdot 10^8 \exp(-16,2 \pm 1,5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT)$$

Les auteurs ont identifié trois sites de piégeage possibles pour l'atome d'hydrogène. Le Tableau I-6 présente ces trois sites et donne les énergies estimées de désorption et de liaison entre ces sites et l'hydrogène.

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

Tableau I-6: Sites de piégeage de l'hydrogène et énergies relatives de ces sites dans de l'aluminium haute pureté polycristallin [YOUN-98].

Une étude de Smith et Scully sur un alliage AL-Li-Cu-Zr confirme ces résultats par une estimation des énergies de liaison des sites interstitiels inférieures à 25,2 KJ/mol et celles des dislocations, des joints de grains et des précipités supérieures à 31,7 KJ/mol [SMIT-00].

Ces résultats tendent à mettre en évidence, vu l'énergie de liaison relativement faible des dislocations avec l'hydrogène, que celles-ci influencent peu la diffusivité de l'hydrogène dans le matériau, sauf si le matériau étudié, de par son histoire thermomécanique, est très riche en dislocations. En revanche, d'autres études relatent une forte liaison existant entre les atomes d'hydrogène et le cœur des dislocations mobiles ainsi qu'une augmentation de la mobilité des dislocations en présence d'hydrogène. Lorsque le matériau se déforme l'hydrogène, transporté par les dislocations, se concentre en pointe de fissure et peut mener à de la fragilisation locale [ITOH-96, LU-01].

D'autre part, lors d'essais de chargement en hydrogène par voie cathodique, Birnbaum a montré la relation entre l'adsorption et la diffusion de l'hydrogène dans le métal et la création à sa surface d'une lacune avec une enthalpie de liaison H-lacune de 46,1 kJ/mol [BIRN-97]. Les lacunes, de par des énergies de liaison avec l'hydrogène plus importantes, peuvent, elles, influencer la diffusion de l'hydrogène. Ceci pourrait expliquer la diversité des valeurs de coefficient de diffusion de l'hydrogène reportées dans la littérature : les valeurs données sont des valeurs de diffusion affectées par les lacunes [YOUN-98]. Cette explication est en accord avec une étude plus récente de Lu et Kaxiras qui mettent en évidence le fait qu'au niveau

énergétique, il est favorable qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène soient piégés au sein de la même lacune. Ainsi, jusqu'à douze atomes d'hydrogène pourraient être piégés au niveau d'une seule lacune comme le montre la Figure I-19. Les auteurs vont alors plus loin en affirmant que, lorsque de l'hydrogène est piégé dans des lacunes, les trois lacunes les plus proches, au lieu de se repousser vont s'agréger pour former une lacune triple dans le plan de glissement du réseau cristallin. La lacune triple peut alors jouer le rôle d'amorce pour des micro-cupules ou des fissures conférant un caractère localement ductile à la rupture ; ces observations sont en accord avec le modèle HELP [LU-05].

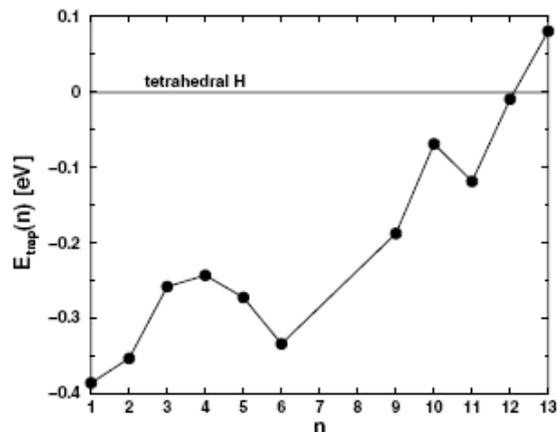


Figure I-19 : Energie de piégeage (en eV) par atome d'hydrogène en fonction du nombre d'atome total piégé dans une lacune. Le niveau zéro d'énergie correspond à l'énergie d'un atome de H dans un site interstitiel [LU-05].

Le dernier type de sites de piégeage identifié par Young et Scully correspond aux sites interstitiels du réseau cristallin sans préciser la nature de ces derniers. En effet, deux types de sites interstitiels peuvent être identifiés dans les réseaux cubiques à face centrées comme l'aluminium : les sites octaédriques et les sites tétraédriques représentés sur la Figure I-20. Les sites octaédriques (en rose) correspondent à l'espace entre 6 atomes formant un octaèdre. Ils sont plus « spacieux » que les sites tétraédriques, en bleu, formés par l'espace entre 4 atomes formant un tétraèdre. Lors de la diffusion, l'hydrogène passe alternativement d'un site tétraédrique à un site octaédrique.

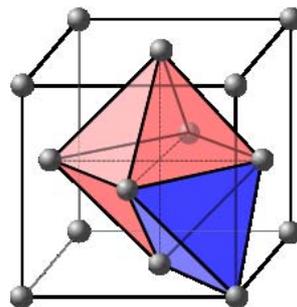


Figure I-20: Sites interstitiels dans un réseau cubique à face centrée : en rose site octaédrique et en bleu site tétraédrique.

Les travaux de Wolverton *et al.* tendent à mettre en évidence l'influence de la relaxation atomique et des effets vibrationnels anharmoniques sur la préférence de l'hydrogène à se situer dans l'un ou l'autre de ces sites [WOLV-04]. Ainsi, dans des conditions statiques non relaxées, le site octaédrique (O_h) est plus favorable

énergétiquement ; cependant, la relaxation est plus importante dans les sites tétraédriques (T_d) que dans les octaédriques au point de compenser la différence énergétique mesurée dans un système non relaxé. Néanmoins, les auteurs mentionnent aussi que la fréquence vibrationnelle de H dans les sites T_d est plus grande que dans les sites O_h , ceci ayant pour conséquence une énergie de point zéro, c'est à dire une énergie résiduelle du système au zéro absolu, plus importante dans le site T_d . Ainsi, en prenant toutes ces contributions en compte, il semblerait que le site T_d soit légèrement favorisé. Ces calculs sont résumés sur la Figure I-21 et sont en adéquation avec des observations expérimentales [BUGE-76]. De plus, les travaux de Wolverton *et al.* confirment aussi l'hypothèse de Young et Scully sur l'influence des lacunes sur les coefficients de diffusion de H dans l'aluminium. En effet, les auteurs ont étudié, au niveau thermodynamique, dans un matériau idéal, les différences énergétiques des sites T_d et O_h en présence et en l'absence de lacune. Sans lacune, la barrière d'énergie à franchir pour un atome d'hydrogène séparant un site T_d et un site O_h est de 0,18 eV. En revanche, lorsqu'une lacune est présente, le passage du site T_d au site O_h implique la rupture de la liaison H-lacune dont l'énergie est estimée à 0,33 eV ce qui correspond à une barrière de diffusion plus importante.

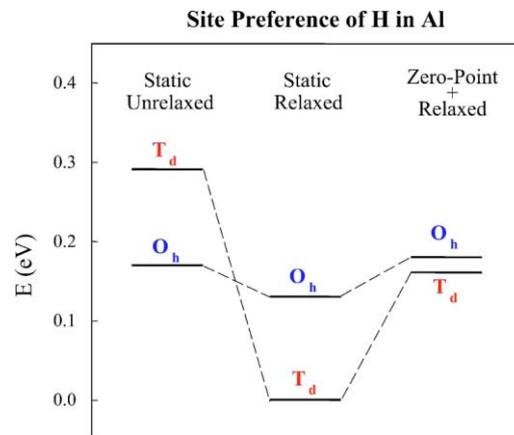


Figure I-21: Contributions physiques des sites T_d / O_h pour l'insertion de H dans l'aluminium dans des conditions non relaxées, relaxées et relaxées au point zéro [WOLV-04].

Les études réalisées sur des alliages d'aluminium peu alliés montrent aussi de grandes disparités de valeurs de coefficient de diffusion de l'hydrogène entre 10^{-11} et 10^{-15} m^2/s [ISHI-86, SCHL-93]. En dehors de ces disparités, il est important de noter que, quels que soient les coefficients considérés, ces derniers sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeurs à ceux reportés pour de l'aluminium pur.

Cependant, la plupart de ces études concernent soit des calculs thermodynamiques, soit des matériaux chargés en hydrogène par voie cathodique. Il paraît donc nécessaire, pour notre étude, de relier les processus de corrosion et l'introduction effective d'hydrogène dans le matériau. Ainsi, Haidemenopoulos *et al.* ont étudié l'absorption d'hydrogène lors de deux types d'essais de corrosion sur l'alliage 2024-T351 anodisé et colmaté ; il s'agissait d'essais d'immersion continue en milieu EXCO et d'essais immersion / émergence alternées en milieu NaCl 3,5 %mass. [HAID-98]. Les essais immersion / émergence alternées consistaient en des cycles d'une heure (10 minutes en milieu corrosif suivies de 50 minutes à l'air) répétés pendant 15 à 90 jours. Les essais en milieu EXCO montrent, dans un

premier temps, une augmentation de la densité de piqûres puis le développement de corrosion exfoliante. Le suivi par chromatographie en phase gazeuse de la concentration d'hydrogène désorbé après différents temps d'immersion en milieu EXCO montre une très forte augmentation de la teneur en hydrogène directement liée au développement de la corrosion exfoliante. En effet, l'attaque intergranulaire fournit une grande surface de réaction pouvant conduire à la production d'hydrogène ainsi qu'un chemin préférentiel de pénétration au cœur du matériau. Lors d'essais de désorption à 100 °C immédiatement après les essais de corrosion, la concentration en hydrogène désorbé évolue selon une loi asymptotique comme le montre la Figure I-22. Cette évolution est caractéristique d'un processus de diffusion de l'hydrogène de l'intérieur de l'échantillon vers sa surface prouvant ainsi l'introduction d'hydrogène dans le matériau lors des processus de corrosion.

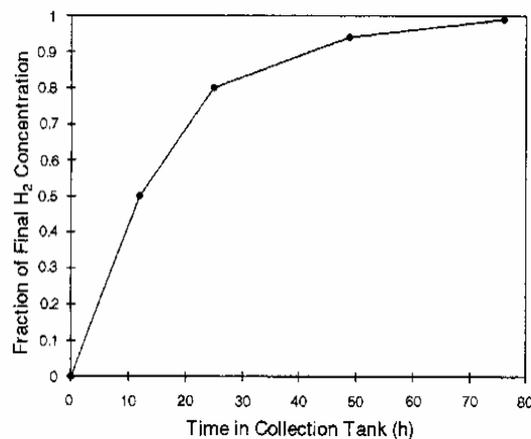


Figure I-22: Evolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de désorption pour un échantillon de 2024-T351 préalablement immergé 48h en milieu EXCO [HAID-98].

Concernant les essais immersion / émergence alternées, aucune modification de la teneur en hydrogène n'est observée. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que l'introduction d'hydrogène au cœur du matériau implique deux étapes successives : la première étant la génération de l'hydrogène par les processus de corrosion et la seconde la diffusion de l'hydrogène. Dans le cas d'essais d'immersion / émergence alternées, le temps d'immersion serait trop court pour permettre la diffusion dans le matériau, l'hydrogène « s'échapperait » alors dans l'air ambiant lors de la phase sèche [HAID-98].

L'introduction d'hydrogène lors d'essais de corrosion étant considérée comme possible, il paraît alors nécessaire de s'intéresser au comportement de l'hydrogène au sein du matériau. Kamousti *et al.* ont estimé un coefficient de diffusion effectif dans l'alliage 2024-T351 d'environ 10^{-13} m²/s. Cette valeur a été obtenue par dosage d'hydrogène par désorption thermique d'échantillons pré-corrodés pendant 24 h en milieu EXCO en fonction de l'épaisseur de matière enlevée [KAMO-06]. Les alliages d'aluminium sont des alliages complexes dont la microstructure implique la présence de nombreux précipités qui pourraient être à l'origine de valeur plus faible du coefficient de diffusion. Par le tracé de courbes de désorption d'hydrogène d'échantillons pré-corrodés, il est possible d'identifier quatre principaux types de pièges dans l'alliage 2024-T351, les lacunes et les dislocations étant considérées comme des pièges mineurs [CHAR-99, KAMO-06].

Les quatre sites de piégeage sont nommés de T1 à T4 en fonction de la température d'activation du piège. Le site T1 est caractérisé par la température

d'activation la plus faible autour de 100 °C sans être clairement défini. Les sites T2, T3 et T4 sont caractérisés par des températures d'activation plus élevées : 200 °C, 410 °C et 495 °C respectivement. Lors d'essais de désorption à ces quatre températures, la quantité d'hydrogène désorbé est proportionnelle au temps d'exposition au milieu EXCO pour le site T1 mais atteint des valeurs de saturation au bout de 60 heures d'exposition pour les sites T2 et T3 et de 35 heures d'exposition pour le site T4 [CHAR-99]. Cette saturation indique que le nombre de sites de piégeage est limité et leurs températures caractéristiques permet de classer ces pièges comme irréversibles [PRES-80]. Les auteurs ont alors associé chaque température à un type de piège microstructural dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau I-7. Cependant, la nature du site T3 pourrait être remise en cause. En effet, la création d'hydrures de Mg nécessiterait une concentration en H importante localement au niveau d'atomes de Mg qui, dans l'alliage 2024, se trouvent souvent déjà sous forme de précipités stables.

<i>Dénomination</i>	<i>Site de piégeage</i>	<i>Nature du site</i>	<i>Température d'activation (°C)</i>
T1	Sites interstitiels	Réversible	
T2	Interfaces semi-cohérente entre Mg ₂ Si/ Matrice et incohérente entre Dispersoïdes / Matrice	Irréversible	200
T3	Formation d'hydrures de Mg	Irréversible	410
T4	Interface entre Al ₂ Cu / Matrice et AlCuMg / Matrice	Irréversible	495

Tableau I-7: Récapitulatifs des types de pièges à hydrogène identifiés dans l'alliage 2024-T351 et de leurs caractéristiques [CHAR-99, KAMO-06].

D'autre part, dans une étude sur le comportement mécanique de l'alliage 5083 (alliage Al-Mg avec 3,5 %masse de Mg) chargé en hydrogène par voie cathodique pendant 30 h avec des courants de 30 mA/cm², les mesures de diffraction des rayons X ont permis l'identification d'hydrures d'aluminium AlH₃ et non de magnésium [PANA-07]. Des résultats similaires ont été obtenus sur des alliages de la série 6xxx [ELAM-07a]. La teneur en magnésium de l'alliage 2024 étant plus faible, il paraît donc difficile de former des hydrures de magnésium qui ne se forment pas dans les alliages de la série 5xxx.

I-3-B-b Manifestation et paramètres influençant la FPH

Les études sur la fragilisation par l'hydrogène d'alliages d'aluminium concernent principalement les alliages de la série 7xxx ou 5xxx. Plusieurs paramètres influençant la fragilisation par l'hydrogène ont été identifiés. On relève notamment la vitesse de sollicitation, la température, et la microstructure du matériau considéré.

Ainsi, lors d'essais de traction à différentes vitesses de déformation (4 ordres de grandeurs entre la vitesse la plus faible et la plus élevée) sur des éprouvettes en alliage d'aluminium 7075-T73 préalablement chargées en hydrogène par voie cathodique, l'effet fragilisant serait maximal pour des vitesses de déformation dites

« intermédiaires » égales à 10^{-2} s^{-1} [TAHE-79]. L'effet de la microstructure étudié par le biais d'un état thermique différent est aussi mis en évidence par les auteurs qui relèvent des vitesses de déformation critiques différentes pour des états microstructuraux différents. Ainsi, un alliage 7075 dans un état sous revenu tend à présenter une sensibilité maximale à l'hydrogène pour des vitesses de déformation beaucoup plus faibles, 5.10^{-4} s^{-1} , qu'un alliage à l'état sur revenu. De plus, des essais complémentaires ont été réalisés pour étudier l'influence de la température de sollicitation ; les résultats obtenus ont montré qu'en dessous de -100 °C environ, l'effet fragilisant de l'hydrogène n'est plus mesurable [ALBR-79]. Cet effet est vérifié pour plusieurs états thermiques bien qu'il soit plus marqué pour un alliage sous revenu comme le montre la Figure I-23. Les auteurs montrent aussi une diminution de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène avec le vieillissement thermique ce qui se traduit par une perte de ductilité moins importante. Ainsi, l'une des manifestations de la fragilisation par l'hydrogène dans les alliages d'aluminium est une perte de ductilité accompagnée par une diminution de la contrainte maximale et de l'allongement à rupture [ALBR-79, KANN-06, ELAM-07a, TAKA-08]. Selon Albrecht *et al.*, la perte de ductilité induite par l'hydrogène est fortement influencée par la microstructure. En effet, dans un état sous revenu, les zones GP peuvent être cisailées par les dislocations induisant un adoucissement local dans les plans de glissement et donc une concentration en dislocations accrue. En revanche, dans l'état sur revenu T73, les précipités semi-cohérents induisent un passage des dislocations par contournement et ne favorisent aucun type de glissement des dislocations. Ceci résulte en une répartition plus diffuse des dislocations dans la zone déformée et par conséquent limite la localisation de l'hydrogène et son effet fragilisant [ALBR-79, YOUN-02].

Ainsi dans les alliages d'aluminium, les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène sont étroitement liés à la présence de dislocations mobiles et leurs interactions avec la microstructure : plus les dislocations mobiles vont se localiser, plus la sensibilité à l'hydrogène transporté par ces dislocations va être marquée.

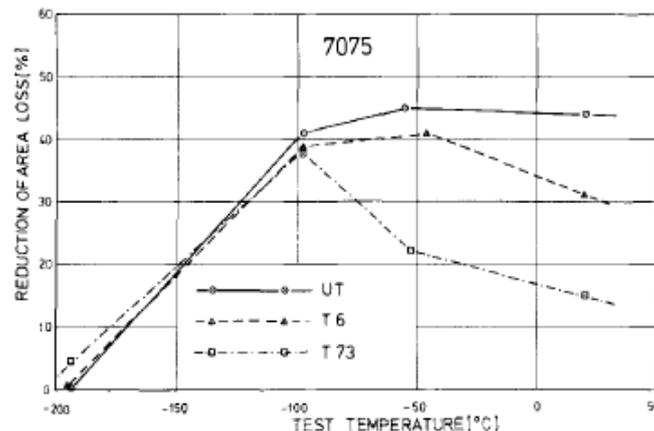


Figure I-23: Evolution de la perte de réduction d'aire (RA) calculée telle que $RA_{\text{loss}} = (RA - RA_H) / RA$ sur des faciès de rupture en fonction de la température de sollicitation pour trois états thermiques différents. UT : Etat sous revenu [ALBR-79].

Les faciès de rupture qui en résultent présentent des zones de rupture intergranulaire avec une très grande densité de microcupules de taille micrométrique du fait de l'accumulation locale en hydrogène. Ces faciès particuliers sont illustrés en Figure I-24 [TAKA-08].

Cependant, l'influence de la microstructure sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène ne semble pas être liée uniquement à une modification des modes

de déformation mais aussi à la répartition des éléments d'alliage comme le montrent Song *et al.* [SONG-02]. Ces derniers mentionnent notamment que, lors de traitement de vieillissement, la solution solide au niveau des joints de grains s'appauvrit en Mg car il précipite dans les joints de grains. Ils expliquent ainsi que l'affinité H-Mg est plus importante que l'affinité H-Al du fait d'une différence d'électronégativité plus grande, et par conséquent que la migration de Mg implique une migration des atomes d'hydrogène. La forte ségrégation de ces deux éléments contribuerait à une fragilisation du joint de grains et donc favoriserait une rupture intergranulaire prématurée.

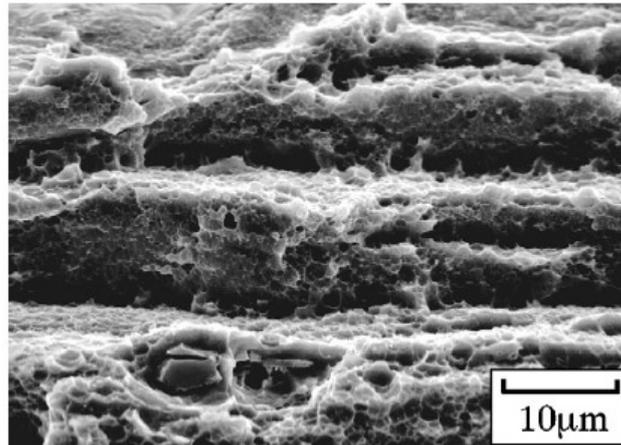


Figure I-24: Fractographie MEB de la rupture d'un alliage d'aluminium 7075 chargé en hydrogène pendant 96 h à 1000 A/m² [TAKA-08].

Outre les propriétés mécaniques, l'hydrogène semble aussi influencer les propriétés physico-chimiques du matériau. Ainsi un enrichissement en hydrogène tend à réduire la résistance à la corrosion par une diminution des potentiels de rupture relevés sur les courbes de polarisation potentiocinétique comme illustré sur la Figure I-25. De plus, cette modification de comportement électrochimique s'accompagne d'une modification de la morphologie de la corrosion développée lors de mesures de potentiel d'abandon : une augmentation de la taille des piqûres avec le temps de chargement en hydrogène est observée [ELAM-07b].

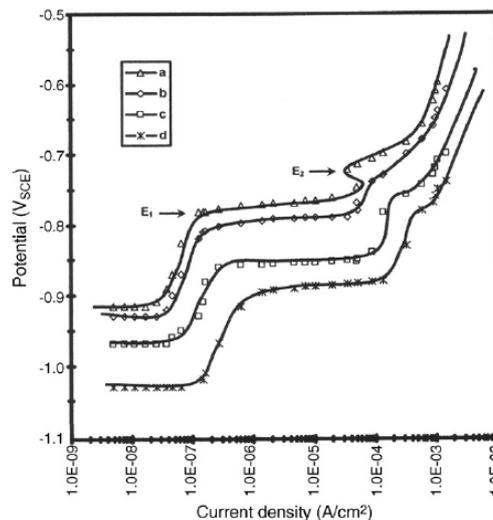


Figure I-25: Courbes de polarisation potentiocinétique d'un alliage 7075-T6 dans une solution de NaCl 0,5 M et pH = 3,56 avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s en fonction du temps de chargement en hydrogène. (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12h, (d) 24h [ELAM-07b].

Les travaux récents de Barnoush et Vehoff semblent offrir une description plus locale des effets de l'hydrogène. En effet, ces auteurs ont d'abord réalisé des études préliminaires de nano-indentation sur du nickel pur décrites ici puisqu'elles sont ensuite complétées par des essais sur de l'aluminium. Les résultats obtenus tendent à montrer qu'en présence d'hydrogène, le phénomène de « pop-in », associé à la propagation instable et limitée d'une fissure, se produit pour des charges appliquées plus faibles pour un échantillon chargé en hydrogène que pour des échantillons non chargés [BARN-06, BARN-08a]. La Figure I-26(a) montre, par exemple, que les courbes charge / profondeur indentée obtenues sur un échantillon sous polarisation cathodique (-1 V/Ag), donc lors de l'introduction d'hydrogène, et sur un échantillon sous polarisation anodique (-0,5 V/Ag), sans hydrogène, présentent des caractéristiques très différentes. En effet, la valeur de la charge pour laquelle apparaît le pop-in est trois fois plus faible dans le cas de l'échantillon chargé en hydrogène. La reproductibilité de ces résultats est présentée sur la Figure I-26(b) pour laquelle le niveau de pop-in est reporté pour plusieurs expérimentations. Ces études tendent ainsi à prouver que l'hydrogène diminue la contrainte nécessaire à l'apparition de la plasticité par réduction des énergies de cohésion du réseau comme le suppose le modèle HEDE [BARN-10].

Dans une étude similaire effectuée sur de l'aluminium ultra pur, les auteurs montrent les mêmes changements de valeurs de charges d'apparition du pop-in. Cependant, ils en concluent que ces changements sont induits par la présence d'hydrogène, d'une part par réduction des énergies cohésives, ce qui est cohérent avec le modèle HEDE, et d'autre part par ségrégation de l'hydrogène sur les dislocations. Ils montrent, en effet, que l'hydrogène réduit l'énergie d'activation pour la nucléation de dislocations, ce qui est représentatif du modèle HELP [BARN-08b]. Il semblerait ainsi que les phénomènes associés aux deux modèles différents HEDE et HELP coexistent dans le phénomène de fragilisation par l'hydrogène dans les alliages d'aluminium.

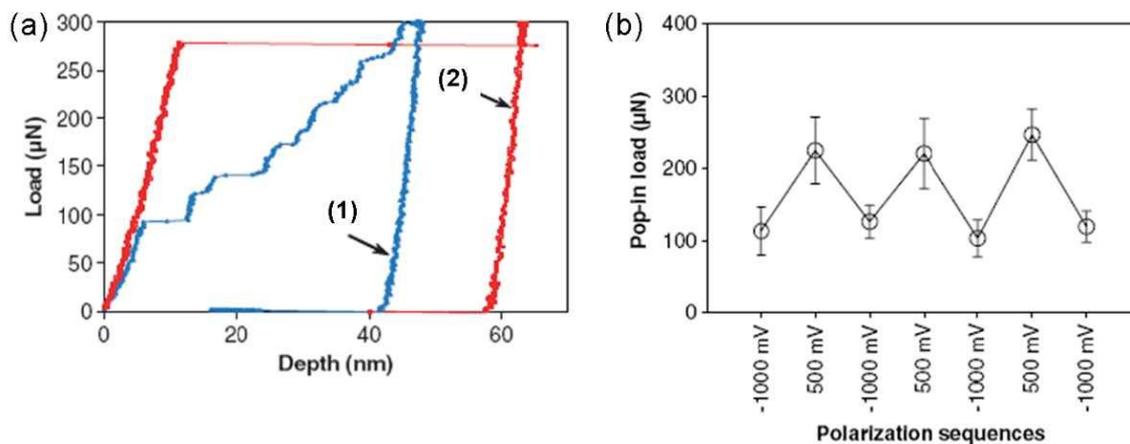


Figure I-26: (a) Courbes charge / profondeur indentée typiques obtenues (1) sous polarisation cathodique de -1 V et (2) sous polarisation anodique de +0,5 V. (b) Variation des valeurs de charge pour lesquelles apparaît un pop-in sous différentes conditions de polarisation [BARN-06].

L'identification de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés des alliages de la série 2xxx a été initiée par Hardwick *et al.* sur la base, d'une part, que la fragilisation par l'hydrogène des alliages de série 7xxx était démontrée, et, d'autre part, que les alliages de ces deux séries présentent les mêmes processus de durcissement [HARD-82]. Des essais de chargement cathodique (10 h à -1500 mV/ECS dans une solution de HCl à pH = 1) ont été menés sur l'alliage 2124

(nuance comparable à l'alliage 2024 avec de plus faibles teneurs en Fe et Si) sans contrainte. Les résultats obtenus ne montrant aucune perte de ductilité du matériau chargé après traction à 2.10^{-2} s^{-1} , des essais complémentaires ont été réalisés en faisant subir au matériau simultanément un chargement en hydrogène pendant 2 à 3 h et une déformation très lente (10^{-6} s^{-1}). Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau I-8 et montrent que l'alliage d'aluminium 2124, et par conséquent très certainement l'alliage 2024, est sensible à la fragilisation par l'hydrogène. Toutefois, il nécessite des conditions de chargement plus sévères que celles mises en place pour des alliages de la série 7xxx [HARD-82]. L'étude des faciès de rupture des éprouvettes ainsi rompues tend à mettre en évidence les mêmes mécanismes de fragilisation basés sur la microstructure et le glissement planaire que ceux évoqués précédemment.

Les connaissances actuelles relatives aux effets de l'hydrogène sur l'alliage d'aluminium 2024 concernent essentiellement les propriétés mécaniques de ce matériau. Des essais de traction effectués sur des éprouvettes pré-corrodées lors d'essais d'immersion en solution EXCO pour des durées allant de 20 minutes à 96 heures montrent une chute drastique des propriétés mécaniques y compris pour des temps d'exposition courts (Figure I-13, page 40). Les propriétés affectées sont : la contrainte maximale, la limite d'élasticité, l'allongement à rupture ainsi que la ductilité [PETR-05, KAMO-06, ALEX-08]. Comme cela a été évoqué dans la partie I-2-B-c, la diminution de la contrainte maximale et de la limite d'élasticité est progressive tandis que l'allongement à rupture et la ductilité diminuent de façon exponentielle.

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

Tableau I-8: Résultats d'essais de traction (10^{-6} s^{-1}) sur éprouvettes en AA 2124 chargées en hydrogène en fonction de leur traitement thermique [HARD-82].

Petroyannis *et al.* ont montré que la diminution de la ductilité et de l'allongement à rupture après seulement 2 h d'exposition, sans perte significative de contrainte à rupture ou de limite d'élasticité, ne pouvait être mise en relation avec la corrosion développée. Etant donné que la présence d'hydrogène après un tel essai d'immersion a été démontrée par Charitidou *et al.* [CHAR-99], comme cela est illustré sur la Figure I-27, les auteurs suggèrent que la baisse de ductilité est contrôlée par de la fragilisation par l'hydrogène induite par les processus de corrosion [PETR-05]. Cette hypothèse peut être appuyée par le fait que l'endommagement des propriétés mécaniques est d'autant plus visible que les éprouvettes testées sont fines, ce qui est en accord avec un phénomène d'endommagement volumique [KAMO-06].

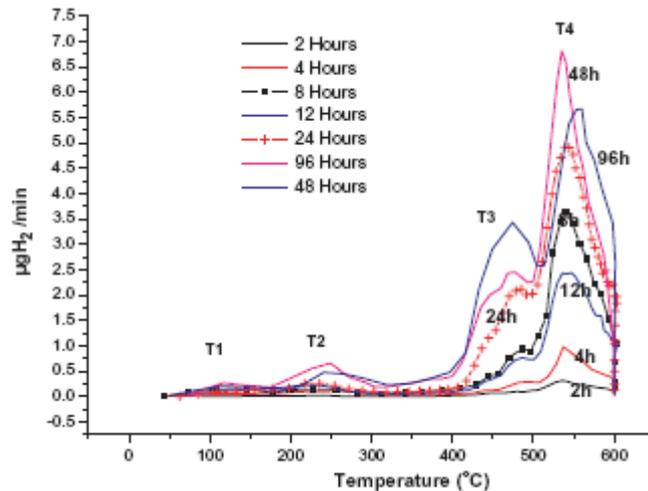


Figure I-27: Courbes de désorption d'hydrogène d'échantillons pré-corrodés pour différentes durées d'exposition en milieu EXCO [CHAR-99].

De plus, la forte quantité d'hydrogène piégé dans le site T4 (proportionnelle à l'aire du pic) permet aux auteurs de faire un parallèle entre perte de ductilité et quantité d'hydrogène piégé dans les sites de type T4. Cette relation est appuyée par le fait qu'au bout de 50 h d'immersion, non seulement la ductilité mais aussi la quantité d'hydrogène contenue dans les sites T4 atteignent des valeurs de saturation avec respectivement une chute de ductilité autour de 90 % et des teneurs en hydrogène en site T4 de 1200 ppm (mass.) [PETR-05].

Cette hypothèse a été confirmée par la comparaison de résultats d'essais de traction obtenus sur des éprouvettes corrodées, des éprouvettes corrodées dont la couche de corrosion a été supprimée et / ou traitées thermiquement à différentes températures. Les températures choisies pour les traitements thermiques correspondent aux températures d'activation des différents sites de piégeages identifiés. Les résultats de tels essais sont présentés sur la Figure I-28.

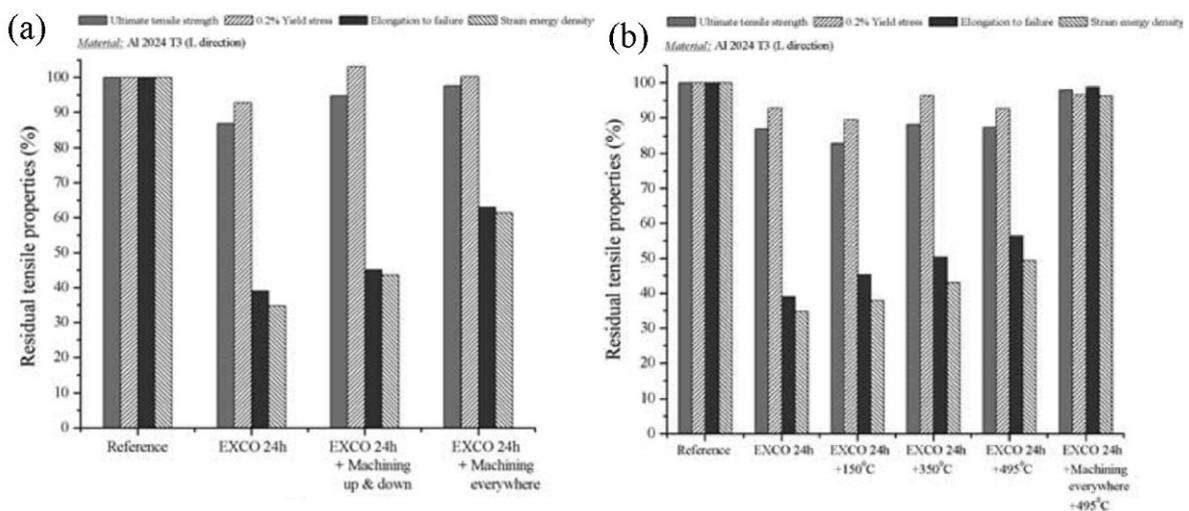


Figure I-28: Propriétés mécaniques d'éprouvettes en alliage 2024-T351 corrodées pendant 24 h en milieu EXCO, sollicitées dans le sens L (a) avec suppression d'épaisseurs corrodées et (b) après traitements thermiques à différentes températures [PETR-05].

Ces résultats tendent à montrer une restauration partielle des propriétés mécaniques après suppression de la couche corrodée (Figure I-28(a)) car seules la contrainte maximale et la limite d'élasticité présentent des valeurs équivalentes à celles mesurées sur un matériau non corrodé [PETR-05, AUGU-07]. En revanche, la ductilité et l'allongement à rupture ne sont restaurés que partiellement ; la restauration totale de toutes les propriétés nécessite à la fois la suppression de la couche corrodée et un traitement thermique à 495°C (Figure I-28(b)). Pour Petroyannis *et al.*, ces résultats mettent en évidence un endommagement volumique par hydrogène ; la contribution des différents mécanismes d'endommagement induits par la corrosion est explicitée sur la Figure I-29.

Il paraît intéressant de noter que des traitements thermiques à des températures plus basses que 495°C ne sont pas suffisants mais induisent une restauration graduelle de la ductilité et de l'allongement à rupture (Figure I-28(b)). Ceci tend à montrer qu'au bout de 24 h en milieu EXCO, la perte de ductilité n'est pas uniquement due au piégeage de l'hydrogène dans les sites T4 mais aussi au piégeage dans les autres sites.

Enfin, en l'absence de données sur les temps de traitement thermique utilisés, il convient de s'interroger sur les modifications microstructurales induites par ces derniers. En effet, la température de 495 °C correspond à la température de mise en solution de l'alliage ; des modifications de la microstructure sont par conséquent plus que probables. Le piège T4 correspondant à l'interface phase S/Matrice, il est possible que seule la destruction de cette interface permette de libérer l'hydrogène piégé dans ces sites.

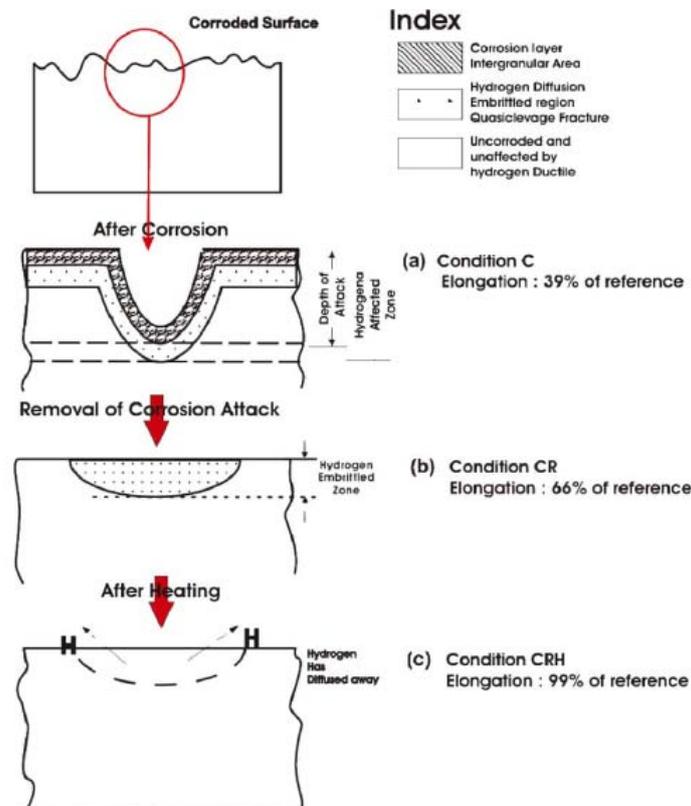


Figure I-29 : Schématisation des mécanismes d'endommagement par l'hydrogène induit par la corrosion. C : échantillon corrodé, CR : échantillon corrodé dont la zone corrodée a été supprimée et CRH : échantillon CR après un traitement thermique à 495 °C [KAMO-06].

I-4. Conclusions

La littérature foisonne de travaux sur les alliages Al-Cu-Mg tant du point de vue de leurs microstructures, de leurs propriétés mécaniques que de leur tenue à la corrosion. Pour ce qui concerne la corrosion, les mécanismes et paramètres de première importance sont identifiés et largement décrits. Cependant, relativement peu de données existent quant à une description précise de la morphologie de la corrosion développée. De plus, les conditions d'exposition au milieu agressif pour des pièces de structure aéronautique ayant été décrites dans la partie introductive, aucune donnée dans la littérature ne saurait expliquer précisément les mécanismes de corrosion et de dégradation dans ce domaine d'application.

La comparaison d'immersions continues et d'essais immersion / émergence alternées nécessite donc une étude particulière. De plus, ces conditions d'exposition impliquent, pour certaines pièces de structures avions, des passages à des températures très basses. Or, la littérature n'aborde ce sujet ni du point de vue des processus de corrosion, ni sur le plan de l'impact que ce passage au froid pourrait avoir du point de vue mécanique.

Cette revue bibliographique concernant la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 montre donc que, pour répondre à la problématique développée dans le projet « Diagnostat », la littérature à elle seule ne peut permettre d'apporter les réponses nécessaires. C'est sur la base de ce constat qu'a été établie la démarche scientifique de l'étude présentée dans ce manuscrit, consacrée dans un premier temps à l'influence des conditions d'exposition au milieu corrosif sur la morphologie de la corrosion développée.

De plus, le phénomène de fragilisation par l'hydrogène est évoqué dans la littérature notamment par son influence sur les propriétés mécaniques globales des matériaux. Cependant, il semblerait qu'il existe un manque de connaissance pour ce qui concerne l'influence de l'hydrogène sur les propriétés locales de l'alliage 2024 qu'elles soient mécaniques ou physico-chimiques. C'est la raison pour laquelle un chapitre est consacré à la sensibilité à la FPH de l'alliage 2024.

Enfin, l'évolution des propriétés et de la sensibilité à la corrosion de l'AA 2024-T351 en fonction de son vieillissement thermique sont relativement bien comprises ; cependant, les méthodes d'étude de l'endommagement induit sont le plus souvent destructives (observations en microscopie, essais mécaniques...) et l'objectif du projet « Diagnostat » est de mettre en place une méthode non destructive pour estimer cet endommagement. Le dernier chapitre s'attache donc à répondre à cette problématique.

II. Méthodes expérimentales et Matériau d'étude	
<i>II-1. Méthodes expérimentales</i>	60
II-1-A. Description des essais de corrosion et des méthodes et techniques de caractérisation de la corrosion intergranulaire	60
II-1-A-a Description des essais de corrosion	60
II-1-A-b Observation et caractérisation morphologique des défauts de corrosion intergranulaire en microscopie optique.....	64
II-1-A-c Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire en microscopie électronique à balayage	64
II-1-A-d Caractérisation électrochimique du matériau sain et corrodé	65
II-1-A-e Caractérisation des propriétés mécaniques résiduelles en traction.....	66
II-1-B. Méthodes de chargement et de détection de l'hydrogène dans l'alliage 2024 T351.....	67
II-1-B-a Méthode de chargement en hydrogène par bains de sels fondus.	67
II-1-B-b Dosage de la quantité d'hydrogène contenue dans le matériau ..	69
II-1-B-c Détection de la présence d'hydrogène par nanodureté	69
II-1-B-d Méthode de détection de l'hydrogène par SIMS	71
II-1-B-e Microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin	72
II-1-C. Méthodes d'analyses des structures utilisées en aéronautique	76
II-1-C-a Mesures de conductivité	76
II-1-C-b Mesures de dureté	77
<i>II-2. Matériau d'étude, l'alliage d'aluminium 2024-T351.</i>	78
II-2-A. Etat métallurgique.....	78
II-2-A-a Caractérisation de la forme et de la taille des grains	78
II-2-A-b Caractérisation de la précipitation intragranulaire.....	79
II-2-A-c Caractérisation de la précipitation intergranulaire.....	82
II-2-B. Propriétés Mécaniques.....	83
II-2-C. Propriétés physico-chimiques	84

II-1. Méthodes expérimentales

La problématique à l'origine de ce travail et la recherche bibliographique présentée dans le chapitre I ont permis de mettre en évidence un besoin de compréhension avéré de l'influence des conditions d'exposition à un milieu corrosif sur le développement de la corrosion intergranulaire dans les alliages aéronautiques tels que l'alliage d'aluminium 2024 ; la prise en compte de phases d'immersion et d'émersion alternées est nécessaire pour décrire au mieux les conditions réelles d'exposition des matériaux en service. Le premier objectif a, par conséquent, été d'estimer l'étendue de l'endommagement par corrosion dans de telles conditions et d'évaluer l'abattement des propriétés mécaniques qui en résulte. Une attention particulière a été portée sur le choix et la mise en œuvre des moyens de caractérisation afin de comprendre les mécanismes qui régissent l'initiation et la propagation de la corrosion intergranulaire lors d'expositions non continues à un milieu agressif. Les paragraphes suivants décrivent les essais de corrosion mis en place et répertorient les différentes techniques utilisées lors de cette étude pour caractériser la morphologie et la cinétique de propagation de la corrosion intergranulaire et ses conséquences sur les propriétés mécaniques résiduelles du matériau.

II-1-A. Description des essais de corrosion et des méthodes et techniques de caractérisation de la corrosion intergranulaire

II-1-A-a Description des essais de corrosion

Dans le cadre de ces travaux de thèse, des essais de corrosion avec immersion / émersion alternées ont été mis en place. Un seul milieu corrosif a été étudié ; il s'agit d'une solution de chlorures de sodium (NaCl) aérée de concentration 1 M. Ce milieu a été choisi d'une part, afin de pouvoir comparer les résultats d'essais de corrosion avec immersion / émersion alternées à d'autres types d'essais de corrosion présentés dans la littérature et pour lesquels l'électrolyte est une solution de NaCl 1M, et d'autre part, car les ions Cl⁻ sont parmi les plus agressifs auxquels un avion peut être exposé. Les solutions utilisées sont préparées à partir de chlorures de sodium solide Rectapur (VWR) dilués dans de l'eau distillée.

Les essais de corrosion ont été effectués sur deux géométries d'échantillons : des cubes et des éprouvettes de traction. Ces dernières ont été utilisées afin de pouvoir évaluer les propriétés mécaniques résiduelles du matériau après essais de corrosion. Elles ont permis d'estimer l'endommagement global du matériau alors que l'étude des cubes a eu pour objectif d'étudier plus localement les défauts de corrosion développés. Tous les échantillons testés ont été prélevés au cœur d'une tôle d'alliage 2024 d'épaisseur 50 mm afin d'éviter toute influence d'une éventuelle modification de comportement en corrosion due à des effets de peau. Par mesure de concision, dans tout le manuscrit, les directions principales de la tôle seront notées comme suit : L pour la direction de laminage, TL pour la direction travers long et TC pour la direction travers court comme cela est illustré sur la Figure II-1.

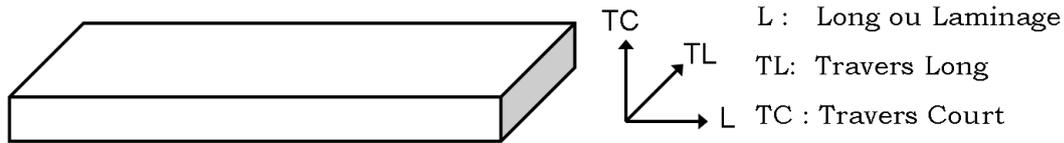


Figure II-1 : Schéma de la tôle étudiée et dénomination de ses différentes directions caractéristiques.

Les éprouvettes de traction (Figure II-2(a)) ont été usinées de façon à ce que les plans TL-TC soient exposés au milieu agressif. La section portante mécaniquement correspond au plan L-TL. Sauf mention contraire, un seul sens de propagation de la corrosion a été étudié à savoir le sens L. Ce choix s'appuie sur les résultats de Zhang et Frankel qui ont montré que la propagation des défauts de corrosion intergranulaire dans la direction L est la plus rapide. Le sens de prélèvement a donc été choisi de manière à utiliser cette caractéristique afin de mettre en exergue l'impact de la corrosion sur les propriétés mécaniques mais aussi de pouvoir mieux comparer différents types d'essais de corrosion entre-eux [ZHAN-00]. De plus, les éprouvettes ont été dimensionnées en tenant compte de la cellule de charge de la machine de traction. Les essais de traction ont pour objectif d'estimer l'endommagement du point de vue macroscopique et, si possible, de faire le lien avec les données morphologiques et statistiques obtenues par observations sur les cubes. En étudiant un seul sens de propagation de la corrosion, le sens L, les résultats obtenus avec les éprouvettes de traction corrodées ont pu être directement mis en regard avec les résultats obtenus sur les cubes par le biais du protocole opératoire TpC mis en place par C. Augustin lors de sa thèse [AUGU-07, AUGU-08, AUGU-10]. Effectivement, de la même manière, la face selon le plan TL-TC des cubes, Figure II-2(b), a été exposée au milieu agressif afin d'observer et quantifier les défauts de corrosion se propageant dans la direction de laminage (L).

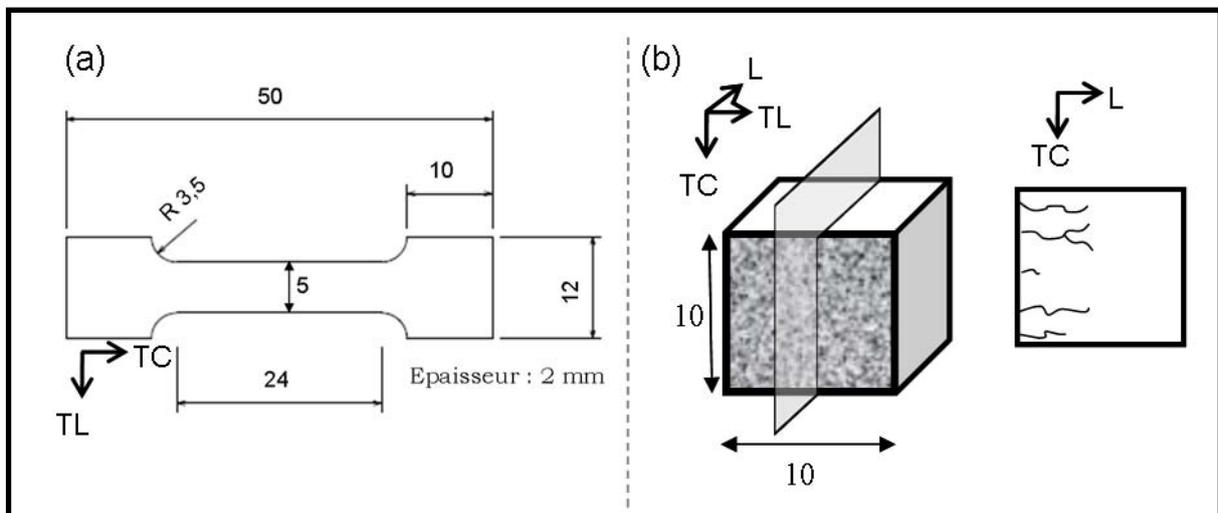


Figure II-2: Schéma des échantillons utilisés pour caractériser l'endommagement par corrosion : (a) éprouvette plate de traction, (b) cube. Dimensions en mm.

Avant tous les essais de corrosion, les échantillons (éprouvettes et cubes) ont été polis mécaniquement afin d'avoir un état de surface comparable pour tous les essais. Pour cela, les échantillons sont, dans un premier temps, dégraissés à l'éthanol puis polis sous eau à l'aide de papiers au carbure de silicium avec une granulométrie décroissante. La finition a été effectuée avec du papier grade 4000, permettant d'obtenir un état de surface dont la rugosité est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$. Une

fois polis, les échantillons sont rincés à l'eau distillée sous ultrasons afin d'éliminer tous les résidus de polissage et finalement séchés sous air chaud. Tous les essais ont été menés dans un laboratoire dont la température est constante (22°C) et dont le taux d'humidité relative est estimé à 51 %. De plus, pour éviter toute fluctuation de température du milieu corrosif, la température de l'électrolyte a, elle aussi, été réglée et maintenue à 22 °C à l'aide d'un thermostat-cryostat (Julabo ED-F12).

Quatre conditions d'exposition au milieu agressif ont été testées : deux tests de corrosion avec immersion / émergence alternées et deux tests d'immersion continue. Lors des périodes d'immersion, les échantillons sont suspendus dans l'électrolyte par un fil de nylon de diamètre 0,2 mm.

Un test immersion / émergence alternées consiste en une séquence de trois cycles de 24 heures chacun. Chaque cycle est décomposé en deux périodes : une période d'immersion dans le milieu agressif de 8 h, suivie par une émergence de 16 h à l'air, à température ambiante (22 °C) pour les essais notés CA (Cyclé à l'Ambiante) et à -20 °C pour les essais notés CF (Cyclé à Froid). Lors de l'étape d'émergence, les échantillons sont suspendus dans un erlenmeyer vide à l'aide du fil en nylon et placés dans le laboratoire pour les essais CA et dans une enceinte climatique réglée à -20 °C pour les essais CF.

Les deux essais d'immersion continue sont considérés comme des références. Le premier est une immersion continue de 24 h ce qui correspond à la durée d'immersion cumulée des essais immersion / émergence alternées et le second est une immersion continue de 72 h ce qui correspond à la durée totale d'un essai avec immersion / émergence alternées. À la fin des essais, les échantillons sont rincés abondamment à l'eau distillée, nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 1 min et séchés minutieusement afin d'essayer de stopper au maximum tous les processus de corrosion en surface et en fond de défauts.

Pour ce qui concerne les essais de cyclage (essais immersion / émergence alternées) à température ambiante (tests CA), des essais préliminaires ont été menés afin d'évaluer le temps nécessaire à l'électrolyte piégé dans les défauts pour s'évaporer lors des périodes d'émergence. Pour cela, un échantillon a été corrodé comme pour un essai CA mais lors de la dernière émergence, l'échantillon a été placé dans l'enceinte d'une microbalance et son poids a été suivi au cours du temps. Il a été observé que le poids diminue très rapidement au cours des 8 premières heures, puis se stabilise. Ceci tend à montrer que, lors d'une étape d'émergence d'un essai CA, deux périodes peuvent être identifiées: la première pendant laquelle une évaporation progressive de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire se produit, la seconde pour laquelle l'évaporation est terminée ou tout du moins très limitée. Effectivement, dans les défauts de corrosion intergranulaire les plus longs et les plus fins, il est envisageable que de l'électrolyte reste piégé. Toutefois, il est possible de supposer raisonnablement que l'évaporation même incomplète de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion soit suffisante pour sécher partiellement les produits de corrosion développés lors des périodes d'immersion et donc d'induire une augmentation de la concentration en espèces agressives dans les défauts.

Pour ce qui concerne les essais avec émergence au froid (CF), ils visent à reproduire le plus fidèlement possible les conditions réelles d'exposition au milieu agressif de certaines pièces de structures aéronautiques, c'est-à-dire des pièces dont la température peut atteindre -50 °C en vol. Des mesures préliminaires ont

permis d'évaluer la température de fusion d'une solution de NaCl en fonction de sa concentration. Les résultats de telles mesures sont présentés sur la Figure II-3.

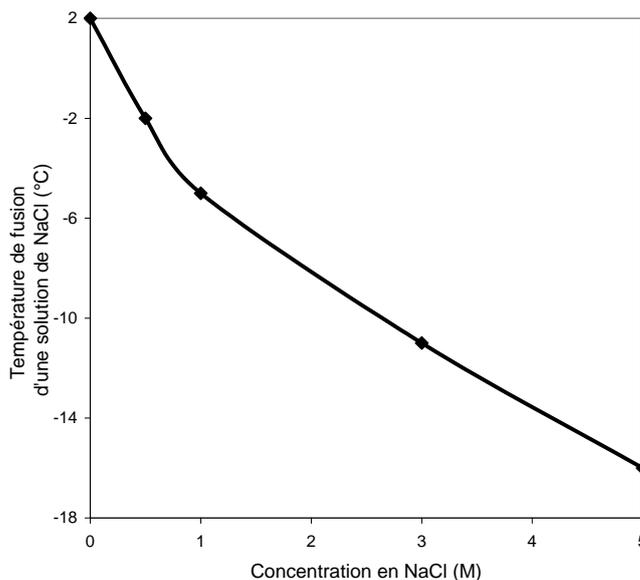


Figure II-3: Température de fusion d'un mélange eau distillée + NaCl en fonction de la concentration en NaCl.

Il est possible d'observer que la température de fusion de la solution varie de 2 °C à -16 °C pour des concentrations allant de 0 à 5 M. Ces mesures ont été effectuées lors du réchauffement de solutions solidifiées ; des pertes thermiques lors des mesures peuvent expliquer, notamment pour de l'eau distillée, une mesure légèrement plus élevée que celle attendue (0 °C). De plus, la limite de solubilité à température ambiante du chlorure de sodium dans de l'eau distillée est de 5 M. Il n'est donc pas aberrant de supposer que, quelle que soit la concentration de l'électrolyte piégé dans les défauts lors des périodes d'émersion d'un essai CF, qui se font à -20 °C, ce dernier est totalement solidifié. De plus, en prenant en compte d la diffusivité thermique de l'aluminium de l'ordre de $8.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et x la profondeur de la zone de pénétration de l'électrolyte pendant l'essai de cyclage, estimée à 500 μm (la partie III montrera que cette valeur est surévaluée), le temps approximatif de refroidissement de cette zone t peut être calculé comme suit : $t = x^2/d \approx 3 \text{ ms}$. Ainsi, lors d'un essai CF, du fait de la faible dimension des échantillons, il peut être supposé que tout l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire est solidifié dès le début de l'émersion à -20 °C. Cette température étant trop basse pour permettre que des processus électrochimiques soient actifs, l'initiation et la propagation de défauts de corrosion ne peuvent se produire que lors des étapes d'immersion c'est à dire pendant une durée cumulée de 24 heures.

De façon générale et sauf mention contraire, les essais de cyclage sont toujours constitués de trois cycles de 24 h. Cependant, certains essais de cyclage complémentaires ont été réalisés, notamment pour analyser l'influence du nombre de cycles immersion / émersion sur le développement du dommage de corrosion. Le nombre de cycles subis par l'échantillon est alors clairement indiqué.

II-1-A-b Observation et caractérisation morphologique des défauts de corrosion intergranulaire en microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée afin, d'une part, de caractériser la texture et la microstructure du matériau d'étude (voir paragraphe II-2-A-a) et, d'autre part, d'observer et caractériser la morphologie et l'étendue des défauts de corrosion intergranulaire développés lors des essais de corrosion. Le microscope utilisé est un microscope Olympus PMG3 équipé d'un système de numérisation associé au logiciel *Aphelion 3.2* et du logiciel d'analyse d'image *Image J* permettant d'acquérir des micrographies de la surface de l'échantillon.

La caractérisation de l'endommagement en corrosion est réalisée sur des coupes de l'échantillon corrodé sous forme de cubes. Ainsi, une fois le test de corrosion effectué, l'échantillon est rincé, séché puis découpé en cinq morceaux selon le plan L-TC comme illustré sur la Figure II-2(b) (page 61). Ces coupes permettent l'observation de quatre sections transverses différentes. Chacune de ces coupes est alors polie au papier SiC, sous eau, jusqu'au grade 4000 puis à l'eau distillée avec de la pâte diamantée 3 μm et pour finir 1 μm avant d'être observée au microscope optique. Tous les défauts de corrosion intergranulaire se propageant dans la direction L ont alors été dénombrés et caractérisés. Une étude statistique sur les défauts observés a été mise en place sur la base de la définition de quatre critères : le taux de joints de grains corrodés, la profondeur maximale de pénétration de la corrosion intergranulaire, sa profondeur moyenne ainsi que la longueur cumulée de joints de grains corrodés. Le taux de joint de grains corrodés correspond au ratio entre le nombre de joints de grains corrodés et le nombre de joints de grains observés. Le nombre total de joints de grains observés a été calculé en prenant en compte la taille moyenne des grains dans la direction TC et seuls les défauts émergeant dans le plan TL-TC ont été comptabilisés. La profondeur de pénétration est définie comme la distance entre la surface et le point le plus profond du défaut de corrosion intergranulaire et la longueur cumulée est la somme des longueurs de tous les défauts de corrosion observés.

II-1-A-c Caractérisation des défauts de corrosion intergranulaire en microscopie électronique à balayage

Afin de caractériser le plus finement possible les défauts de corrosion intergranulaire, les coupes transverses des cubes ont aussi été observées en microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) sur un microscope de marque JEOL (modèle FEG-SEM-7000F) avec une tension du faisceau d'électrons comprise entre 10 kV et 15 kV en fonction des défauts observés. Pour certains défauts, une analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie X (EDX pour « Energy Dispersive X-ray spectrometry ») a été réalisée à l'aide d'un spectromètre SDD de chez Bruker. L'un des objectifs était de vérifier que la microscopie optique permettait effectivement de mesurer précisément la longueur des défauts de corrosion intergranulaire. Notons que cette technique de caractérisation a aussi été utilisée pour observer les faciès de rupture des éprouvettes de traction corrodées ou non. Ces observations ont permis d'avoir des informations complémentaires sur la morphologie et l'étendue des défauts de corrosion intergranulaire. Dans ce cas, aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire si ce n'est de protéger et conserver la surface de rupture intacte jusqu'à son observation.

II-1-A-d Caractérisation électrochimique du matériau sain et corrodé

La caractérisation électrochimique du matériau au cours des essais de corrosion a été réalisée par le biais de mesures de potentiel d'abandon (OCP) et d'impédance. Pour ces mesures, un potentiostat / galvanostat de marque Biologic équipé du logiciel EC-Lab a été utilisé. Pour toutes les acquisitions, un montage à trois électrodes a été mis en place : une électrode de platine, constituant la contre électrode, une électrode au calomel saturé jouant le rôle de référence, et l'électrode de travail qui est réalisée à partir de la tôle d'alliage 2024-T351. La gamme d'acquisition en potentiel est limitée à [-1 ; +1] V afin d'obtenir une résolution de l'ordre de 50 μ V. Les mesures ont été réalisées en deux étapes, la première pour mesurer le potentiel d'abandon (OCP) et la seconde pour tracer les diagrammes d'impédance des échantillons étudiés. Le milieu d'analyse est une solution de NaCl 1 M à 22 °C préparée comme décrit précédemment dans le descriptif des essais de corrosion.

Ainsi, pour chaque mesure, dans un premier temps, l'évolution de l'OCP de l'échantillon testé est tracée toutes les secondes pendant 20 minutes afin d'obtenir une valeur stabilisée. Le potentiel est alors fixé à cette valeur pendant 10 minutes avant de commencer les mesures d'impédance. Les mesures d'impédance ont été réalisées en appliquant une perturbation sinusoïdale de potentiel autour de la valeur d'OCP d'amplitude limitée à 7 mV (5 mV rms). Les paramètres d'acquisition de données ont été adaptés de façon à optimiser la précision des mesures dans un temps limité. La gamme de fréquence sur laquelle les acquisitions ont été effectuées varie entre 3 kHz et 1 Hz, avec 10 points de mesure par décade.

Ces mesures d'OCP et d'impédance ont été réalisées sur des échantillons au cours des essais de corrosion précédemment décrits avec des mesures au début de l'essai de corrosion puis à différents moments au cours de l'essai pour suivre l'endommagement en corrosion en fonction des conditions d'exposition au milieu agressif. Afin de ne pas altérer les effets des contraintes éventuelles pouvant apparaître lors des processus de corrosion (par exemple les contraintes provoquées par le développement des produits de corrosion évoquées dans l'étude bibliographique ou celles induites par la solidification de l'électrolyte lors des essais CF), les électrodes de travail ont été préparées en enrobant les échantillons avec du silicone (Figure II-4(b)). Bien entendu, aucune préparation de surface supplémentaire à l'étape initiale de préparation de l'échantillon précédemment décrite (paragraphe II-1-A-a) n'est effectuée avant chaque mesure au cours de l'essai de corrosion.

Notons que des essais analogues ont été réalisés sur du matériau sain pour mesurer par exemple son comportement électrochimique selon son état microstructural et obtenir ainsi des données sur l'influence du vieillissement microstructural sur les propriétés du matériau. Dans ce cas, les électrodes de travail sont fabriquées à partir d'un morceau de la tôle d'alliage d'aluminium 2024-T351 relié à un fil de cuivre et enrobé dans une résine à base Epoxy à froid (Figure II-4(a)). La surface de l'échantillon est polie au papier SiC jusqu'au grade 4000 puis sur draps avec de la pate diamantée 3 μ m puis 1 μ m avant de commencer les mesures électrochimiques.

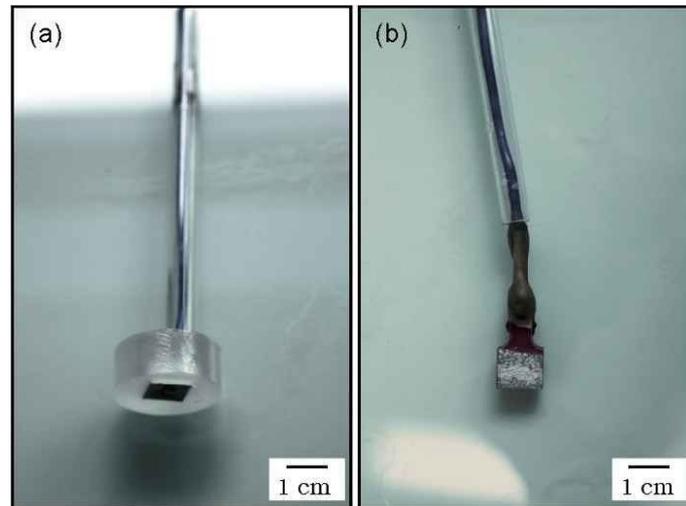


Figure II-4: Exemples d'électrodes utilisées pour les mesures d'impédance et d'OCP.

II-1-A-e Caractérisation des propriétés mécaniques résiduelles en traction

L'étude de l'influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur le développement de la corrosion intergranulaire ne pouvait être complète sans une évaluation globale du dommage. Effectivement, toutes les méthodes de caractérisation précédemment citées peuvent être considérées comme des méthodes de caractérisation locales. Cela est évident pour les observations directes des défauts en microscopie optique et électronique à balayage. Pour ce qui concerne la caractérisation de la propagation de la corrosion via des mesures électrochimiques, il est possible de considérer que ce type de mesures ne donne des informations relatives qu'à la surface seule de l'échantillon et de la zone endommagée par les défauts de corrosion. La difficulté évidente est d'estimer la surface analysée compte tenu du fait que des réactions électrochimiques ont lieu en fond de défauts de corrosion donc dans le « volume » du matériau. Ceci étant dit, pour avoir une caractérisation plus complète de l'endommagement en corrosion, des essais ont donc été réalisés sur une machine de traction INSTRON équipée d'une cellule de charge de 5 kN afin d'optimiser la précision des mesures et à une vitesse de déformation constante de 10^{-3} s^{-1} . Les essais de traction ont été effectués sur éprouvettes non corrodées dont les faces ont été préalablement polies au papier SiC jusqu'au grade 4000, et sur éprouvettes corrodées telles que décrites précédemment. Pour chaque condition, au moins trois éprouvettes ont été testées afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les propriétés mécaniques caractéristiques du matériau ont été relevées sur chaque courbe de traction tracée et les grandeurs ont été analysées statistiquement. La mesure de la déformation des éprouvettes a été effectuée grâce à un extensomètre à couteaux. Dans les cas où la rupture est intervenue hors de la zone définie par les couteaux, la valeur de déformation à rupture n'a pas été prise en compte pour les calculs d'allongement moyen à rupture.

La démarche expérimentale qui vient d'être décrite a conduit à mener des essais de corrosion divers et à caractériser l'endommagement induit en fonction des conditions d'exposition au milieu corrosif. L'endommagement en corrosion a été caractérisé sur le plan morphologique en ayant une approche statistique, mais également sur les plans électrochimique et mécanique. Ces différentes analyses ont été mises en regard les unes des autres afin d'identifier les mécanismes possibles

engendrant la dégradation des propriétés du matériau. L'étude particulière des essais de cyclage à froid (CF), comme le montrera la partie résultats expérimentaux (chapitre III), tendrait à mettre en évidence un mécanisme d'endommagement ne reposant pas uniquement sur le développement de la corrosion même, mais aussi sur un phénomène d'endommagement supplémentaire qui pourrait être attribué à la présence d'hydrogène dans le matériau. Ainsi, une étude de l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique et électrochimique du matériau a semblé nécessaire, étude qui fera l'objet du chapitre IV comme annoncé dans la partie introductive. Le paragraphe qui suit a pour objectif de présenter les méthodes et conditions d'étude de la sensibilité à la FPH de l'alliage 2024.

II-1-B. Méthodes de chargement et de détection de l'hydrogène dans l'alliage 2024 T351.

II-1-B-a Méthode de chargement en hydrogène par bains de sels fondus.

Afin d'identifier au mieux les effets de l'hydrogène sur le comportement mécanique et électrochimique de l'alliage d'aluminium 2024-T351 et de dé-corréler l'effet de la dissolution anodique et l'effet de l'hydrogène lors des essais de corrosion, des échantillons de la tôle étudiée ont été chargés en hydrogène par réaction cathodique en bains de sels fondus [CHEN-77, SHEH-82, AU-07]. Le montage utilisé est un montage à trois électrodes plongeant dans un mélange de sels hydratés dont la composition est la suivante: 53,5 % mass. KHSO_4 , 46,5 % mass. NaHSO_4 chauffé à 150 °C par un bain d'huile siliconée (Figure II-5(a)).

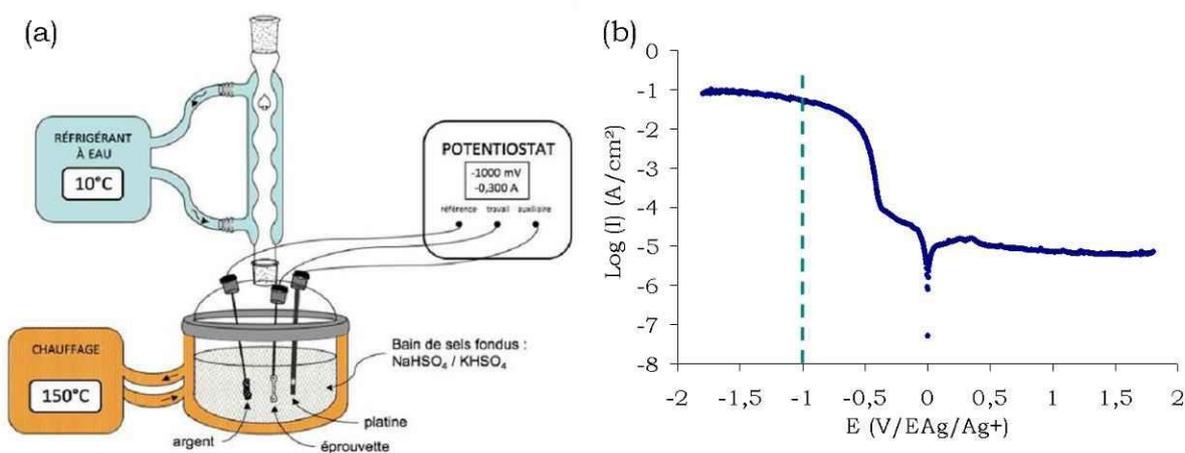


Figure II-5: (a) Montage expérimental de chargement en hydrogène par voie cathodique, (b) courbe intensité potentiel de l'alliage d'aluminium 2024 dans le bain de sels fondus.

Dans ce montage, la contre électrode est une électrode de platine sur laquelle se produit la réaction anodique, et la référence est une électrode d'argent. L'échantillon testé (électrode de travail) constitue la cathode sur laquelle a lieu la réduction des ions hydrogènesulfate (HSO_4^-) et par conséquent la production d'hydrogène. La tension imposée est de -1 V afin de se placer dans le domaine cathodique du couple matériau / milieu (Figure II-5(b)).

Plusieurs géométries d'échantillons ont été chargées par voie cathodique en fonction du type d'analyse à effectuer sur l'échantillon. Pour les mesures globales, c'est-à-dire des mesures d'OCP, des électrodes similaires à celles décrites précédemment dans le paragraphe correspondant ont été utilisées. Seule la nature de la résine utilisée pour l'enrobage a été modifiée de façon à ce que la tenue à 150 °C de l'enrobage soit correcte. Pour étudier l'influence du chargement en hydrogène sur les propriétés de traction, les électrodes chargées sont des éprouvettes de traction sur lesquelles est soudé un fil de cuivre au niveau des têtes. Deux géométries différentes ont été utilisées : la première est la géométrie d'éprouvette décrite sur la Figure II-1(a) (page 61) et la seconde est celle décrite sur la Figure II-6(a). Cette deuxième géométrie, dont les dimensions sont beaucoup plus faibles, a été testée afin d'obtenir des rapports de zones enrichies en hydrogène par rapport à la zone portante mécaniquement assez importants. L'objectif était effectivement d'induire des modifications de comportement mécanique très significatives et ainsi de mieux identifier l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques. Enfin, des échantillons spécifiques ont été préparés pour pouvoir mettre en œuvre des méthodes de caractérisation supplémentaires décrites dans les paragraphes qui suivent (dosage par fusion, nanodureté, analyses SIMS et mesures KFM). La géométrie de ces échantillons est décrite sur la Figure II-6(b). La face chargée est la face TL-TC de façon à ce que l'hydrogène diffuse dans le matériau selon la direction L. Hormis pour le dosage par fusion qui implique la fusion complète de l'échantillon, pour les autres méthodes précédemment citées, les analyses sont faites selon le plan L-TC. Une des faces de l'échantillon selon ce plan a, par conséquent, été polie à la pâte diamantée jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm avant enrobage. Un fil de cuivre est ensuite soudé sur l'échantillon qui est alors enrobé avant d'être introduit dans le bain de sels fondus.

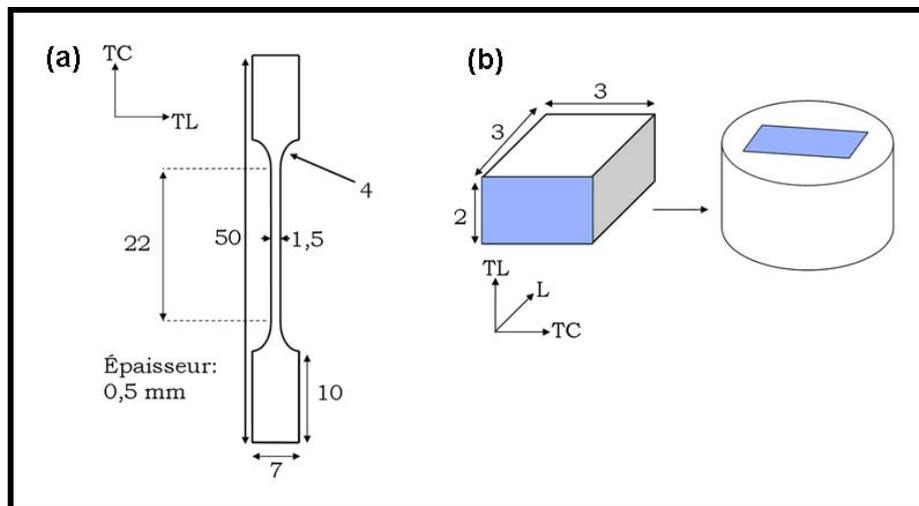


Figure II-6 : Schéma des échantillons chargés par voie cathodique (a) géométrie des éprouvettes de traction adaptée pour l'étude de la FPH (b) échantillons pour analyses locales. Dimensions en mm

Plusieurs durées de chargement ont été testées : 7 h, 24 h, 48 h et 72 h. Le chargement en hydrogène terminé, l'enrobage est retiré si nécessaire pour réaliser les analyses et les échantillons sont conservés dans un réservoir rempli d'azote liquide afin d'éviter toute désorption de l'hydrogène introduit dans le matériau. La principale difficulté a consisté à retirer l'enrobage sans endommager l'état de surface des échantillons.

II-1-B-b Dosage de la quantité d'hydrogène contenue dans le matériau

Des dosages des quantités d'hydrogène introduit dans le matériau ont été effectués par Instrumental Gas Analysis (IGA) sur un analyseur EMGA-621W de marque Horiba. L'ensemble des analyses de cette étude a été réalisé par la société *Shiva Technologie Europe SAS* basée à Tournefeuille (31). Le principe d'une telle mesure est le suivant : l'échantillon à doser est placé dans un creuset en graphite qui est introduit dans un four à électrodes entre les électrodes haute et basse. Un balayage sous gaz neutre (Argon) de l'échantillon est effectué puis, par l'application d'un fort courant entre les électrodes du four, courant qui passe par le creuset, la température de l'échantillon augmente rapidement (jusqu'à environ 950 °C) conduisant à sa fusion totale. Dans le cas de l'aluminium, la formation d'un film d'alumine à la surface de l'échantillon peut être un facteur limitant, la température de fusion de l'alumine dépassant les 2000 °C. L'utilisation d'un fondant à base de zinc a permis de pallier ce problème. Suite à la fusion de l'échantillon, le gaz chargé en hydrogène contenu dans la chambre est alors transporté vers la cellule d'analyse ; la quantité d'hydrogène présente est alors mesurée via l'évaluation de la conductibilité thermique du gaz. Avant toute mesure, une calibration a été réalisée par dosage de trois échantillons différents de teneur en hydrogène connue. Les échantillons analysés ont un poids approximatif de 0,2 g ; la limite de détection est de l'ordre de 1 ppm.

Ces mesures de quantité d'hydrogène présente dans le matériau ont été effectuées sur des échantillons chargés par voie cathodique mais aussi, pour comparaison, sur des échantillons corrodés lors des essais de corrosion précédemment décrits. Pour les échantillons corrodés, une section transversale analogue à celle utilisée pour l'analyse morphologique des défauts de corrosion a été utilisée. Afin de s'affranchir d'éventuels problèmes liés à des géométries différentes d'échantillons, les échantillons chargés par voie cathodique ont été découpés avec la même géométrie que les sections transversales et enrobés de telle façon que le chargement de l'échantillon se fasse uniquement via la face TL-TC (Figure II-6(b)).

La méthode de dosage par fusion ne permet d'obtenir qu'une valeur moyenne de la quantité d'hydrogène contenue dans un échantillon. De façon à essayer de localiser plus précisément cet élément, des méthodes d'analyse locales ont été mises en œuvre.

II-1-B-c Détection de la présence d'hydrogène par nanodureté

La nanoindentation permet d'étudier les propriétés locales des matériaux. Généralement, sont étudiées les propriétés élastiques, élastoplastiques et élastoviscoplastiques. Le principe du nanoindenteur utilisé dans cette étude est présenté sur la Figure II-7(a). L'échantillon noté A est placé sous la colonne B de l'indenteur. Cette colonne, maintenue par les ressorts D, est mise en mouvement par la bobine magnétique C qui détermine la charge appliquée. Le déplacement de la colonne de l'indenteur est mesuré par des capteurs de déplacement de type capacitif noté E.

L'indenteur utilisé est un indenteur tétraédrique de type Berkovich car la taille de la pointe en diamant est beaucoup plus facile ; le défaut de pointe est minimisé. Un exemple d'empreinte est présenté en Figure II-7(b). Les résolutions en

charge et en déplacement de la tête du nanoindenteur utilisé (nanoindenteur XP de chez MTS, tête DCM) sont respectivement de 1 nN et de 0,05 nm [OLIV-92].

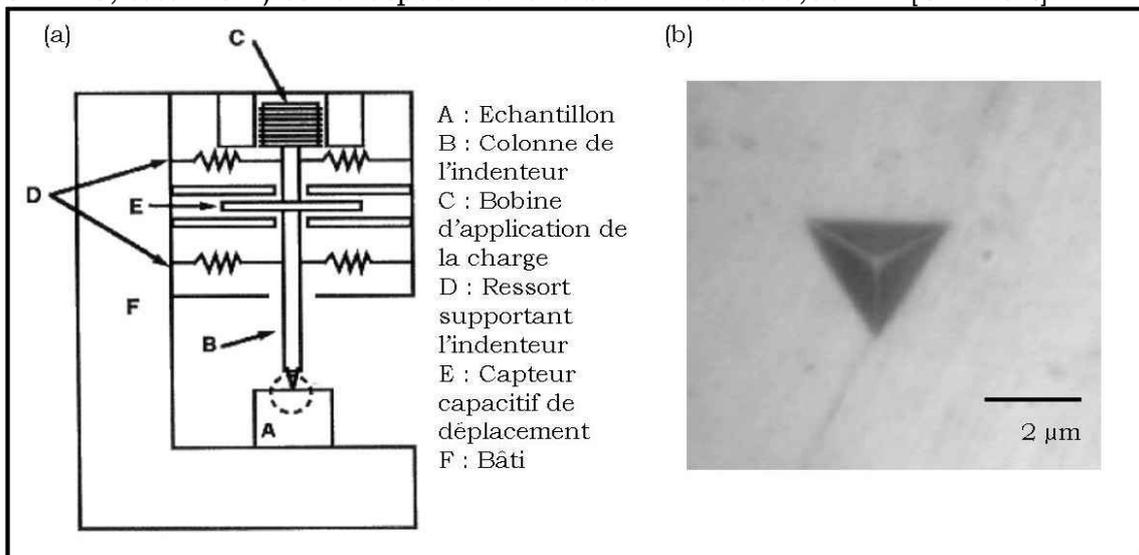


Figure II-7: (a) Principe du nanoindenteur utilisé, (b) exemple d'empreinte de dureté.

Ce type d'essai permet de tracer des courbes de chargement / déchargement du matériau en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur. Un exemple de courbe issue d'un essai de nanoindentation piloté en profondeur de pénétration sur un échantillon d'alliage 2024-T351 est donné en Figure II-8. L'idée d'utiliser cette technique pour détecter voire localiser l'hydrogène repose sur le fait que la présence d'hydrogène, comme cela a été montré dans la partie bibliographique, pourrait modifier la forme de la courbe de chargement, notamment par l'apparition d'un phénomène de pop-in.

La surface des échantillons testés (L-TC) est perpendiculaire à la surface de chargement en hydrogène (TL-TC). Cette surface a été polie à la pâte diamantée jusqu'à $\frac{1}{4}$ µm avant chargement en hydrogène car les mesures de nanodureté sont très sensibles à la rugosité de surface. Des filiations d'indents, de profondeur maximale imposée de 0,5 µm, ont été réalisées de la surface (exposée aux sels fondus) vers le cœur des échantillons chargés en hydrogène avec un pas de 20 µm.

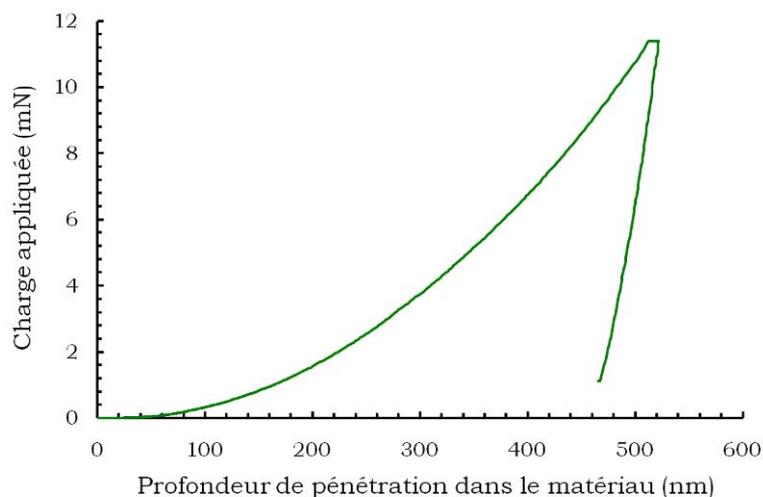


Figure II-8: Exemple de courbe de chargement / déchargement obtenue sur la tôle d'étude en alliage 2024-T351.

II-1-B-d Méthode de détection de l'hydrogène par SIMS

Les analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été conduites à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSAT) en collaboration avec Mr. Claude Armand (IE) avec un instrument CAMECA IMS 4F (Figure II-9) équipé d'une électronique modifiée 6F.

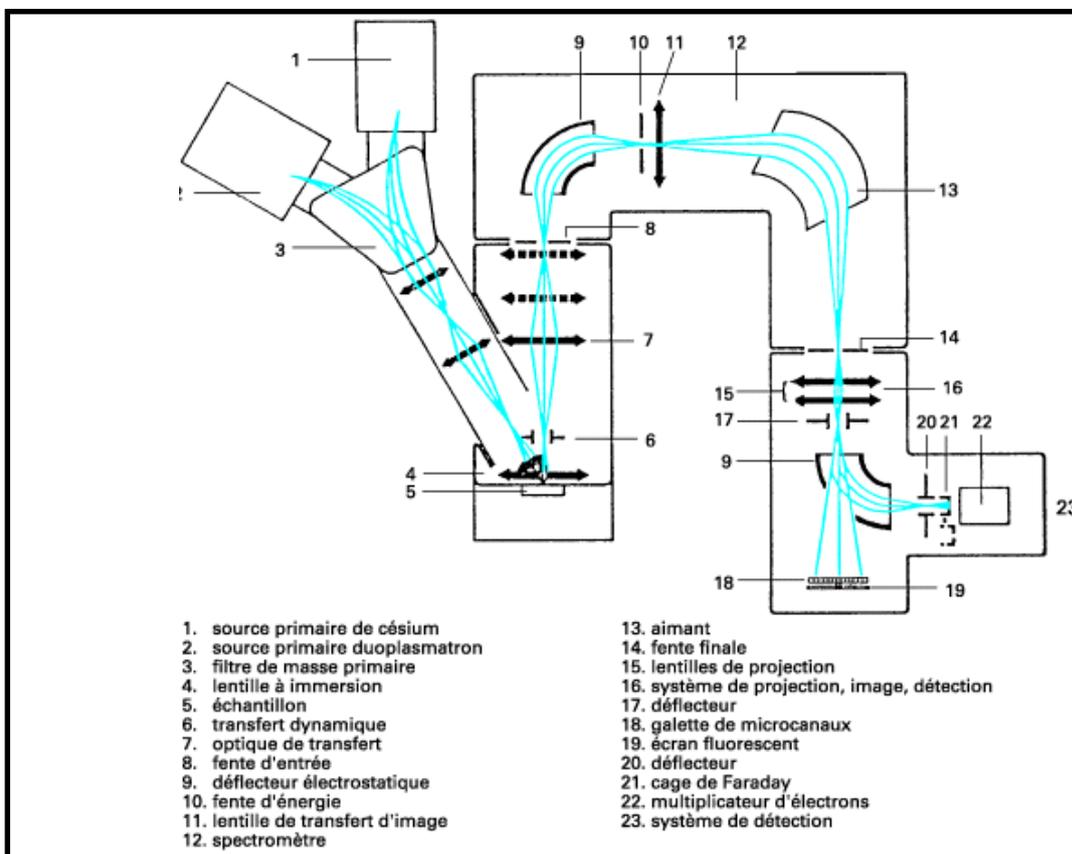


Figure II-9: Schéma de principe d'un SIMS CAMECA IMS-4F
[Techniques de l'ingénieur].

Le SIMS est un appareillage permettant une analyse chimique qualitative et quantitative, avec une grande sensibilité (allant de quelques ppm à 0,1 ppb en fonction de l'espèce chimique analysée), des surfaces et de zones proches de la surface (profondeur pouvant être analysée de l'ordre de 30 μm) d'un échantillon. Cette technique de caractérisation est basée sur la détection et l'analyse par spectrométrie de masse de particules secondaires ionisées par un faisceau énergétique (de l'ordre de quelques keV) d'ions primaires. Dans cette étude, les ions primaires utilisés sont des ions Cs^+ . Ils sont projetés sur la surface de l'échantillon ce qui provoque leur implantation. Une suite de collisions en cascade génère ensuite l'éjection d'atomes de surface. La méthode utilisée est une cartographie en mode balayage : le faisceau d'ions primaires balaie la surface à analyser tout en étant synchronisé avec la fréquence de détection des ions secondaires extraits. Ce mode d'imagerie permet d'établir une cartographie des éléments analysés similaire à celle obtenue par MEB-EDX avec une résolution spatiale de l'ordre de 0,2 μm .

Pour notre étude, les échantillons analysés ont été bombardés par faisceau d'ions pendant quelques minutes afin de pulvériser les premières couches

atomiques et de s'affranchir des problèmes éventuels de détection induits par la présence d'oxyde à la surface du matériau. Puis, à partir d'une cartographie en mode balayage, un profil de quantité d'hydrogène détecté a pu être établi permettant de connaître la profondeur de pénétration de l'hydrogène en fonction des conditions de chargement cathodique en bains de sels fondus. Des analyses ont aussi été effectuées sur matériaux corrodés afin d'obtenir une analyse chimique locale autour des défauts de corrosion.

II-1-B-e Microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin

Introduction - La microscopie à force atomique (AFM), inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [BINNI-86], fait partie de la famille des microscopes à sonde locale (SPM, pour Scanning Probe Microscopy). Son principe est basé sur une sonde, constituée d'une pointe au bout d'un bras de levier (appelé cantilever), qui balaie la surface de l'échantillon à analyser à une distance de quelques nanomètres permettant l'établissement de cartographies locales. Il permet, dans son mode de fonctionnement standard, d'obtenir une topographie 3D de l'échantillon analysé avec une résolution latérale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre et une résolution verticale de l'ordre de l'Angstrom. La mesure en AFM est basée sur des interactions (forces ou gradients de force) entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon situés dans son champ proche. Ces forces sont présentes quelle que soit la nature chimique du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant). De plus, l'AFM permet de travailler dans tout type d'environnement : air, vide ou liquide. A titre informatif, par ses modes dérivés, l'AFM permet, outre la topographie, d'accéder à des informations sur le matériau d'ordre mécanique, magnétique, électrique ou chimique avec une résolution nanométrique ou submicronique suivant le mode. L'ensemble de ces caractéristiques en fait un outil de caractérisation privilégié.

Principe de fonctionnement - Lors d'une mesure par AFM, la pointe joue le rôle de capteur de forces. Ces forces peuvent être de natures différentes ; les principales sont indiquées sur la Figure II-10.

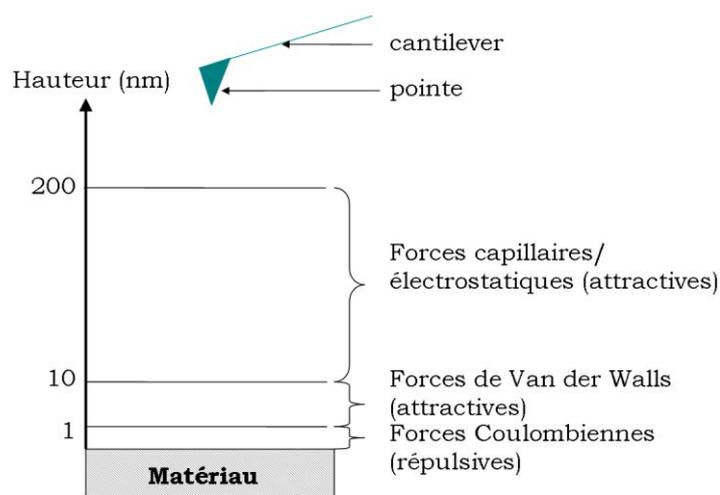


Figure II-10: Récapitulatifs des principales forces intervenant lors des analyses par AFM.

Il existe trois modes fondamentaux pour faire des acquisitions de topographie sur échantillons. Le premier mode est appelé mode contact au cours duquel la pointe est en contact permanent avec l'échantillon. Ce mode a pour avantage sa rapidité d'acquisition et une relative facilité de mise en œuvre. Cependant, la proximité entre l'échantillon et la pointe favorise une usure rapide de cette dernière et peut provoquer un endommagement tant de l'échantillon que de la pointe. Le second mode est le mode non-contact. C'est un mode durant lequel la pointe est maintenue en vibration au-dessus de l'échantillon. Lorsque les mesures sont réalisées à l'air, du fait de la présence d'une couche d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon, la résolution est réduite comparativement aux autres modes d'acquisition. Le dernier mode de fonctionnement est le mode contact résonnant appelé aussi mode *Tapping*. Comme pour le mode non-contact, la pointe oscille au-dessus de l'échantillon et elle ne vient à son contact que de façon intermittente. L'amplitude d'oscillation est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui est suffisant pour que la pointe sorte de la couche d'eau adsorbée. A l'air, ce mode d'acquisition permet une meilleure résolution ; c'est celui qui a été utilisé pour toutes les acquisitions de topographie dans cette étude.

Mise en œuvre du mode Tapping - La Figure II-11 représente de façon simplifiée le principe du mode « Tapping ». Lorsque la sonde est loin de l'échantillon, la pointe ne ressent aucune force. Le piézoélectrique intégré à la pointe impose une oscillation mécanique verticale au levier à une pulsation proche du mode principal de résonance. La détection de l'amplitude et de la fréquence de résonance de la pointe est obtenue de manière optique grâce à un laser réfléchi sur le levier et détecté par une photodiode quatre cadrans. Une fois le laser aligné sur la photodiode, la pointe est approchée de la surface de l'échantillon. Lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon diminue, une force F d'interaction apparaît entre la pointe et la surface qui provoque une légère déformation du cantilever. L'excitation mécanique de la sonde étant constante, le système s'écarte de la résonance induisant une réduction de l'amplitude des oscillations. Cette réduction est contrôlée de façon à maîtriser la force avec laquelle la pointe touche et tape la surface de l'échantillon. La pointe commence alors à « balayer » l'échantillon, la hauteur de la pointe est alors régulée par asservissement de manière à maintenir l'amplitude d'oscillation constante. L'acquisition de la hauteur régulée point par point permet alors une reconstruction précise de la topographie de l'échantillon.

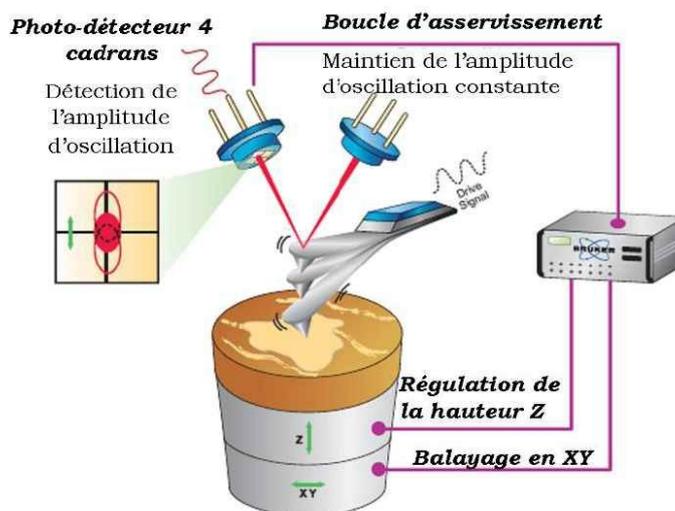


Figure II-11: Schéma du principe de fonctionnement du mode Tapping. Source : www.veeco.com

La microscopie à force atomique associée au mode Kelvin (KFM) - La microscopie à force atomique associée au mode Kelvin (KFM) est un mode électrique dérivé de l'AFM pour lequel la pointe utilisée est une pointe conductrice qui interagit à longue distance avec l'échantillon par le biais de forces électrostatiques. Cette technique, introduite par Nonenmacher *et al.*, permet d'accéder aux potentiels de contact entre la pointe et l'échantillon en tout point et par conséquent d'obtenir des cartographies à la fois de topographie et de potentiel avec une résolution latérale inférieure à 50 nm [NONE-91]. Le potentiel de contact (V_{CPD} pour Contact Potential Difference) est défini comme la différence des travaux de sortie de deux conducteurs lorsqu'ils sont reliés électriquement. L'utilisation du LiftMode™ développé par Digital Instrument® par Jacobs et ses collaborateurs a permis de mettre en évidence une amélioration des cartographies de potentiel de contact obtenues par une acquisition non pas simultanée des données de topographie et de potentiel mais séquentielle [JACO-97]. La topographie et le potentiel sont ainsi acquis de manière découplée au cours de deux balayages de la même ligne de l'échantillon, permettant de rendre indépendantes les deux mesures. Selon les domaines d'applications, cette technique est désignée par des acronymes différents ; le terme de KFM ou de KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) est généralement utilisé en microélectronique, alors qu'en corrosion, le terme de SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) est plus souvent utilisé. Tous ces acronymes se réfèrent à des techniques apparentées s'inspirant des travaux de Sir William Thompson (Lord Kelvin) concernant la sonde de Kelvin à la fin du 19^{ème} siècle. Ce dernier a démontré que la mise en contact de deux conducteurs génère l'apparition d'un potentiel électrique entre ces deux matériaux [KELV-98]. Théoriquement, il est possible, par l'application d'une tension modulable égale à V_{CPD} entre les deux conducteurs, d'annuler cette différence de potentiel. Par ce biais, en prenant l'un des deux conducteurs comme référence, dans notre cas la pointe, dont le travail de sortie est connu, le travail de sortie de l'échantillon peut être estimé. En pratique, pour la sonde de Kelvin classique, la différence de potentiel entre la sonde et l'échantillon n'est pas mesurable directement ; la mesure se fait par l'intermédiaire d'un courant lié à cette différence de potentiel. Cette méthode est basée sur le principe du condensateur vibrant formé par la sonde et l'échantillon. Dans le cas du KFM, le paramètre par lequel se fait la mesure n'est plus le courant mais les forces électrostatiques dues à la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon. La sonde peut alors être considérée comme un capteur de force électrostatique.

La Figure II-12 schématise le principe des mesures de topographie et de potentiel utilisé dans notre étude c'est-à-dire le mode lift [JACO-97]. La pointe réalise un premier balayage (aller et retour) d'une ligne en mode Tapping permettant l'acquisition de la topographie. Un second balayage de la même ligne est effectué, au cours duquel la pointe s'écarte de l'échantillon d'une distance déterminée, appelée hauteur de lift, et reproduit la topographie déterminée lors du premier balayage. Dans la présente étude, cette distance a été fixée à 100 nm ; elle permet de s'affranchir des interactions à courte portée et d'être sensible principalement aux forces électrostatiques (Figure II-10). Au cours de ce second balayage, l'excitation mécanique de la pointe est coupée. Un signal sinusoïdal en tension est imposé à la pointe, ce qui induit son oscillation en raison de l'alternance du signe des forces électrostatiques ressenties par la pointe. Ces forces sont proportionnelles à la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon. Ainsi, la régulation du potentiel appliqué nécessaire pour annuler l'oscillation de la pointe, permet d'enregistrer le potentiel de contact point par point. Un balayage complet d'une zone permet donc de réaliser deux cartographies : l'une en topographie et

l'autre en potentiel de contact aussi désigné, dans cette étude, de potentiel KFM afin de ne pas le confondre avec les potentiels mesurés par les techniques électrochimiques plus classiques.

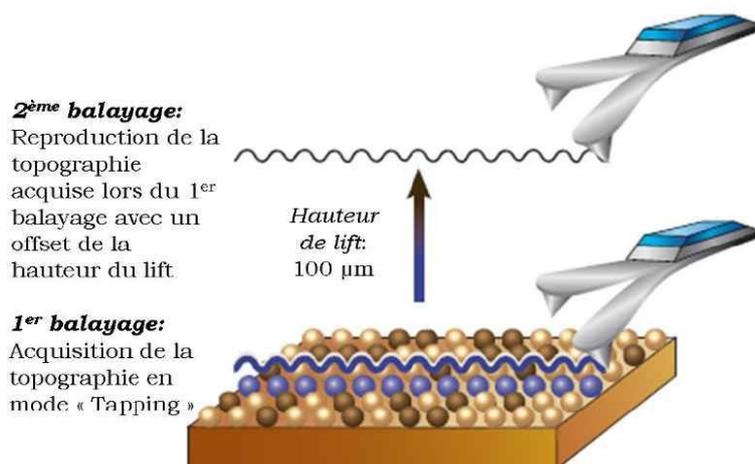


Figure II-12: Principe de fonctionnement de l'AFM-KFM en mode Lift. Source : www.veeco.com

Les travaux de Stratmann et de ses collaborateurs ont démontré, tant du point de vue théorique qu'expérimental, l'existence d'une relation linéaire entre le potentiel mesuré par la méthode de la sonde de Kelvin et le potentiel de corrosion mesuré en solution à l'aide d'une électrode de référence [STRA-87, STRA-90a, STRA-90b, STRA-90c]. Cependant, il est important de garder en mémoire que, lors de cartographies en potentiel par KFM, les matériaux les plus nobles ont un potentiel inférieur à celui mesuré sur des matériaux moins nobles. Ainsi, le cuivre apparaît avec un potentiel de surface inférieur à celui de l'aluminium alors que son potentiel de corrosion dans un milieu contenant des ions chlorures par exemple est supérieur [LACR-08].

Pour la topographie, la résolution latérale est celle du mode Tapping, c'est-à-dire de l'ordre d'une dizaine de nanomètres mais elle est aussi dépendante de la résolution des images acquises (512 pixels x 512 pixels au maximum). Pour ce qui concerne les cartographies en potentiel, la résolution dépend à la fois de la hauteur de lift et du milieu dans lequel sont réalisées les mesures. Dans nos conditions opératoires, la résolution est considérée du même ordre de grandeur que la hauteur de lift, c'est-à-dire 100 nm. Les analyses AFM/KFM ont été effectuées sur un Multimode Nanoscope IIIa commercialisé par Veeco®. La pointe utilisée est une pointe conductrice Pt/Ir (dont la résistivité est comprise entre 0,01 et 0,025 Ω .cm) montée sur un cantilever dont la fréquence de résonance est 75 kHz. Le rayon de courbure de la pointe, de 25 nm, permet d'obtenir des cartographies en potentiel avec une bonne résolution. Pour notre étude, des analyses AFM / KFM ont été réalisées non seulement sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique mais aussi sur des échantillons corrodés à proximité des défauts de corrosion intergranulaire. L'idée de base était que, compte tenu des résultats de Stratmann, la présence d'hydrogène pouvait modifier localement le travail de sortie et donc le potentiel KFM, permettant ainsi de détecter et de localiser l'hydrogène dans les échantillons analysés.

L'ensemble des techniques précédemment décrites (dosage par fusion, nanodureté, SIMS, AFM/KFM) a permis de mieux comprendre le rôle de l'hydrogène sur l'endommagement en corrosion observé sur des échantillons d'alliage 2024 lors des essais de corrosion avec des phases d'émersion à basse température. Bien entendu, ces techniques ne trouvent leur place ici que dans une démarche de compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux. Il ne s'agit en aucun cas, en référence à l'objectif final du projet Diagnostat – développer une technique innovante permettant la caractérisation physique in situ de l'endommagement des matériaux métalliques constitutifs d'avions civils - de proposer d'utiliser par exemple les mesures KFM pour caractériser, lors d'étapes de maintenance, le vieillissement des matériaux. Cette réflexion sur l'objectif final du projet Diagnostat est proposée dans le chapitre V. Toutefois, pour terminer cette description des méthodes de caractérisation des matériaux mises en œuvre dans cette thèse, il convient maintenant de décrire les dernières techniques utilisées pour caractériser le vieillissement (microstructural, endommagement en corrosion) de l'alliage 2024. Cette thèse ayant été effectuée en collaboration avec EADS et AIRBUS dont l'objectif vient d'être rappelé, il est apparu nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation couramment utilisées dans l'industrie aéronautique pour évaluer leur apport. Cela est indispensable pour déterminer le minimum de sensibilité attendue pour la méthode que nous proposerons.

II-1-C. Méthodes d'analyses des structures utilisées en aéronautique

II-1-C-a Mesures de conductivité

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur le site d'AIRBUS avec la collaboration de Mr. François Pons. La conductivité des échantillons a été évaluée en utilisant un appareil de contrôle par courant de Foucault « Elotest B300 » équipé du logiciel de cartographie CSCAN (Figure II-13(a)). Le principe de la mesure par courant de Foucault repose sur le fait que, lorsqu'un solénoïde est parcouru par un courant dit courant d'excitation i , alors il génère en son centre un champ magnétique H . Ainsi, lorsqu'un matériau métallique est placé dans un champ magnétique alternatif H_e , il apparaît dans ce matériau des courants électriques induits (courant de Foucault) i_c qui, à leur tour, génèrent un champ magnétique induit H_c qui s'oppose au champ H_e qui leur a donné naissance (Figure II-13(b)). Tout se passe donc comme si l'impédance électrique du solénoïde exciteur changeait lorsqu'il est approché du matériau à caractériser. En effet, deux phénomènes entrent en jeu : la variation de la composante résistive du matériau qui peut être associée à une dissipation d'énergie calorifique dans le matériau, et la variation de sa composante réactive, pouvant être associée à l'induction mutuelle entre le matériau étudié et le solénoïde.

La détection d'impédance repose donc sur l'analyse des variations d'impédance apparente de la bobine excitatrice. Afin d'obtenir des valeurs de conductivités précises, un étalonnage est effectué à l'aide de cales étalonnées en alliage d'aluminium de conductivités connues. Les trois cales étalon utilisées pour cette étude ont une conductivité de 17,1, 21,1 et 24 MS.m⁻¹. Les échantillons utilisés ont la même géométrie que les cales étalon ; ce sont des parallélépipèdes de 4 cm de côté et de 5 mm d'épaisseur.

La grandeur δ , appelée profondeur de pénétration conventionnelle, est alors définie comme la profondeur à laquelle l'amplitude des courants de Foucault induits est égale à celles des courants de Foucault en surface divisés par e^0 , la loi d'atténuation de ces courants étant une exponentielle. La grandeur δ dépend de la nature du matériau et peut être calculée par la relation :

$$\delta = \frac{503}{\sqrt{\pi \sigma \mu f}}$$

Avec σ la conductivité du matériau, μ_r la perméabilité relative du matériau (= 1 pour l'aluminium) et f la fréquence d'analyse.

Les documentations internes d'AIRBUS stipulent plusieurs précautions importantes à prendre avant toute mesure :

- ✓ L'épaisseur de la pièce se doit d'être supérieure à 3δ
- ✓ La mesure doit être effectuée à au moins 8 mm du bord de la pièce
- ✓ La mesure doit être faite sur une surface plane (ou dont le rayon de courbure est supérieur à 80 mm).

Ainsi, la fréquence d'analyse est adaptée afin que δ soit de l'ordre de 1 mm. La conductivité utilisée pour calibrer la fréquence est une conductivité approximative de l'aluminium, fixée pour le calcul à 20 MS.m^{-1} . La fréquence de travail a donc été fixée pour toutes les mesures à 30 kHz.

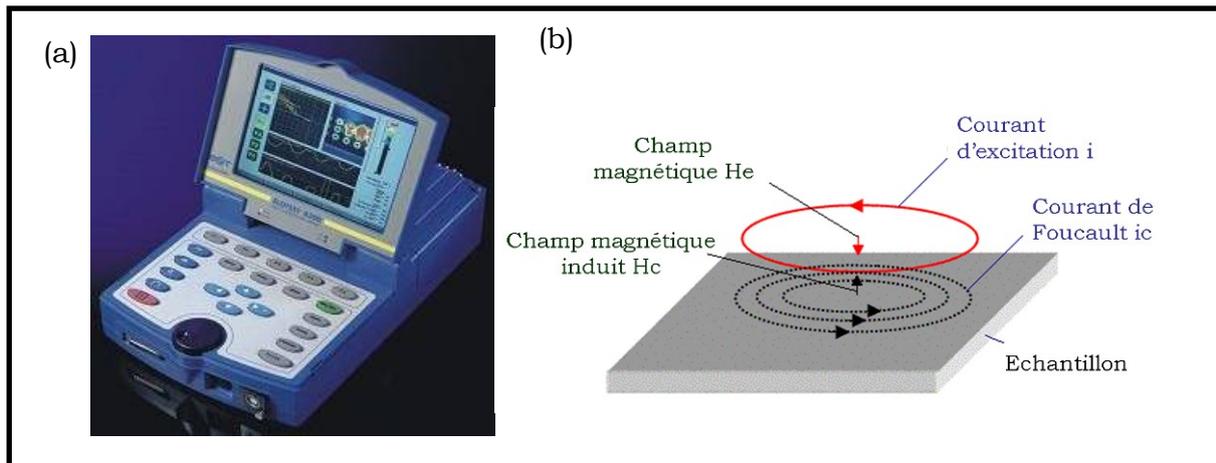


Figure II-13: (a) CSCAN utilisé pour les mesures de conductivité, (b) Principe physique permettant les mesures de conductivité.

II-1-C-b Mesures de dureté

Les mesures de dureté utilisables pour caractériser les matériaux de structure aéronautiques ont été menées à deux échelles différentes : nanodureté et macrodureté. Les essais de nanodureté ayant déjà été présentés, ils ne sont pas rappelés dans ce paragraphe. Les essais de macrodureté réalisés sont des essais Vickers c'est-à-dire que l'indenteur est une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces, égal à 136° . Pour ces essais, la charge appliquée a été fixée à 30 kg.

II-2. Matériau d'étude, l'alliage d'aluminium 2024-T351.

Cette thèse s'inscrit dans un partenariat avec des industriels du milieu aéronautique et se focalise sur les structures vieillissantes ; le matériau d'étude a été choisi en conséquence. L'alliage d'aluminium 2024-T351 utilisé pour la partie intrados de la voilure et le fuselage des A300 est donc l'alliage retenu pour cette étude. Ce matériau a été fourni par EADS sous la forme d'une tôle laminée de 50 mm d'épaisseur issue de la coulée 4-04-1103. Cette tôle a déjà été étudiée lors d'une étude concernant la prévision des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024 [AUGU-08] ; certaines caractérisations du matériau, déjà effectuées, n'ont par conséquent pas été refaites au cours de cette étude.

Etant donné les fortes relations existant entre propriétés mécaniques et électrochimiques d'une part et état microstructural d'autre part, une caractérisation du matériau d'étude d'un point de vue métallurgique, mécanique et électrochimique semble indispensable.

II-2-A. Etat métallurgique

La composition chimique de la tôle étudiée est présentée dans le Tableau II-1.

	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti
% (masse)	base	4,464	1,436	0,602	0,129	0,057	0,030

Tableau II-1: Composition chimique massique de l'alliage 2024-T351 étudié.

Le matériau de cette étude a subi, au cours de sa mise en forme, des étapes de laminage influant fortement sur la microstructure finale de la tôle. En effet, la littérature montre que le laminage induit une forte anisotropie des grains qui se répercute tant au niveau des propriétés électrochimiques, comme la sensibilité à la corrosion localisée, que des propriétés mécaniques. Etant donnée cette anisotropie, une attention particulière a été portée sur l'orientation des échantillons testés.

II-2-A-a *Caractérisation de la forme et de la taille des grains*

Une étude métallographique de l'alliage 2024 fourni a été réalisée ; comme le matériau a été fourni sous forme d'une tôle laminée, chaque plan caractéristique de la tôle a été caractérisé. Plusieurs échantillons dans chaque plan d'observation, *i.e.* L-TL, L-TC et TL-TC, ont été découpés et polis jusqu'à un état de surface dit « poli-miroir » (polissage à la pate diamantée jusqu'au 1/4 μm). L'observation de ces surfaces simplement polies permet une première analyse de la microstructure de l'alliage, notamment par l'identification de précipités intermétalliques grossiers. La macrostructure de l'alliage a ensuite été révélée par attaque métallographique au réactif de Keller (2 mL HF, 3 mL HCl, 5 mL HNO₃, 190 mL H₂O). Cette attaque est une attaque chimique dont la fonction est de révéler les joints de grains. L'échantillon est donc immergé dans le réactif pendant 8 à 15 secondes puis rincé abondamment à l'eau distillée et à l'éthanol avant d'être finalement séché avec précaution pour les observations au microscope optique.

La caractérisation de l'anisotropie de taille, d'orientation et de forme des grains a été menée par observation au microscope optique, en champ clair, des échantillons après cette attaque métallographique (Figure II-14(a)) ainsi que par observation sous lumière polarisée d'échantillons ayant subi une oxydation anodique (Figure II-14(b) [AUGU-08]). Cette figure met en évidence un allongement des grains dans la direction de laminage L.

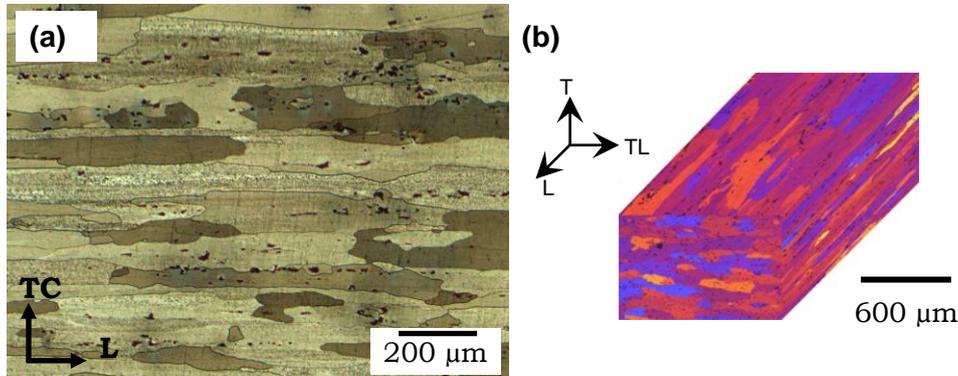


Figure II-14: Microstructure de l'alliage 2024 T351 étudié (a) après attaque au réactif de Keller, (b) après oxydation anodique [AUGU-08].

A partir de ces observations, la taille moyenne des grains selon les trois directions principales de la tôle a été déterminée par la méthode des intercepts linéaires. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-2.

Direction	L	TL	TC
Longueur moyenne des grains (μm)	700	300	100

Tableau II-2: Longueur moyenne des grains selon les trois directions principales de la tôle.

Une étude sur la même coulée a mis en évidence un gradient de taille de grains dans l'épaisseur de la tôle [PAUZ-08]. Cependant, il semblerait que ce gradient de taille soit localisé en peau de tôle sur une épaisseur de 4 mm. Afin de s'affranchir de ces évolutions microstructurales lors des analyses ou des essais mécaniques, tous les échantillons ont donc été prélevés en cœur de tôle.

II-2-A-b Caractérisation de la précipitation intragranulaire.

L'observation en microscopie optique, sans attaque métallographique, permet de mettre en évidence la présence de particules intermétalliques grossières décrites dans la littérature. Les micrographies de la Figure II-15 montrent un alignement de ces précipités selon la direction de laminage, beaucoup plus marqué dans le plan L-TC que dans le plan L-TL. Ces particules proviennent de la coulée et ont été dispersées et fragmentées lors des passes de laminage ce qui explique leur répartition sous formes de bandes. Cependant, les observations en microscopie optique ne permettent pas de différencier clairement les différents types de précipités évoqués dans la littérature.

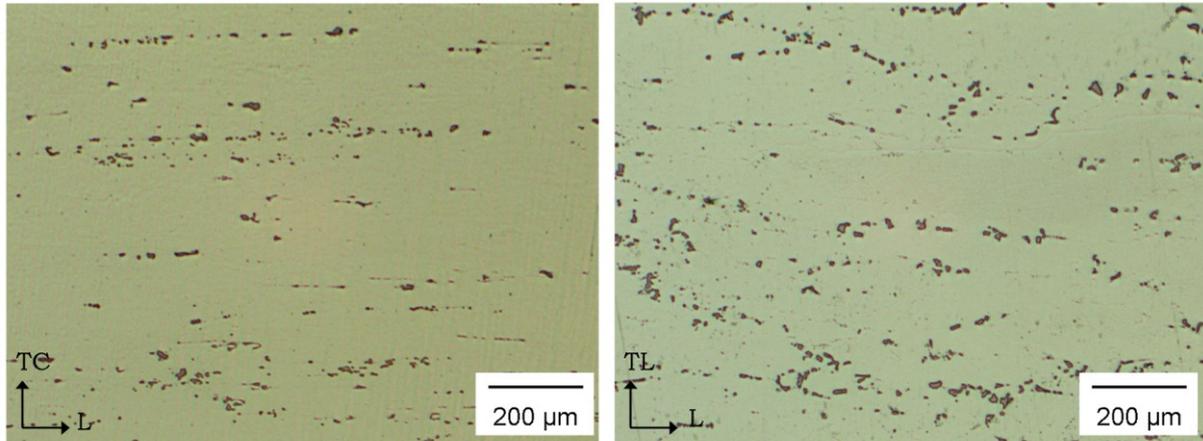


Figure II-15: Micrographies optiques de la tôle d'étude en alliage 2024 T351 (a) dans le plan L-TC et (b) dans le plan (L-TL).

L'utilisation de la microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés a permis de compléter l'étude précédente en précisant la nature des particules intermétalliques grossières par contraste chimique. Deux exemples de micrographies obtenues sont présentés en Figure II-16. Ces micrographies permettent d'identifier deux familles de précipités grossiers : des précipités de forme globulaire (Figure II-16 (a)) et d'autres de forme plus irrégulière (Figure II-16 (b)). Pour chacune de ces familles, au moins deux contrastes chimiques ont été observés ; ils correspondent à deux compositions différentes. Des analyses chimiques complémentaires par spectrométrie à dispersion d'énergie X ont permis l'identification de ces différentes phases :

- Les précipités globulaires clairs s'apparentent à des particules Al_2Cu .
- Les précipités globulaires foncés sont identifiés comme étant des particules de phase Al_2CuMg .
- Les particules irrégulières claires sont de type Al-Cu-Mn-Fe.
- Les particules irrégulières foncées sont de type Al-Cu-Mg-Mn-Fe-Si

Ces deux dernières phases sont souvent « enchevêtrées » (Figure II-16(b)).

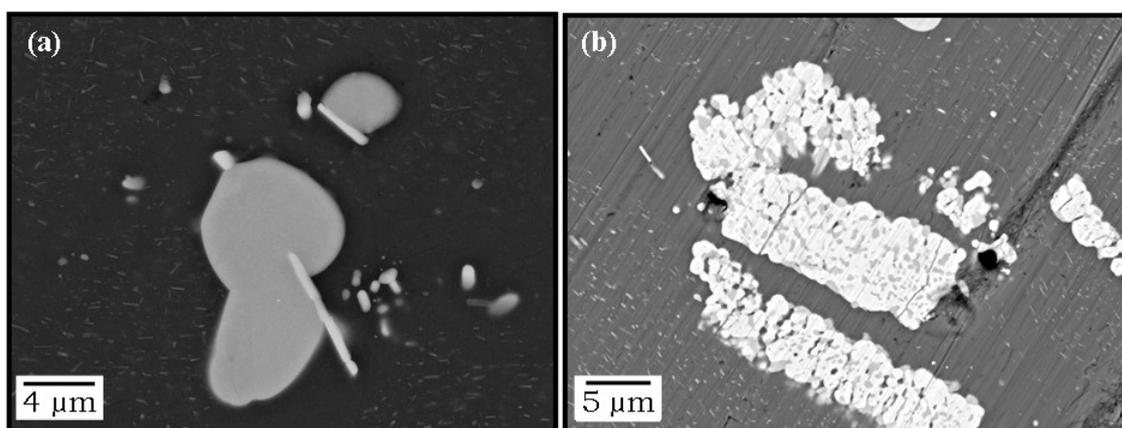


Figure II-16: Micrographies MEB de la précipitation grossière observable sur l'alliage 2024-T351 (a) précipités de forme globulaire, (b) précipités de forme irrégulière.

La littérature fait état d'une multiplicité de phases présentes dans l'alliage 2024, avec des compositions variables et leur possible aspect multiphasé [BOAG-09, WEI-98, GUIL-99]. En l'absence, lors de cette étude, d'analyses sur une grande quantité de précipités, les compositions données ci-dessus ne sauraient être

exhaustives et tendraient plutôt à fournir une vision globale de la précipitation de l'alliage.

De plus, une très fine précipitation intragranulaire, sous forme de dispersoïdes en bâtonnets ou en baguettes, est aussi clairement visible. Ces particules sont réparties de façon homogène dans le matériau, la plupart du temps sous forme de bandes dans la direction de laminage. Il est possible de remarquer notamment sur les micrographies de la Figure II-16 que la densité de ces particules est fortement réduite voire nulle à proximité des particules grossières. Ces zones dépourvues de précipités autour des particules grossières peuvent être expliquées par le mode de précipitation de l'alliage. En effet, la précipitation des particules intermétalliques grossières lors de la coulée est due à la diffusion d'atomes de soluté. La diffusion de ces atomes est limitée dans l'espace compte tenu de la vitesse de refroidissement de la tôle induisant, par la même, l'apparition de zones appauvries en soluté. Aucune précipitation ne peut donc intervenir dans ces mêmes zones lors des traitements thermomécaniques ultérieurs. La composition des précipités de petites dimensions n'a pas pu être déterminée lors des analyses EDS couplées aux observations au MEB.

La microscopie en transmission (MET) a permis de pallier ce problème. Le MET utilisé est un JEOL-JEM-2010 situé dans les laboratoires de l'Université Paul Sabatier (service commun TEMSCAN). Ce microscope est équipé d'un analyseur EDX dont la taille de spot varie de 1,5 à 30 nm. L'utilisation de cette technique de caractérisation nécessite des échantillons assez fins pour être transparents aux électrons. Les échantillons sont donc dans un premier temps polis mécaniquement sur papier au carbure de silicium (grade 4000) jusqu'à atteindre une épaisseur de 100 μm . Etant donné l'alliage d'étude, l'alliage 2024, il n'a pas été possible d'atteindre des épaisseurs plus fines sans risque de déformer les échantillons. La tôle pré-amincie a alors été découpée à l'emporte-pièce sous forme de disques de 3 mm de diamètre. Afin de rendre ces échantillons transparents aux électrons, ils subissent ensuite un traitement d'amincissement électrolytique effectué à -13 °C sur un TENUPO-50 avec un électrolyte dont la composition est la suivante : 900 mL de méthanol et 200 mL d'acide nitrique.

Les observations au MET mettent en évidence la présence de différents précipités intragranulaires:

- des dispersoïdes sous forme de plaquettes ou de baguettes à base majoritairement d'aluminium, de cuivre et de manganèse avec quelques traces de magnésium et de fer, Figure II-17(a et b). A partir de la bibliographie, cette phase peut être identifiée comme $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}$ [WEI-98, DLUB-98].
- des précipités en baguettes ou arrondis essentiellement composés d'aluminium (64 %at.), de cuivre (22 %at.), de fer (7 %at.), de manganèse (3,5 %at.) et de magnésium (3,5 %at.), notés 1 et 2 sur la Figure II-17(c) .
- des précipités de forme arrondie de diamètre variant entre 3 et 6 μm et dont la composition est 64 % Al, 27 % Cu et 29 % Mg (%at.), notés 3 et 4 sur la Figure II-17(c). Ces compositions sont très proches de celle de la phase S- Al_2CuMg

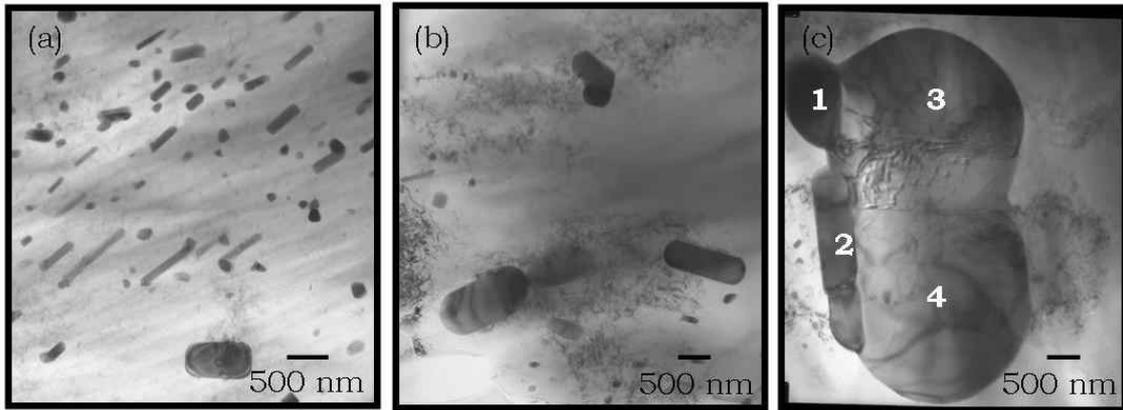


Figure II-17: Précipitation intragranulaire présente dans l'alliage 2024-T351 (a) dispersoïdes, (b) baguettes Al-Cu-Mn-Fe (c) précipités Al-Cu-Fe-Mn-Mg et Al-Cu-Mg.

II-2-A-c Caractérisation de la précipitation intergranulaire.

La revue bibliographique du chapitre I a mis en évidence le rôle majeur de la précipitation intergranulaire dans les mécanismes de corrosion de l'alliage 2024. Seule la microscopie électronique en transmission permet d'accéder à cette échelle de la matière.

L'analyse des joints de grains a révélé la présence d'une très fine précipitation à base d'Al, Cu, Mg. Ces précipités de forme allongée révèlent, pour certains du moins, un très fort taux en cuivre (de l'ordre de 20 %). D'autres précipités, un peu plus épais, ont été analysés et sont composés principalement d'Al, Cu et Mn. Ces deux types de précipités sont observables sur la Figure II-18.

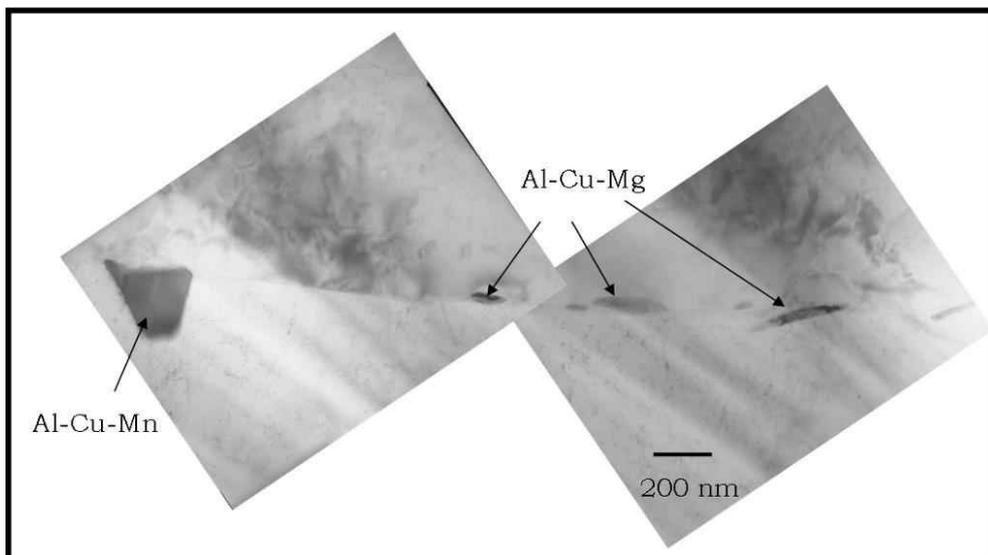


Figure II-18: Montage de micrographies MET illustrant la précipitation intergranulaire de l'alliage 2024-T351.

Enfin, aucune zone dépourvue en précipités (PFZ) n'a été observée sur le matériau à l'état de réception. Toutefois, une PFZ a pu être révélée par un traitement thermique comme le montre la Figure II-19. Ces résultats sont en accord avec la littérature notamment avec les travaux de Zhang et Frankel qui ont démontré qu'une PFZ est visible à l'état T8 mais pas à l'état T3 [ZHAN-03b].

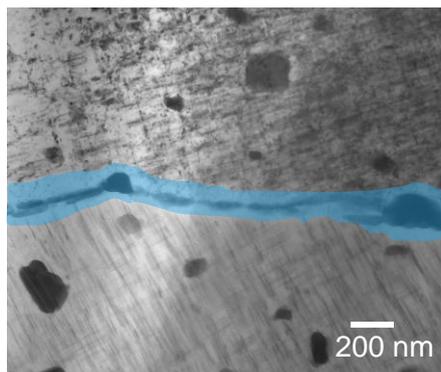


Figure II-19: Micrographie MET d'un joint de grains de l'alliage 2024 T351 après traitement thermique [AUGU-08].

II-2-B. Propriétés Mécaniques

Cette étude a pour objectif de mettre en évidence et de comprendre les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion lors d'expositions à un milieu corrosif alternant phases d'immersion et d'émersion. La mise en évidence d'un endommagement global se fait principalement par le biais d'essais de traction. Toutes les éprouvettes de traction de cette étude ont la même géométrie explicitée dans la partie II-1-A-a (page 60). Plusieurs essais de traction ont donc été effectués sur le matériau livré afin d'estimer les propriétés mécaniques initiales du matériau et de les comparer ensuite à celles mesurées sur des échantillons corrodés. La Figure II-20 présente deux essais de traction, effectués sur des éprouvettes en alliage 2024-T351 sollicitées dans la direction TC.

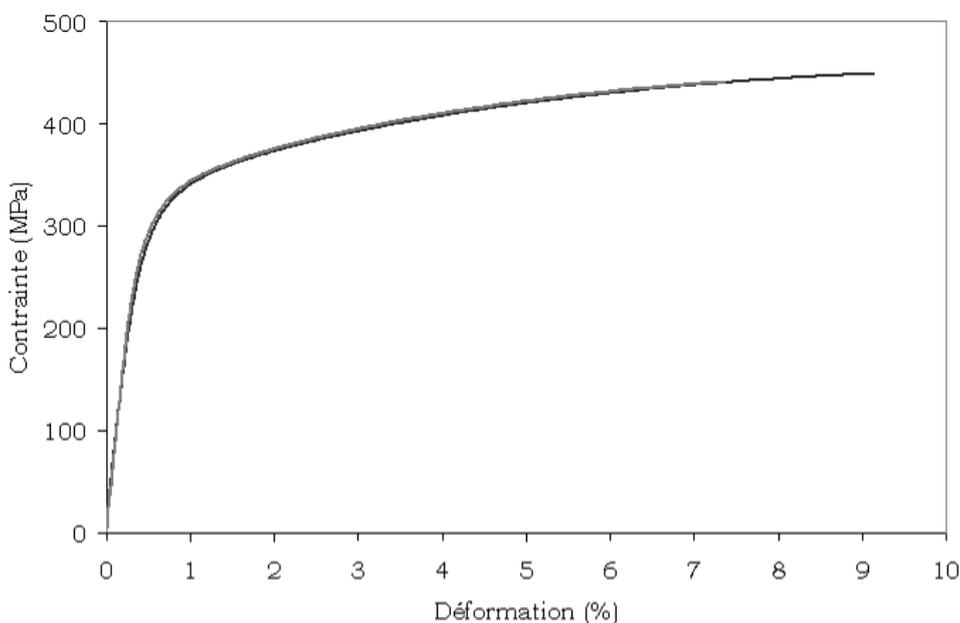


Figure II-20: Courbes contrainte-déformation de deux éprouvettes de traction en alliage 2024 T351 sollicitées dans la direction TC.

Tout d'abord, il est possible de remarquer une très bonne reproductibilité des résultats, qui ont permis l'estimation des propriétés mécaniques du matériau sain, c'est-à-dire en l'absence de tout endommagement par corrosion ou traitement de

vieillesse microstructural. Ainsi, pour la suite de cette étude, les valeurs de référence des propriétés mécaniques en traction sont celles décrites dans le Tableau II-3 ; les grandeurs retenues comme étant significatives sont : la contrainte maximale, notée R_m , la limite élastique $R_{p0,2}$, et l'allongement à rupture $A\%$.

Propriétés	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (Mpa)	$A\%$
Référence	450	305	9,2

Tableau II-3: Propriétés mécaniques de référence du matériau d'étude pour une sollicitation en traction selon la direction TC.

L'analyse du faciès de rupture, dont une partie est présentée sur la Figure II-21, met en évidence un comportement ductile du matériau caractérisé par la présence de nombreuses cupules. Il est possible d'observer deux échelles de ductilité, de la macroductilité et de la microductilité, pouvant être mises en relation avec, d'une part, la présence de particules intermétalliques grossières identifiées lors de l'analyse de la microstructure, et d'autre part, la fine précipitation intragranulaire observée au MEB (Figure II-16).

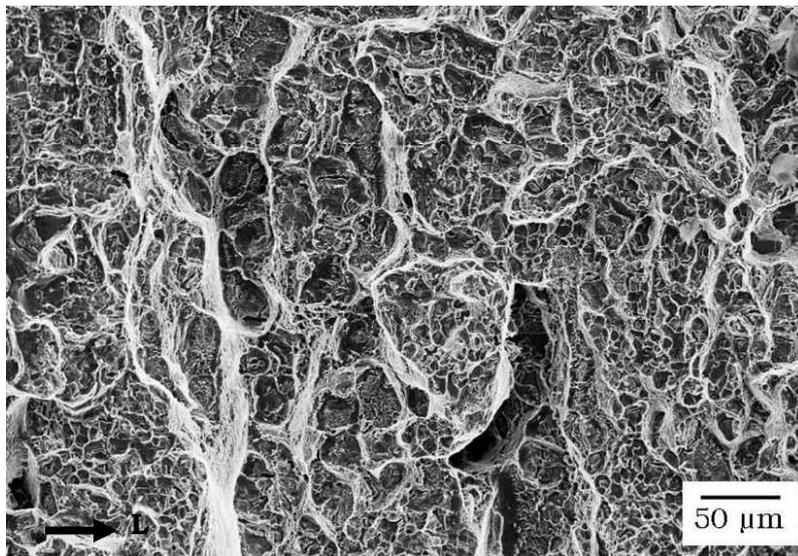


Figure II-21: Micrographie MEB d'une partie du faciès de rupture d'une éprouvette de traction non corrodée sollicitée dans la direction TC.

La macrodureté de l'alliage à l'état T351 a été estimée par essais Vickers avec une charge de 30 Kg. La dureté du matériau est de 135 HV₃₀, valeur correspondant à une moyenne de 5 essais.

II-2-C. Propriétés physico-chimiques

Afin de compléter cette caractérisation de l'alliage 2024-T351, des essais de suivi de potentiel libre ont été menés comme cela a été indiqué dans le paragraphe II-1-A-d (page 65). Pour rappel, le potentiel en circuit ouvert (OCP pour Open Circuit Potential) a été évalué en milieu NaCl 1M à 22 °C. Trois essais ont été effectués ; les résultats montrent une bonne reproductibilité avec un potentiel estimé à -633 ± 2 mV/ECS. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Augustin lors d'essais de polarisation potentiocinétique avec une vitesse de

balayage en potentiel de 500 mV/h [AUGU-08] sur la même tôle. Elle a relevé, sur la courbe intensité-potentiel obtenue, un seul potentiel de rupture à -640 mV/ECS. La légère différence entre ces deux valeurs peut être expliquée par le fait que des valeurs issues d'essais de polarisation potentiocinétique avec une telle vitesse de balayage ne correspondent pas à une mesure réalisée dans des conditions d'équilibre contrairement aux mesures d'OCP telles qu'elles sont réalisées.

Dans un second temps, des essais d'impédance ont été effectués comme cela a été décrit dans le paragraphe II-1-A-d (page 65). Les diagrammes de Nyquist de trois échantillons différents immergés en milieu NaCl 1M ont été tracés immédiatement après l'immersion (en tenant compte bien entendu du temps nécessaire pour la réalisation de la mesure telle qu'elle est décrite dans le paragraphe II-1-A-d.); ils sont présentés sur la Figure II-22. Une bonne reproductibilité des résultats est observée notamment pour les fréquences supérieures à 10 Hz. Les diagrammes obtenus sont tous caractérisés par une boucle capacitive dans la gamme des moyennes et hautes fréquences. La comparaison de ces diagrammes correspondant à du matériau non corrodé à ceux obtenus pour des échantillons corrodés dans différentes conditions permettra d'améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion intervenant lors des différents essais de corrosion.

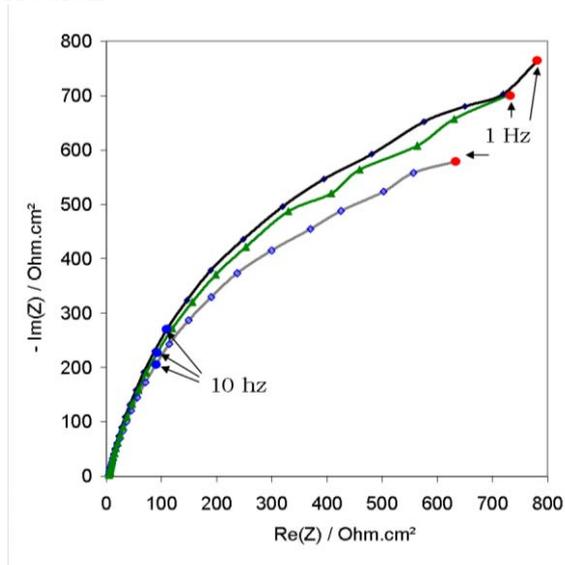


Figure II-22: Diagrammes de Nyquist obtenus sur de l'alliage 2024 T351 non corrodé en milieu NaCl 1M.

III. Corrosion intergranulaire et mécanismes associés : influence des conditions d'exposition au milieu agressif

<i>III-1. Sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 : comparaison entre essais de corrosion avec immersion continue et essais avec immersion/émersion</i>	<i>89</i>
III-1-A. Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles du matériau corrodé.....	89
III-1-B. Approche locale : caractérisation de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire et description de l'endommagement en corrosion selon des critères statistiques	91
III-1-C. Approche locale, complément : premières propositions de mécanismes de corrosion intergranulaire	96
<i>III-2. Mise en évidence des mécanismes de corrosion intergranulaire lors d'essais de corrosion avec immersion/émersion alternées.....</i>	<i>100</i>
III-2-A. Développement d'un montage expérimental dédié	100
III-2-B. Mise en évidence de contraintes mécaniques dans les défauts de corrosion intergranulaire lors d'essais de cyclage avec émersion à basse température	102
III-2-C. Evaluation de la concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion intergranulaire.....	107
<i>III-3. Validation des mécanismes et étude complémentaire.....</i>	<i>110</i>
III-3-A. Caractérisation de l'endommagement en corrosion par des mesures électrochimiques	110
III-3-B. Modification des paramètres d'essais : effet d'un rinçage	113
III-3-B-a Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles.	114
III-3-B-b Approche locale : morphologie de la corrosion intergranulaire .	115
III-3-C. Modification des paramètres d'essais : effet du nombre de cycles	117
III-3-C-a Approche locale : morphologie de la corrosion intergranulaire .	119
<i>III-4. Conclusions</i>	<i>123</i>

Dans ce chapitre, le premier objectif est d'essayer de reproduire dans la mesure du possible les conditions d'exposition réelles à un milieu agressif naturel d'un aéronef en service. On entend par environnement naturel un milieu contenant des ions chlorures par opposition à des milieux comme le skyrol par exemple. L'étude est ainsi focalisée sur l'influence des conditions d'exposition à une solution contenant des ions chlorures sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024 à l'état T351. L'endommagement en corrosion développé après des essais d'immersion continue, essais réalisés classiquement en laboratoire, est comparé à celui observé après des essais immersion / émergence alternés (essais dits de cyclage) considérés comme plus représentatifs d'une exposition réelle. L'influence de la température lors de la phase d'émergence est également analysée. Deux types d'essais de corrosion avec immersion / émergence alternés ont ainsi été développés : des essais de cyclage à température ambiante et des essais de cyclage avec passage à basse température (-20°C) lors de la phase d'émergence. L'une des hypothèses de départ pour ces derniers essais est que l'exposition à des températures très basses lors de la phase d'émergence pourrait, du fait de la solidification de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion, entraîner une modification du développement de la corrosion sur des pièces de structures aéronautiques en aluminium lors de leur utilisation en service. Pour tous les essais de corrosion réalisés, l'endommagement induit par la corrosion a été évalué dans un premier temps au niveau macroscopique par la mesure des propriétés mécaniques résiduelles d'éprouvettes de traction pré-corrodées. Dans un second temps, des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis d'obtenir une description statistique de l'endommagement par corrosion. La démarche expérimentale est basée sur l'observation systématique de plus d'une centaine de défauts pour chaque condition d'exposition considérée.

Le second objectif est alors d'identifier les clefs pour comprendre et expliquer les différences observées entre immersions continues et immersion / émergence alternés. Le développement d'un essai dédié a permis une meilleure compréhension des phénomènes impliqués. Ce montage expérimental permet de mesurer la déflexion d'un échantillon mince corrodé en fonction de la température par le biais d'un extensomètre laser. A partir de ces mesures, non seulement les contraintes induites en surface par la solidification de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion lors d'une exposition à des températures basses mais aussi, la concentration de ce même électrolyte ont ainsi pu être évaluées pour chaque condition étudiée.

Afin de confirmer les résultats obtenus par ce montage innovant, des essais de cyclage complémentaires, avec des périodes de rinçage ou un nombre de cycles modifié, ainsi que des mesures de potentiels d'abandon et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisés. Les résultats obtenus sont présentés à la fin de ce chapitre.

III-1. Sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 : comparaison entre essais de corrosion avec immersion continue et essais avec immersion/émersion

III-1-A. Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles du matériau corrodé

Afin d'évaluer globalement le dommage induit par la corrosion, des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes pré-corrodées dans les conditions présentées au paragraphe II-1-A-a (page 60). Ces essais visent à donner une description macroscopique du dommage car le volume de matière testé comporte une grande quantité de joints de grains qui peuvent être ou non corrodés lors des essais de corrosion. La Figure III-1 présente les résultats des essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées (24 h, 72 h, CA, CF) ainsi que ceux effectués sur du matériau non corrodé, noté NC, pour comparaison. La Figure III-1(a) présente, pour chaque condition d'exposition, une courbe représentative. Rappelons que la contrainte maximale est définie comme la charge maximale rapportée à la section apparente de l'éprouvette, section constituée à la fois d'une zone périphérique, plus ou moins étendue, affectée par des défauts de corrosion et d'une zone plus profonde non endommagée.

Excepté pour le test d'immersion continue de 72 h, les courbes se superposent dans le domaine de l'élasticité. On note cependant une diminution de la limite d'élasticité pour les éprouvettes corrodées par rapport aux échantillons non corrodés. La limite d'élasticité mesurée chute d'environ 20 % pour une immersion continue de 24 h, de 30 % pour des essais de cyclage et de 40 % pour une immersion de 72 h. Dans le domaine plastique, les courbes ont également des allures similaires. Ceci tend à montrer que les éprouvettes corrodées et non corrodées suivent les mêmes lois de comportement en traction au-delà de l'effet de structure induit par l'ouverture plastique et l'émoussement des défauts les plus longs. La propagation de la corrosion peut, dans ce cas, être assimilée à la diminution de la section portante de l'éprouvette. Par ailleurs, le fait que la loi de comportement ne soit pas modifiée indique que les défauts de corrosion intergranulaire sont distribués de manière assez homogène le long de la partie utile de l'éprouvette.

De plus, il semblerait que la courbe de traction correspondant à une éprouvette immergée pendant 72 h puisse être divisée en trois zones de déformation : une première jusqu'à 0,2 % de déformation, une seconde entre 0,2 et 0,6 % et la dernière au-delà de 0,6 % de déformation. Les deux premiers domaines de déformation se différencient par des pentes différentes. Il est ainsi possible de faire correspondre la première zone au domaine d'élasticité et la seconde à un comportement plastique du métal. Cette dernière peut alors être interprétée comme un domaine de déformation pendant lequel les défauts de corrosion intergranulaire les plus longs s'ouvrent et se plastifient. Une fois ces défauts ouverts plastiquement, le matériau retrouve une loi de comportement analogue à celle de l'alliage sans effet d'entaille. Il est possible de supposer que plus ces défauts sont nombreux plus l'effet sur la courbe de traction sera marqué. Par ailleurs, cette modification de la courbe de traction ne semble pas observable pour des éprouvettes corrodées selon des effets de cyclage. Ceci pourrait traduire le fait que, lors d'essais de cyclage, la taille et / ou la morphologie des défauts développés n'induisent pas d'effet mécanique de structure assez intense pour qu'il soit observé par le tracé de ces courbes de traction.

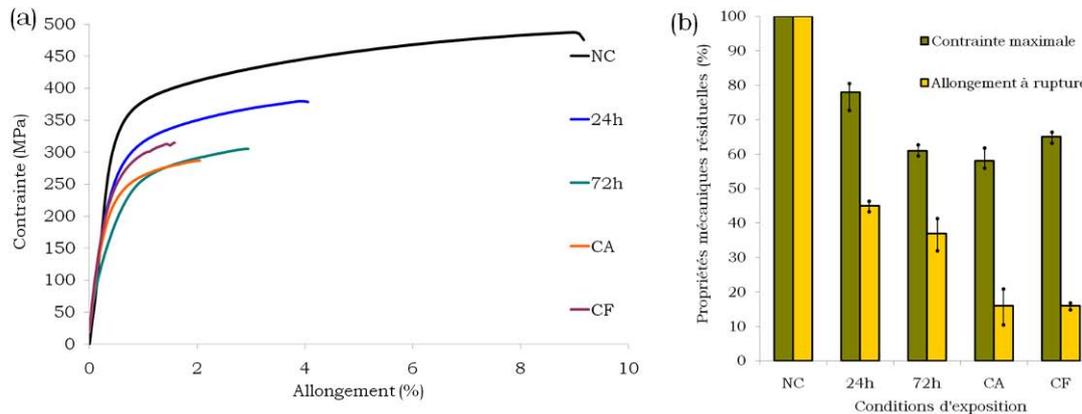


Figure III-1: (a) Courbes représentatives de traction pour chaque condition testée (b) Propriétés mécaniques résiduelles après les différents tests de corrosion. NC correspond à des échantillons de référence non corrodés.

Suivant ces hypothèses, la diminution progressive de la contrainte maximale lorsque la durée d'immersion augmente pour des essais d'immersion continue, par comparaison avec la contrainte maximale relevée pour une éprouvette non corrodée, semble montrer, en accord avec les travaux d'Augustin [AUGU-07], que la propagation de la corrosion intergranulaire peut être associée à la croissance d'une zone non portante mécaniquement. Ainsi, la contrainte maximale à rupture a été choisie comme paramètre pertinent pour évaluer l'endommagement par corrosion après exposition en milieu corrosif. Cependant, le taux d'écrouissage relativement modeste de l'alliage ne facilite pas la tâche. La Figure III-1(b) présente les propriétés mécaniques résiduelles moyennes de trois éprouvettes corrodées pour chaque condition de corrosion. Compte-tenu du mode de détermination de la limite conventionnelle d'élasticité $R_{p0,2}$ et de l'erreur relative plus importante sur cette valeur par rapport aux données de contraintes maximales et d'allongement à rupture, ces résultats ne sont pas présentés sur la Figure III-1. Les résultats sont présentés sous forme d'un ratio, en pourcentage, entre propriétés mesurées sur un matériau corrodé et propriétés d'un matériau non corrodé. Afin de préciser l'amplitude de la dispersion des résultats, les valeurs minimales et maximales obtenues sont aussi indiquées. Dans un premier temps, il est possible de remarquer que, quelle que soit la condition de corrosion considérée, l'exposition en milieu contenant des ions chlorures mène à un abattement de la contrainte maximale. L'allongement à rupture suit une évolution similaire avec une diminution drastique de la déformation à rupture pour les échantillons corrodés. Il permet, en ce sens, d'évaluer l'état d'endommagement sans pour autant fournir un niveau de précision aisément exploitable pour décrire une cinétique d'endommagement.

Ces résultats montrent aussi que la contrainte maximale moyenne mesurée après essais de cyclage à température ambiante (CA) est plus faible que celle relevée pour les essais d'immersion continue quelle que soit leur durée. Pour ce qui concerne l'allongement à rupture, il est réduit de façon significative atteignant à peine 16 % de la valeur de référence.

Pour les essais de cyclage à froid (CF), la contrainte maximale moyenne est plus faible que celle mesurée pour des essais d'immersion continue de 24 h mais sensiblement équivalente à celle obtenue lors d'essais d'immersion continue de 72 h. Cependant, compte tenu des conditions de l'essai, caractérisées notamment par une période d'émersion à l'air à -20 °C qui limite, voire stoppe, le déroulement des processus de corrosion, il est entendu que les processus de corrosion ne

peuvent se dérouler que pendant 24 h, c'est-à-dire le temps cumulé des trois périodes d'immersion. Enfin, l'allongement à rupture pour les essais CF est très réduit, lui aussi, à 16 % de la valeur de référence.

Ainsi, ces premiers résultats montrent, d'une part, que des essais de corrosion avec immersion / émergence alternées sont plus endommageants au niveau mécanique que des essais d'immersion continue ; d'autre part, ils mettent en évidence le fait que les essais de cyclage à température ambiante ou à basse température semblent induire, du point de vue mécanique, un endommagement apparemment similaire.

III-1-B. Approche locale : caractérisation de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire et description de l'endommagement en corrosion selon des critères statistiques

De manière générale, la morphologie de la corrosion développée pour chaque condition d'exposition au milieu corrosif a été caractérisée par microscopie optique. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont aussi été réalisées afin de fournir une description plus précise du dommage. Quel que soit l'essai de corrosion réalisé, l'endommagement en corrosion observé correspond majoritairement à de la corrosion intergranulaire. La Figure III-2 présente des exemples de défauts de corrosion intergranulaire observés après 24 h d'immersion (Figure III-2(a)), 72 h d'immersion (Figure III-2(b)), un essai CA (Figure III-2(c et d)), et un essai CF (Figure III-2(e et f)). Le mode d'imagerie, électrons secondaires ou rétrodiffusés, a été adapté dans l'optique de mettre en exergue les caractéristiques morphologiques importantes.

La comparaison des micrographies obtenues sur des échantillons ayant subi des immersions continues de 24 h et 72 h, respectivement Figures III-2(a) et III-2(b), met en évidence, outre une profondeur accrue, un élargissement des défauts de corrosion avec le temps d'immersion. De plus, la comparaison des défauts de corrosion intergranulaire développés lors d'immersions continues (Figure III-2(a et b)) et lors d'essais de cyclage (Figure III-2(c à f)) montre que des essais de cyclage induisent une ramification accrue des défauts. Par ailleurs, alors que seuls les joints de grains sont corrodés lors d'immersions continues, il semblerait que les essais d'immersion/émergence alternées mènent non seulement à l'attaque des joints de grains mais aussi à celle des sous-joints de grains adjacents.

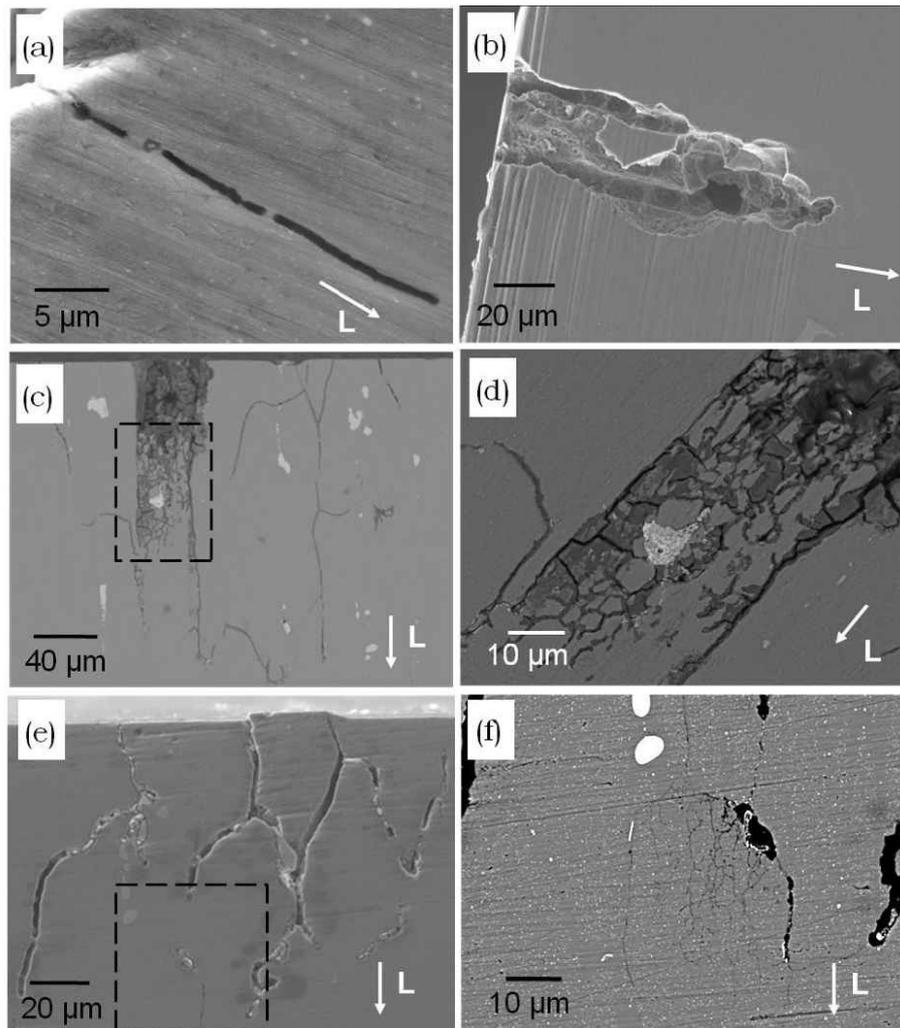


Figure III-2: Micrographies en MEB-FEG des échantillons corrodés. Morphologies représentatives de défauts de corrosion intergranulaire développés durant (a) une immersion continue de 24 h, (b) une immersion continue de 72 h, (c, d) un essai CA, (e, f) un essai CF.

Ces différences de morphologie observées, une analyse statistique des défauts de corrosion a été effectuée pour compléter la description de l'endommagement. Cette analyse se base uniquement sur des observations en microscopie optique des défauts de corrosion intergranulaire. Dans le cas des immersions continues de 24 h et de 72 h, le nombre de défauts observés après l'analyse d'un cube corrodé était inférieur à 100. Afin d'obtenir des données statistiques représentatives, l'analyse d'un second cube corrodé dans les mêmes conditions a été effectuée. Pour les échantillons ayant subi des essais de cyclage, l'observation des 4 sections d'un seul cube a été suffisante, le nombre de défauts de corrosion intergranulaire étant plus important pour ces conditions-là. Ces considérations expliquent la différence de longueur totale analysée entre les immersions continues et les essais de cyclage. Les principaux résultats sont répertoriés dans le Tableau III-1.

Test de corrosion	24 h	72 h	CA	CF
Nombre de joints de grains corrodés / Nombre de joints de grains observés	0,16	0,19	0,35	0,46
Profondeur moyenne (µm)	69	72	111	53
Profondeur maximale (µm)	313	380	430	246
Longueur totale analysée (mm)	82,8	82,8	41,5	49,2
Nombre de défauts observés	133	138	106	193
Longueur cumulée de joints de grains corrodés / Longueur totale analysée (mm/mm)	0,09	0,15	0,57	0,35

Tableau III-1: Analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion développés lors d'essais d'immersions continues et cyclées.

Dans un premier temps, il est possible de remarquer, par la comparaison des résultats obtenus après 24 h et 72 h d'immersion continue, que l'augmentation du temps d'immersion se traduit par une légère augmentation du taux de joints de grains corrodés ainsi que de la profondeur moyenne des défauts. La profondeur maximale et la longueur cumulée de joints de grains sont, quant à elles, en hausse. L'évolution relativement limitée de ces données statistiques entre 24 h et 72 h d'immersion continue, au moins pour ce qui concerne la profondeur moyenne, induit un questionnement sur la cause de la dégradation des propriétés mécaniques plus importante pour une durée d'immersion plus longue (72h) mise en évidence sur la Figure III-1. Afin d'améliorer la compréhension des données statistiques, les distributions des tailles de défauts de corrosion développés après 24 h et 72 h d'immersion continue ont été tracées sur la Figure III-3(a et b). La comparaison de ces distributions ne met en évidence aucune différence significative, si ce n'est la présence de quelques très longs défauts après 72 h d'immersion continue qui n'ont pas été observés après seulement 24 h d'immersion. Ceci, ajouté au fait que la loi de comportement mécanique ne semble pas modifiée, suggère l'influence d'un autre paramètre, non accessible par l'analyse statistique effectuée. Ce paramètre semble pouvoir être mis en évidence par les observations MEB (Figure III-2(a et b)). En effet, il est possible que la géométrie tridimensionnelle d'un défaut influe sur sa nocivité du point de vue mécanique. L'observation comparée des défauts de corrosion intergranulaire développés après des immersions continues de 24 h (Figure III-2(a)) et de 72 h (Figure III-2(b)) tend à expliciter l'influence de l'aspect tridimensionnel de la géométrie des défauts sur leur nocivité lors d'essais mécaniques. Ainsi, après 24 h d'immersion, les défauts sont fins et des ligaments de matière persistent à relier la matière de part et d'autre du défaut. A contrario, l'augmentation de la durée d'immersion se traduit par un élargissement du défaut de corrosion et la dissolution des ponts de matière encore présents. Cette modification de morphologie, non mesurée par les données statistiques, pourrait alors impacter la nocivité des défauts développés et expliquerait l'endommagement mécanique plus important après 72 h d'immersion continue.

Pour ce qui concerne les essais CA, le Tableau III-1 montre clairement une augmentation de tous les paramètres étudiés par rapport aux essais en immersion continue qu'il s'agisse d'un essai de 24 h ou de 72 h : taux de joints de grains corrodés, profondeurs moyenne et maximale ainsi que longueur cumulée de joints de grains attaqués sont bien supérieurs après un essai CA. L'attention est portée sur le fait que ces valeurs sont non seulement supérieures à celles reportées pour une immersion continue de 24 h mais aussi à celles reportées pour une immersion

de 72 h. Le tracé des distributions, Figure III-3(c), met en évidence la forte proportion de très longs défauts comparativement aux essais d'immersion continue. Ceci tend à montrer que les essais de cyclage à température ambiante favorisent la propagation des défauts de corrosion intergranulaire. Ces données morphologiques sont en accord avec les résultats des essais mécaniques (Figure III-1) et confirment que l'endommagement en corrosion du matériau est accru lors d'essais de cyclage à température ambiante en milieu contenant des ions chlorures par comparaison à des immersions continues.

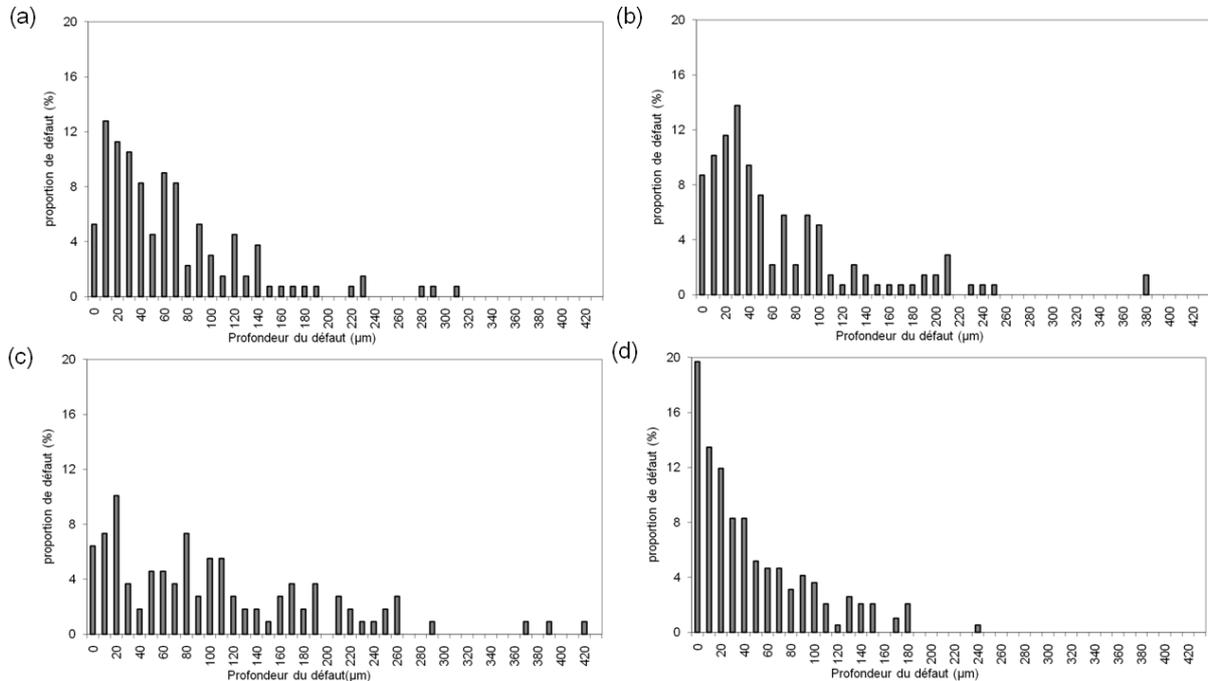


Figure III-3: Distribution de la taille des défauts de corrosion intergranulaire mesurée après (a) une immersion continue de 24 h, (b) une immersion continue de 72 h, (c) un essai CA, (d) un essai CF.

Pour ce qui concerne les essais CF, le taux de joints de grains corrodés est le plus élevé alors que la profondeur moyenne et la profondeur maximale sont inférieures aux valeurs relevées pour les autres conditions d'immersion, y compris pour une immersion continue de 24 h. Ainsi, il semblerait que des essais de cyclage avec phase d'émersion à basse température favorisent l'initiation de défauts de corrosion au dépend de la propagation des défauts existants. Cette hypothèse est confirmée par le tracé de la distribution des défauts (Figure III-3(d)) qui met clairement en évidence une très large proportion de tout petits défauts. En effet, près d'un défaut sur trois est caractérisé par une profondeur inférieure à 20 µm. Il est raisonnable de supposer que la valeur de longueur cumulée de joints de grains, plus importante que celles reportées dans le cas des immersions continues, soit imputable à cette nette augmentation du nombre de défauts initiés.

Cependant, en dépit du très grand nombre de défauts présents, les données statistiques et les distributions associées concernant la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire développés lors d'essais CF ne sauraient expliquer à elles seules la dégradation des propriétés mécaniques observées sur la Figure III-1. Une valeur plutôt faible de profondeur maximale, et une profondeur moyenne similaire à celles relevées pour les immersions continues sont relativement en accord avec la diminution de la contrainte maximale. En revanche, aucune de ces données statistiques ne permet d'expliquer la chute drastique de l'allongement à rupture

après un essai CF. Ces résultats en apparence antagonistes entre données morphologiques des défauts de corrosion et propriétés mécaniques résiduelles suggèrent une dégradation volumique supplémentaire du matériau en amont des défauts de corrosion. Comme proposé par Petroyannis et ses collaborateurs lors d'essais de corrosion sur l'alliage d'aluminium 2024 en milieu EXCO, cet endommagement pourrait correspondre à la présence d'une zone enrichie en hydrogène [PETR-05]. La prise en compte de la présence d'hydrogène en amont du défaut de corrosion intergranulaire expliquerait la diminution significative des propriétés mécaniques et tout particulièrement de l'allongement à rupture. En effet, l'étude bibliographique a montré que l'hydrogène modifie principalement la ductilité du matériau, et de ce fait, affecte préférentiellement l'allongement à rupture. Ainsi, un mécanisme apparenté à de la fragilisation par l'hydrogène serait à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques dans le cas d'essais CF. Ce mécanisme d'endommagement suppose néanmoins, non seulement une production importante d'hydrogène en fond de défaut mais aussi et surtout sa diffusion dans le matériau. Afin d'évaluer la pertinence de cette hypothèse, des dosages par fusion des échantillons corrodés selon les quatre conditions d'essai ont été effectués. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-2 ; ils sont comparés à la teneur en hydrogène du matériau sain.

Conditions de corrosion	Non corrodé	24 h	72 h	CA	CF
Teneur en hydrogène (ppm)	4-12	11	23	24-25	48-89

Tableau III-2 : Teneur en hydrogène mesurée par IGA pour des échantillons corrodés et non corrodés.

Quelques précisions sont nécessaires afin de ne pas faire d'erreur d'interprétation sur ces résultats. Tout d'abord, les dosages ont été effectués sur un seul échantillon pour les essais d'immersion continue de 24 h et de 72 h et sur deux échantillons pour le matériau brut et les échantillons corrodés selon les essais de cyclage. De plus, la taille des échantillons pour effectuer des analyses par IGA est très faible, de l'ordre de 0,2 g. Ainsi, il est plus que probable que la taille des échantillons ne soit pas suffisante pour être représentative d'une teneur moyenne en hydrogène. Les défauts de corrosion sont des phénomènes locaux, la production d'hydrogène au cours de processus de corrosion l'est donc aussi. Ainsi, il n'est pas étonnant que des variations relativement importantes de teneur en hydrogène soient mesurées. Cependant, malgré l'amplitude de ces variations, des tendances sont observables notamment un enrichissement significatif en hydrogène pour les échantillons corrodés selon des essais de cyclage. La teneur en hydrogène la plus élevée est mesurée sur les échantillons corrodés selon les essais CF. Il serait aisé de penser que les produits de corrosion, sous forme d'hydroxydes, dans les défauts sont à l'origine de cette augmentation significative de la teneur en hydrogène d'un échantillon corrodé par rapport à un échantillon non corrodé. Cependant, l'étude morphologique de la corrosion dans le cas d'essais CF révèle non seulement une étendue plus faible mais surtout une longueur cumulée de joints de grains corrodés bien inférieure à celle reportée pour les essais CA. Ainsi, si seuls les produits de corrosion étaient responsables de la teneur en hydrogène mesurée, alors les échantillons CA devraient présenter une teneur en hydrogène supérieure à celle correspondant aux autres conditions d'exposition ; or, ce n'est pas le cas. Il est alors possible de conclure, en supposant néanmoins que la couche externe de corrosion n'est pas affectée par le cyclage thermique, qu'une partie de l'hydrogène produit lors des processus de corrosion a pénétré dans le matériau et généré un enrichissement local. Il n'est pas aisé de préciser, à ce stade, les types de piège fixes

ou mobiles qui participent à cet enrichissement. Il est tout de même possible de supposer, sans trop de risque, que l'hydrogène est produit à la température ambiante sur un matériau qui vient de subir un cyclage à basse température. Ce cyclage peut générer des écaillages locaux de la couche d'oxyde et, par là même, faciliter les conditions d'absorption. Il peut également être proposé un mécanisme impliquant la plasticité induite par le cyclage thermique dès l'instant où une transformation de phase générant une expansion de volume se développe au sein des défauts de corrosion intergranulaire. Il est également envisageable d'imaginer une sorte de rochet thermique induisant à chaque cycle thermique un incrément de plasticité, localisée ou pas en fonction du ratio entre la zone affectée par la corrosion et le matériau sain et suivant la distribution et la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire. Dans ces scénarii, un enrichissement en hydrogène est parfaitement envisageable impliquant les pièges microstructuraux déjà présents ainsi que le piégeage et le transport par les dislocations.

III-1-C. Approche locale, complément : premières propositions de mécanismes de corrosion intergranulaire

En dépit de morphologies de corrosion très différentes non seulement entre immersion continue et essais de cyclage mais aussi entre essais de cyclage avec émergence à température ambiante et émergence à -20 °C, des caractéristiques communes ont pu être mises en évidence pour tous les échantillons corrodés. En effet, quelles que soient les conditions d'exposition étudiées, seule de la corrosion intergranulaire se développe et la présence de particules intermétalliques grossières le long des joints de grains corrodés est relevée. La Figure III-4 illustre ces propos par l'observation d'échantillons corrodés dont les joints de grains sont parsemés de trous. Ces trous sont probablement les traces de particules intermétalliques comme le suggèrent les intermétalliques partiellement attaqués encore observables dans certaines cavités. Ces observations sont en accord avec la littérature et notamment le phénomène de corrosion co-opérative mettant en relation la réactivité des particules intermétalliques et la corrosion intergranulaire [HASH-10, HUGH-10, HUGH-11, BOAG-11, GLEN-11, KING-11].

Des analyses EDX effectuées sur les zones notées 1, 2 et 3 sur la Figure III-4(c) semblent indiquer un enrichissement relatif en cuivre des particules avec une teneur en cuivre avoisinant les 80 % at, alors que, pour les produits de corrosion environnant, la teneur en cuivre ne dépasse pas les 17 %at. Cette évolution peut être mise en parallèle avec la teneur en oxygène évaluée à 1 %at., 4 %at. et 44 %at. respectivement pour les sites 1, 2 et 3. Comme précisé lors de l'étude bibliographique, de nombreuses études ont déjà traité des processus électrochimiques localisés sur les particules intermétalliques présentes en surface du matériau ; le comportement en corrosion de ces particules évolue au cours du temps: d'anodiques, elles deviennent cathodiques du fait de l'attaque préférentielle de l'aluminium et du magnésium. Ce « dé-alliage » (issu du terme anglais « dealloying ») entraîne un enrichissement relatif en cuivre de ces particules sur lesquelles les réactions de réduction de l'oxygène s'en trouvent accrues. Cela conduit à une augmentation locale du pH, expliquant ainsi la dissolution de la matrice environnante [JAKA-05, VUKM-02, KNIG-10, BLAN-06, PRID-94, NISA-90, BIRB-06]. Ce processus est noté ici « alcalin ».

Les processus électrochimiques s'initient donc en surface sur les particules intermétalliques puis se propagent dans le matériau le long des joints de grains [HUGH-11, BOAG-11, HASH-10, KING-11]. La propagation de la corrosion

intergranulaire peut alors être entretenue par l'activité électrochimique des particules intermétalliques grossières dans les joints de grains [ECKE-08]. Ces études suggèrent donc la diffusion d'ions chlorures et/ou d'oxygène à partir de la surface et à travers les joints de grains.

Cependant, la forte dissolution observée sur les particules intermétalliques sous la surface tend à montrer l'existence d'un mécanisme légèrement différent du processus « alcalin » précédemment décrit. Comme cela a été suggéré par [KING-11], le dé-alliage de ces particules conduisant à la production de cations Al^{3+} , ces ions sont susceptibles de s'hydrolyser ce qui pourrait provoquer une acidification locale. On parlerait alors de « processus acide ».

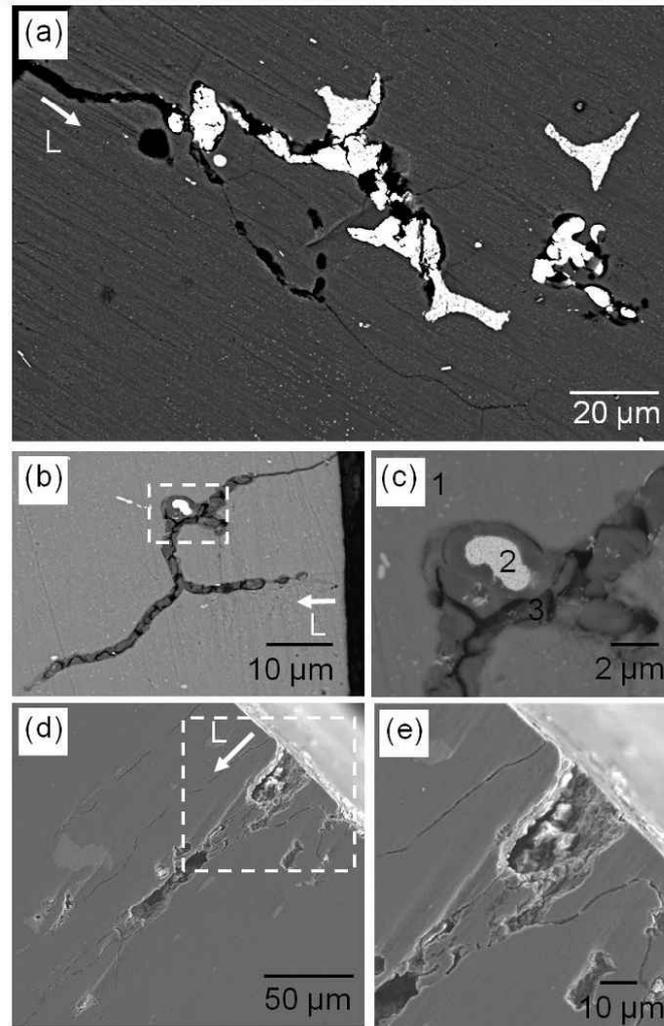


Figure III-4: Micrographies MEB-FEG d'échantillons d'alliage 2024 après : (a) une immersion continue de 24 h, (b) un essai CF, vue générale (c) Un essai CF, détail du précipité dé-allié, (d) un essai CA, vue générale, (e) un essai CA, détail de l'endommagement de surface.

De plus, l'importante activité électrochimique des particules intermétalliques grossières ne saurait être suffisante pour propager la corrosion du fait de la distance séparant les particules entre elles. C'est pourquoi, il est important de ne pas négliger la présence des petites particules de phase S présentes le long des joints de grains qui pourraient avoir un comportement électrochimique tout à fait analogue à celui des particules grossières [GALV-70, GUIL-99, ZHAN-02, KNIG-10].

La Figure III-5, issue des travaux d'Augustin [AUGU-08], présente une observation MET d'un joint de grain corrodé après 72 h d'immersion en milieu NaCl 1 M. Elle montre clairement la dissolution totale des particules intergranulaires de phase S, suggérant ainsi la présence de conditions chimiques très agressives dans le défaut en accord avec le mécanisme « acide » proposé. La micrographie III-5(b) révèle aussi la présence d'un film d'oxyde sur les parois du défaut ; ce film n'est plus observable en fond de défaut. Il est ainsi supposé qu'il existe un gradient d'agressivité de l'électrolyte piégé dans le défaut et tout particulièrement un gradient de pH. Les conditions les plus acides se trouvant en fond de défaut, elles provoquent la dissolution de la solution solide environnante et empêche sa re-passivation [GLEN-11]. De plus, une étude plus détaillée du film d'oxyde développé sur les parois du défaut permet l'observation d'un fin film riche en cuivre à l'interface métal / oxyde (Figure III-5(c)). Cette observation est confirmée par des analyses EDX (Figure III-5(d)) et est en accord avec les précédents travaux publiés traitant des films anodiques formés à la surface d'alliage Al-Cu [IDRA-07a, IDRA-07b, SHIM-99, SHIM-00].

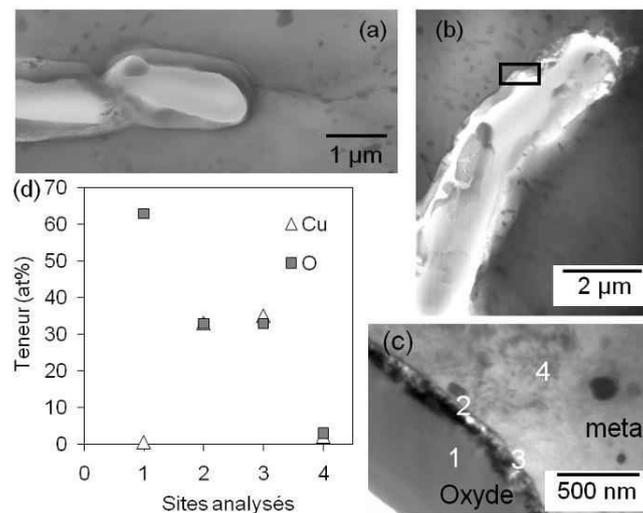


Figure III-5: Micrographies MET d'un joint de grain corrodé après 72 h d'immersion continue en milieu NaCl 1 M. (a) Vue globale, (b) observation du fond de défaut, (c) détail du film d'oxyde formé sur la paroi du défaut, (d) analyses EDX sur et de part et d'autre de l'oxyde [AUGU-08].

Il est alors possible de considérer l'existence d'un couplage galvanique très localisé entre d'une part, les parois du défaut et d'autre part, le fond du défaut. Ce micro-couplage impliquerait une forte activité cathodique sur des parois du défaut, riches en cuivre, alors que le fond du défaut se comporterait comme la zone anodique ; le ratio élevé entre la surface cathodique et la surface anodique favoriserait alors la propagation de la corrosion.

En résumé, la corrosion s'initie sur les particules intermétalliques grossières situées à la surface du matériau. Un processus de corrosion dit « alcalin » peut être considéré : la dissolution préférentielle de Mg et Al contenus dans les particules, l'enrichissement en cuivre résultant et la réduction de l'oxygène sur les particules enrichies en cuivre conduisent à une alcalinisation locale et à la dissolution de la matrice environnante. La corrosion se propage vers les joints de grains localisés dans cette zone corrodée et la propagation de la corrosion peut alors être expliquée par la réactivité à la fois, des particules intermétalliques grossières situées sous la surface, et des petites particules de phase S qui décorent le joint de grains. Pour les particules riches en cuivre, la transition du processus de corrosion « alcalin » vers

un processus « acide » peut être considérée lorsque la corrosion se propage du fait du confinement du milieu et de l'appauvrissement en oxygène. Cela conduit à l'établissement de conditions de corrosion très acides en fond de défaut.

Ainsi, l'oxydation de l'aluminium constitue la réaction anodique. La réaction cathodique principale se produit en surface du matériau et correspond à la réduction de l'oxygène. Cependant, sous la surface, c'est-à-dire dans le défaut de corrosion intergranulaire, des processus cathodiques ont également lieu. Lorsque le défaut de corrosion intergranulaire est relativement profond, du fait de l'hydrolyse des cations Al^{3+} produits, du confinement et de l'acidification locale résultante ainsi que de l'appauvrissement local en oxygène, la réaction cathodique majoritaire est très certainement la réduction des protons H^+ dans le défaut. Cette réaction de réduction génère de l'hydrogène [GLEN-11]. Cependant, comme suggéré par Knight *et al.* la réduction de l'oxygène sur les parois du défaut est une possibilité dont la probabilité d'occurrence est plus importante dans le cas où le défaut considéré est relativement peu profond et relativement large [KNIG-11]. Les teneurs en hydrogène mesurées (Tableau III-2) ont mis en évidence un enrichissement en hydrogène de tous les échantillons corrodés comparativement au matériau non corrodé ; ces mesures semblent donc corroborer la théorie d'une forte acidification en fond de défaut et la pénétration consécutive de l'hydrogène produit par réduction des protons dans le matériau. Néanmoins, il est important de garder à l'esprit qu'une partie de l'hydrogène détecté est contenu dans les produits de corrosion même si, comme cela a été expliqué précédemment, la teneur en hydrogène mesurée pour les échantillons CF ne peut pas être expliquée en se référant uniquement aux produits de corrosion. L'ensemble des résultats tend donc à montrer que l'acidification en fond de défaut est un processus commun à toutes les conditions de corrosion. Ainsi, pour tous les essais, de l'hydrogène peut être produit par réduction des protons mais cet hydrogène ne pénètre de façon importante dans le matériau que dans le cas des essais CF.

Enfin, du fait des hypothèses présentées, et pour des raisons d'électroneutralité de la solution, il est fort probable qu'un gradient de concentration en ions chlorures étalé le long du défaut s'établisse au fur et à mesure de la propagation du défaut de corrosion. La difficulté de renouveler le milieu agressif en fond de défauts en est probablement à l'origine. Cette migration d'ions chlorures vers le fond du défaut induit, de fait, une forte concentration en ions chlorures en fond de défaut de corrosion intergranulaire.

Pour conclure, les analyses morphologiques mettent en évidence des différences significatives en termes d'étendue de la corrosion développée et d'impact sur les propriétés mécaniques tant entre immersions continues et essais de cyclage qu'entre les deux types d'essais de cyclage étudiés. Les essais de corrosion avec immersion / émergence alternées induisent un endommagement bien plus important que celui observé lors d'essais d'immersions continues. La morphologie de la corrosion développée semble, de plus, très dépendante de la température pendant les étapes d'exposition à l'air lors des essais de cyclage. En effet, les essais de cyclage avec une période d'émergence à température ambiante semblent favoriser la propagation des défauts alors que les essais de cyclage avec une période d'émergence à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tendent, eux, à promouvoir l'initiation d'un grand nombre de défauts de corrosion intergranulaire. Malgré ces différences morphologiques entre les deux essais de cyclage, et notamment une étendue de la corrosion relativement similaire entre essais CF et essais d'immersion continue alors que, pour l'essai CA, au contraire, la corrosion est plus étendue, les deux essais de cyclage présentent une

dégradation similaire des propriétés mécaniques avec un allongement à rupture de l'ordre de 16 % de la valeur mesurée sur un matériau non corrodé.

Les résultats des essais mécaniques montrent une bonne adéquation entre morphologie de la corrosion observée et dégradation des propriétés mécaniques dans le cas des essais CA. En revanche, les résultats des essais CF semblent mettre en évidence une dégradation volumique supplémentaire à celle imputable uniquement au phénomène de dissolution anodique. Cette dégradation est supposée induite par la diffusion et / ou le transport, au sein du matériau, de l'hydrogène produit lors des processus de corrosion.

III-2. Mise en évidence des mécanismes de corrosion intergranulaire lors d'essais de corrosion avec immersion/émersion alternées

Dans la littérature, de nombreux auteurs mettent en évidence que les produits de corrosion dans les défauts pourraient générer des contraintes mécaniques favorisant la propagation de la corrosion intergranulaire et prendraient part à l'augmentation du dommage induit [MCNA-03, HUAN-07, ROBI-83]. Les mécanismes de propagation de la corrosion exfoliante, qui est accentuée lors d'exposition en milieu humide ou d'essais immersion / émersion alternées, montrent que l'existence de contraintes mécaniques doit être considérée lors d'essais d'immersion / émersion alternées du fait du séchage partiel des produits de corrosion lors des phases d'émersion. De plus, la bibliographie a montré que la corrosion exfoliante pouvait se développer lors d'immersion continue en milieu EXCO, indiquant, de fait, que même des produits de corrosion hydratés peuvent générer des contraintes assez importantes pour favoriser la propagation de la corrosion intergranulaire. Cependant, compte-tenu des résultats présentés précédemment, ainsi que des connaissances bibliographiques répertoriées concernant l'hydrogène dans les alliages d'aluminium, il est possible de penser que les contraintes mécaniques générées par la solidification des produits de corrosion lors du passage à -20 °C pendant les essais CF pourraient être plus importantes que celles générées par des produits de corrosion, secs ou humides, et ainsi favoriser un autre type d'endommagement : la pénétration de l'hydrogène dans le matériau. Ceci expliquerait les résultats particuliers obtenus pour les essais CF par comparaison avec les autres conditions d'exposition au milieu corrosif.

III-2-A. Développement d'un montage expérimental dédié

Un dispositif expérimental a été spécifiquement développé lors de cette étude afin de déterminer si la solidification de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion lors de l'exposition à -20 °C au cours des essais CF pouvait conduire à l'apparition de contraintes mécaniques sur les parois et en fond de défaut de corrosion intergranulaire. Les essais réalisés avec ce montage sont appelés par la suite « tests de déflexion ». La Figure III-6 montre une représentation schématique du dispositif expérimental (Figure III-6(a)) ainsi qu'une représentation sous Catia® V5 de celui-ci (Figure III-6(b)). Dans la procédure expérimentale suivie, un échantillon parallélépipédique de 1 mm d'épaisseur avec deux faces opposées de dimensions 10x50 mm² est prélevé dans la plaque d'aluminium 2024-T351 selon les mêmes orientations que pour le prélèvement des éprouvettes de traction (Figure

II-2, page 61). L'une des faces de cet échantillon (10x50 mm²) est ensuite revêtue par un vernis de sorte que les défauts de corrosion ne puissent se développer que sur la surface non protégée (étape 1, Figure III-6(a)) ; la corrosion se développant sur les faces dont l'une des dimensions est 1 mm est négligée. L'échantillon est alors soumis à un essai CF (étape 2, Figure III-6(a)).

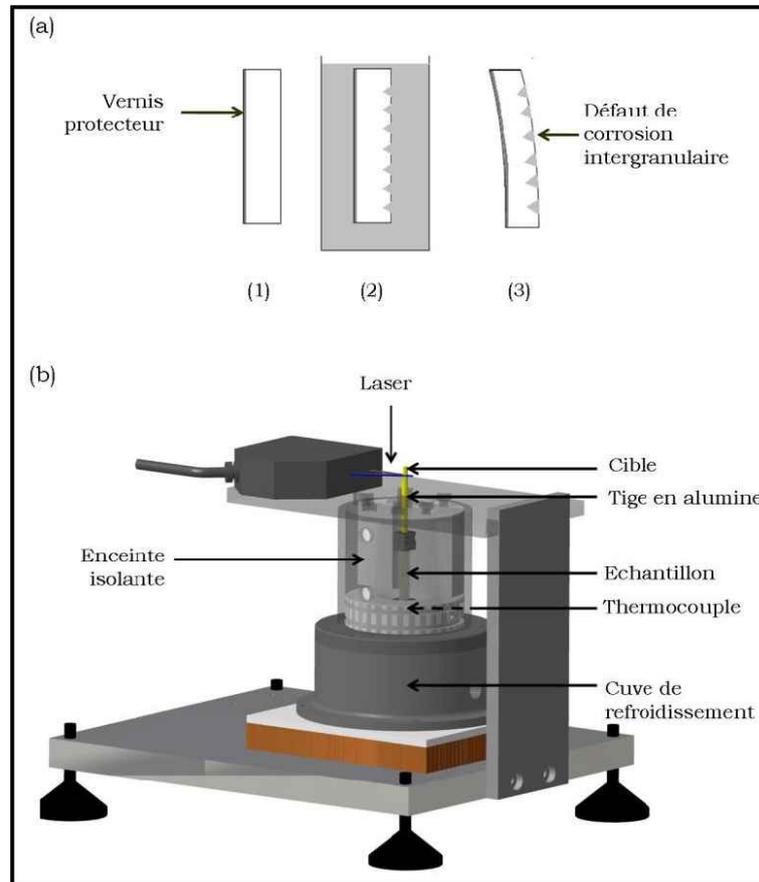


Figure III-6: (a) Schéma de principe du montage de déflexion : 1) Protection par un vernis d'une face de l'échantillon 2) essai de corrosion entraînant le développement de défauts de corrosion intergranulaire sur la face non protégée de l'échantillon 3) Exposition de l'échantillon à de basses températures, solidification de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion et flexion de l'échantillon. (b) Représentation sous Catia® V5 du montage réel.

Une fois le test de corrosion terminé, l'échantillon corrodé est légèrement séché et placé dans la cuve du dispositif refroidie à l'azote liquide (Figure III-6(b)) de façon à solidifier l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire (étape 3, Figure III-6(a)). Un thermocouple, inclus au dispositif, est alors relié à l'échantillon afin de mesurer, en temps réel, la température de l'échantillon. Dans l'hypothèse où les contraintes mécaniques développées à l'intérieur des défauts de corrosion intergranulaire sont suffisantes, l'échantillon se trouve en flexion du fait qu'un seul de ses côtés est corrodé (étape 3, Figure III-6(a)). La déflexion de l'échantillon induite par la solidification de l'électrolyte est alors mesurée à l'aide d'un laser. Celle-ci étant supposée faible, une tige en alumine est fixée à l'échantillon de façon à augmenter la déflexion mesurée par un effet de levier. De plus, le spot du laser est focalisé sur une cible en alumine parfaitement polie et fixée à l'extrémité de la tige en alumine afin de s'affranchir de la rugosité de surface.

Si des contraintes mécaniques sont présentes et suffisantes, alors, au début de l'essai, l'échantillon est fléchi. La position zéro est définie par la position de la cible lorsque l'échantillon est fléchi (si c'est le cas) à basse température. Puis, la position de l'échantillon par rapport au laser et la température de l'échantillon sont enregistrées à l'aide d'une centrale d'acquisition, pendant toute la durée du réchauffement de l'échantillon, et cela de manière synchronisée.

Lorsque la température de fusion de l'électrolyte piégé est atteinte, les contraintes macroscopiques induites par sa solidification s'annulent de fait ; la déflexion de l'échantillon n'est donc plus entretenue se qui se traduit par un changement rapide de la position de la cible par rapport au laser. Si la solidification de l'électrolyte n'induit aucune contrainte, alors la position de la cible reste stable tout au long du réchauffement de l'échantillon.

III-2-B. Mise en évidence de contraintes mécaniques dans les défauts de corrosion intergranulaire lors d'essais de cyclage avec émersion à basse température

Quatre tests de déflexion, avec pour chacun un échantillon différent, ont été effectués selon la procédure décrite précédemment ; les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon non corrodé de référence. Afin d'éviter l'introduction d'une variable supplémentaire qui pourrait rendre plus difficile l'interprétation des résultats, la même méthode de préparation est utilisée pour l'échantillon non corrodé ; du vernis est donc appliqué sur l'une des faces de l'échantillon avant l'essai de déflexion. Pour plus de lisibilité, seules deux courbes obtenues après essais de corrosion CF sont présentées, sur la Figure III-7.

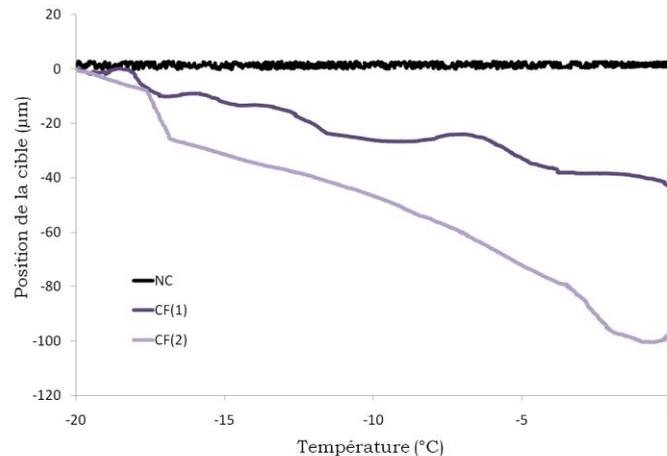


Figure III-7: Evolution de la déflexion en fonction de la température pour des éprouvettes corrodées selon des essais CF et des éprouvettes non corrodées.

La première remarque concerne l'échantillon non corrodé pour lequel, comme prévu, la position de la cible reste relativement stable tout au long du réchauffement de l'échantillon ; aucune contrainte n'est donc présente en l'absence de défaut de corrosion. La seconde traite des résultats obtenus pour les essais de déflexion sur échantillons corrodés selon les essais CF. Les courbes obtenues ne sont pas superposables mais présentent toutes des points communs avec, notamment, un changement rapide de la position de la cible pour une température de -17 °C suivi par une évolution plus lente.

Ces résultats montrent clairement que l'échantillon est fléchi au début de l'essai. Les éprouvettes étant positionnées dans le montage de sorte que la surface

protégée par du vernis soit du côté opposé à celui de la mesure laser, la diminution de la distance indique que la lame est concave du côté verni. Le fait que la face convexe corresponde à la face corrodée de l'échantillon confirme que les contraintes induites par la solidification de l'électrolyte sont des contraintes de traction et que celles-ci sont suffisamment importantes pour pouvoir être mises en évidence expérimentalement.

A ce stade, il faut rappeler qu'il a été montré précédemment que les essais de corrosion par cyclage avec des périodes d'émersion à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ induisent la présence d'une quantité d'hydrogène plus importante dans le matériau que pour les autres conditions de corrosion y compris les essais de cyclage avec émersion à température ambiante (Tableau III-2). La quantité d'hydrogène introduit, notée Q_H , peut être représentée comme le produit d'un flux Φ , d'une durée d'exposition Δt , et d'une surface d'échange S . Une augmentation de la quantité d'hydrogène introduit dans le matériau est, par conséquent, le résultat d'une augmentation d'au moins un de ces trois paramètres. Compte-tenu des conditions d'exposition au cours des essais CF, aucune augmentation du temps d'exposition à l'hydrogène ne peut être mise en avant. Le flux Φ repose à la fois sur des processus de diffusion et de transport, noté T , et peut donc être exprimé sous la forme suivante :

$$\phi = -D \cdot \left(\frac{dC_H}{dx} \right) + T$$

En considérant des conditions de confinement de l'électrolyte similaires entre essais CA et CF, aucune différence en terme de gradient de concentration en hydrogène, C_H , ne peut être avancée. Le coefficient de diffusion, D , est principalement affecté par la présence de dislocations. Même si l'hydrogène peut se déplacer le long d'une ligne de dislocation, les dislocations sont considérées comme des pièges pour l'hydrogène et tendraient donc, non pas à augmenter, mais plutôt à diminuer la quantité d'hydrogène introduit. Ainsi, ce n'est pas une modification du coefficient de diffusion qui serait à l'origine de la plus grande quantité d'hydrogène introduit lors des essais CF. Enfin, la notion de transport, elle, nécessite la présence de dislocations mobiles. L'hydrogène est produit lors des étapes d'immersion, étapes durant lesquelles le matériau n'est pas soumis à des contraintes pouvant entraîner une mobilité des dislocations. Ainsi, le seul paramètre semblant permettre d'introduire une quantité accrue d'hydrogène est la modification de la surface d'échange S . En effet, lors des étapes d'émersion à basses température, des zones de rupture du film d'oxyde sur les parois des défauts de corrosion pourraient apparaître du fait de l'expansion volumique de l'électrolyte piégé lors de sa solidification.

En considérant la présence de contraintes lors du passage à basses températures, il est possible de proposer un mécanisme d'endommagement lors des essais de cyclage à froid.

- *Première phase d'immersion :*

Les processus de dissolution sont actifs et, comme cela a été expliqué précédemment, dans les défauts les plus longs, un effet de confinement de l'électrolyte apparaît et induit une forte concentration en protons H^+ susceptibles de se réduire. Ainsi, le milieu en fond de défauts est très riche en hydrogène. Le matériau peut alors être schématisé, au niveau macroscopique, comme cela est représenté sur la Figure III-8(a), sous la forme d'un composite composé, à cœur du matériau sain noté S et en surface d'une zone endommagée par les défauts de corrosion, notée E .

- *Pendant la période d'émersion :*

A la fin de la période d'immersion, le matériau est placé dans une enceinte à -20 °C et les processus électrochimiques, qui sont des processus thermiquement activés, sont rapidement négligeables et / ou stoppés. Tant que la température de l'électrolyte présent dans les défauts est supérieure à sa température de fusion, notée T_f (et considérée ici comme égale à la température de solidification), aucune contrainte n'est présente, ni dans la zone de cœur, ni dans la zone endommagée. Cependant, dès lors que la température devient inférieure à T_f , l'électrolyte piégé gèle et plusieurs phénomènes se produisent. Tout d'abord, du fait notamment de la fragilité de la couche d'oxyde, la baisse de température et l'expansion volumique résultante de l'électrolyte provoquent des ruptures dans le film d'oxyde. En surface de l'échantillon, ces ruptures sont des zones préférentielles d'amorçage de nouveaux défauts qui pourront se développer lors de l'étape d'immersion suivante, expliquant la forte densité de défauts développés lors des essais CF. A l'intérieur des défauts de corrosion eux-mêmes, la rupture du film d'oxyde sur les parois des défauts peut aussi générer des sites d'amorçage pour d'autres chemins de propagation mais aussi et surtout, ces zones où le film d'oxyde est rompu sont autant de zones d'absorption possible de l'hydrogène présent dans le milieu et produit lors des étapes d'immersion. Le passage au froid permet donc d'augmenter la surface d'échange entre le milieu riche en hydrogène et le matériau. Ensuite, à l'échelle macroscopique, la solidification de l'électrolyte confère à la zone endommagée un coefficient de dilatation apparent négatif du fait de son expansion volumique. En revanche, la zone de cœur, non affectée par la corrosion, tend à se contracter. Ces incompatibilités de déformation induisent l'apparition de contraintes de compression dans la zone endommagée (E) et de contraintes de traction dans la zone de cœur (S) (Figure III-8(c)). L'amplitude de ces contraintes est alors directement liée à la proportion de zone E par rapport à la zone S et, pour des matériaux minces et / ou des zones corrodées très profondes, ces contraintes pourraient induire une plastification du cœur de l'éprouvette. Ceci étant dit, à l'échelle locale, au niveau d'un défaut de corrosion (Figure III-8(b)), du fait d'un effet d'entaille, les contraintes en fond de défaut sont exacerbées. En amont du défaut, les contraintes développées, $\sigma(ZP)$ dépassent la limite d'élasticité du matériau qui se plastifie (Figure III-8(c)). Cette plastification se traduit d'une part par le mouvement des dislocations présentes dans le matériau et d'autre part par la création de nouvelles dislocations. Les dislocations mobiles sont alors un vecteur pour le transport de l'hydrogène et les nouvelles dislocations créées augmentent la densité de pièges à hydrogène possibles. Ainsi, le passage à basse température favorise la pénétration de l'hydrogène présent et crée de nouveaux sites de piégeage pour l'hydrogène qui sera produit lors de l'étape d'immersion suivante. Enfin, il n'est pas raisonnable d'exclure la possibilité de la propagation mécanique du défaut provoquée par ces contraintes locales, cette propagation pouvant être plus ou moins importante en fonction du niveau de contrainte atteint et de la cohésion du joint de grains qui pourrait avoir été affectée par des processus de dissolution sélective lors de l'immersion ou par la présence d'hydrogène. Cette propagation du défaut de corrosion, assistée par les contraintes, induirait alors un déplacement plus en profondeur de la source de production d'hydrogène lors de l'immersion suivante et supporterait alors l'hypothèse d'un phénomène de dégradation en volume comme proposé par Pantelakis *et al.* [PANT-00].

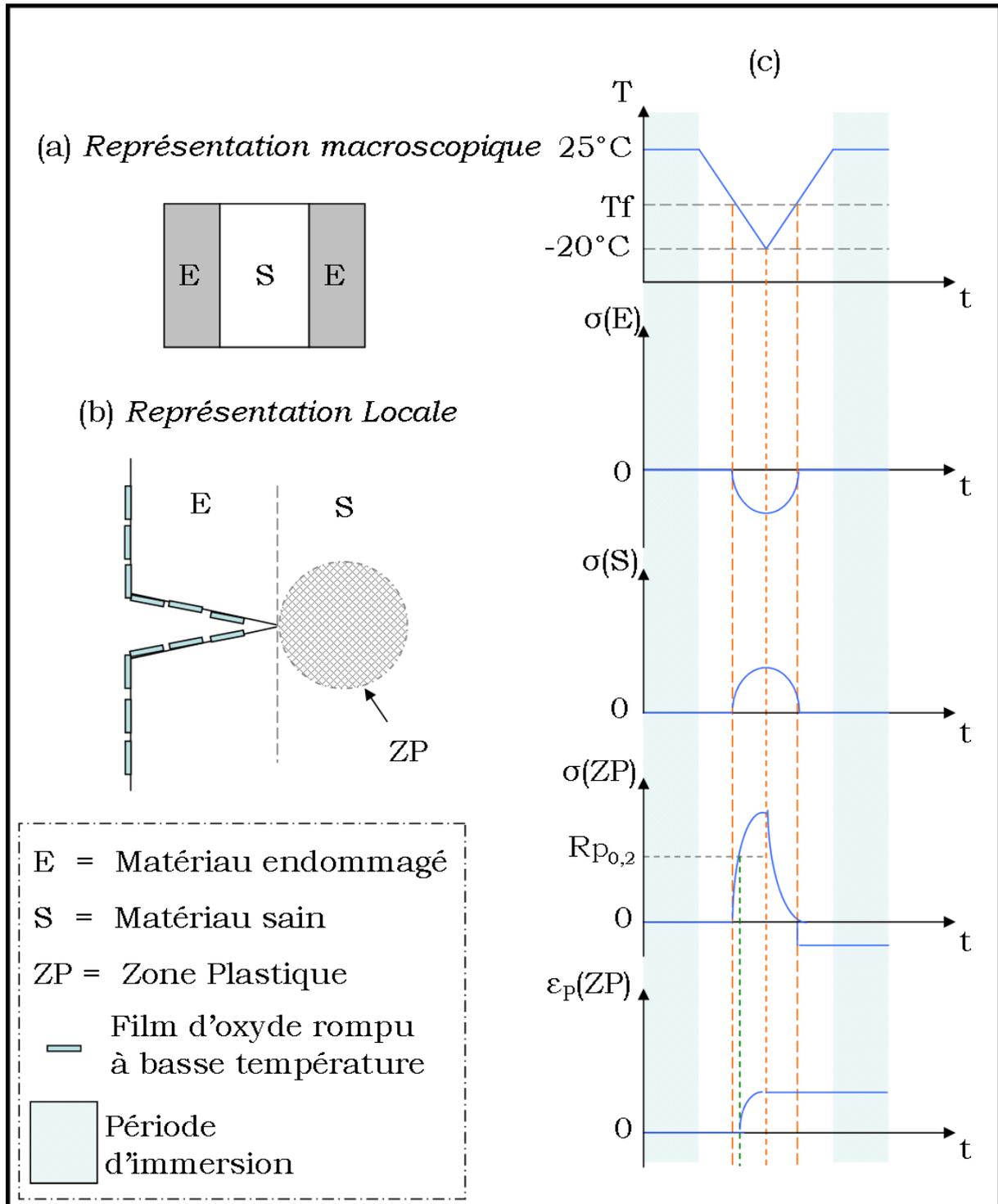


Figure III-8: Mécanismes d'endommagement lors des essais CF. (a) représentation macroscopique du matériau endommagé, (b) Représentation locale au niveau d'un défaut de corrosion intergranulaire, (c) schématisation des contraintes et déformations locales et globales au cours d'un cycle CF.

- *Pendant la seconde phase d'immersion :*

A la fin de la période d'émersion à basse température, le matériau est immergé de nouveau dans la solution contenant des ions chlorures et un nouveau cycle commence. Cette remontée en température fait disparaître les contraintes apparues lors de la solidification de l'électrolyte piégé et referme le défaut. Cependant, comme la zone en fond de défaut a été plastifiée en traction lors de l'émersion, $\epsilon_p(ZP)$, la fermeture du défaut va donc mettre cette zone en compression lors de l'immersion et, durant cette phase la propagation dans la zone contrainte va être très limitée. Il a été évoqué, lors de l'étude bibliographique, que des contraintes de compression (égale à 50 % de la limite d'élasticité) tendaient à limiter la propagation des défauts de corrosion intergranulaire [AUGU-08, LIU-06b] ; cependant, dans le cas des essais CF, l'étendue de la zone en compression est restreinte et il est très probable que le niveau de contrainte local soit bien en deçà de 50 % de la limite d'élasticité. Dans l'hypothèse où ces contraintes limiteraient de façon effective la propagation du défaut de corrosion dans cette zone, elles ne la stoppent pas pour autant mais pourraient favoriser la propagation du défaut selon d'autres chemins de propagation comme des joints et sous-joints de grains non affectés par la création de cette zone plastique et / ou sensibilisés par les ruptures du film d'oxyde sur les parois des défauts. Ceci constituerait une explication plausible de la ramification accrue des défauts développés lors d'essai CF, de l'attaque des sous joints de grains et des données statistiques. En effet, ces dernières ont montré une pénétration maximale des défauts moins importante au cours d'un essai CF qu'au cours d'immersions continues malgré une longueur cumulée de joints de grains corrodés plus importante (Tableau III-1, page 93).

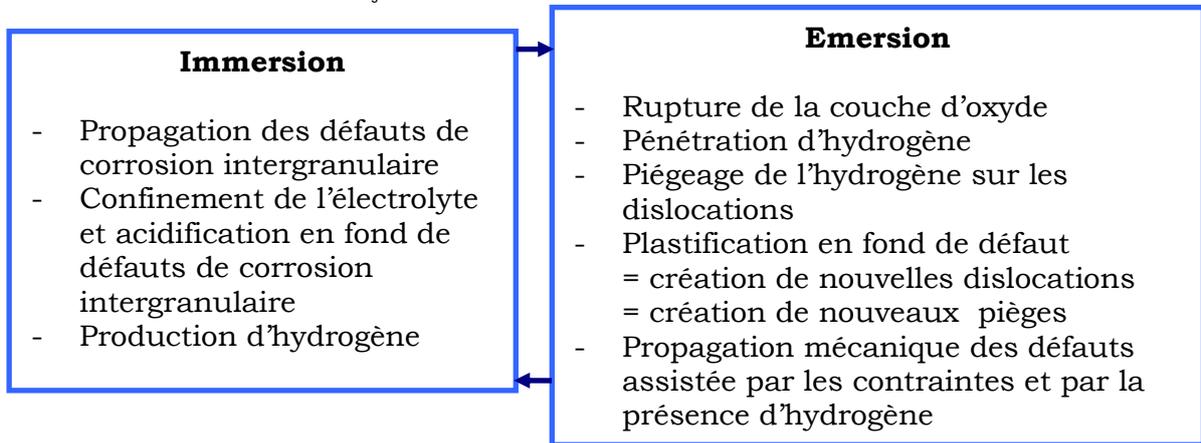
Au phénomène de transport de l'hydrogène par les dislocations lors des passages à basse température, peut s'ajouter la diffusion de l'hydrogène lors des étapes d'immersion à 25 °C. Cette dernière ne peut se produire lors des périodes d'émersion à froid car le coefficient de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus faible à -20 °C. En effet, en se basant sur une diffusion de l'hydrogène qui suit une loi de type Arrhenius et sur les travaux de Young et Scully qui estiment l'énergie d'activation Q à 16,2 kJ/mol, une différence de 45 °C fait chuter le coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur [YOUN-98]. Le développement de la corrosion intergranulaire lors des essais de cyclage avec émersion à -20 °C semble donc être dépendant non seulement de processus électrochimiques mais aussi mécaniques. Ces effets mécaniques pourraient, outre la propagation du défaut de corrosion lui-même, favoriser aussi la pénétration de l'hydrogène et induire le développement d'un endommagement en volume supplémentaire attribué à la présence d'hydrogène.

Le mécanisme proposé pour expliquer l'endommagement induit lors des essais de cyclage avec émersion à basse température fait intervenir des contraintes de traction et la création d'une zone plastique en fond de défaut lors des étapes d'émersion et un passage en compression de cette zone lors du retour de l'échantillon à température ambiante. Ces phénomènes sont apparentés à ceux pouvant apparaître lors d'essais de fatigue, même s'il convient de remarquer que la fréquence, l'amplitude et le nombre de cycle de chargement mécanique imposés au matériau sont très faibles dans le cas d'essais de corrosion CF par rapport à ceux imposés lors d'essais de fatigue ou de fatigue – corrosion. Compte tenu, d'une part, du fait que la fatigue et la fatigue corrosion ne sont pas l'objet de cette étude, et, d'autre part, que le nombre de cycle de chargements mécaniques considérés dans le cas des essais de cyclage CF tendrait plus à rapprocher cet essai d'essais de fatigue oligo-cyclique que d'essais de fatigue « conventionnels », le parallèle entre essais de

cyclage CF et essais de fatigue(-corrosion) ne sera pas plus développé dans ce manuscrit. De plus, les travaux de Menan sur l'influence de la corrosion en milieu salin sur la tolérance aux dommages de l'alliage 2024-T351 apportent déjà de nombreuses clefs pour comprendre les effets de synergie entre processus de corrosion et propagation de fissures par fatigue.

Pour les échantillons immergés de façon continue ou selon les essais CA, comme cela a été dit précédemment, les faibles teneurs en hydrogène dosées suggèrent qu'aucun phénomène de transport de l'hydrogène n'est impliqué du fait de contraintes induites par les produits de corrosion plus ou moins hydratés trop faibles et que seuls des processus de diffusion activés thermiquement peuvent être présents. De plus, l'absence de contrainte importante entre le film d'oxyde et le matériau sous jacent limite probablement les sites possibles de pénétration de l'hydrogène. Cette hypothèse peut être appuyée par les travaux de Hardwick *et al.* qui n'ont pas pu mettre en évidence, pour un alliage d'aluminium 2124, une fragilisation par l'hydrogène pour des éprouvettes chargées en hydrogène sans qu'elles soient soumises à des contraintes de traction lors du chargement [HARD-82].

En conclusion, même si pour toutes les conditions d'exposition au milieu contenant des ions chlorures, des phénomènes d'acidification locale en fond de défauts sont présents, l'effet de l'hydrogène n'est visible que pour les échantillons corrodés selon les essais CF du fait de l'introduction, lors des étapes d'émersion, de contraintes mécaniques suffisamment importantes pour permettre non seulement le transport de l'hydrogène dans le matériau mais aussi la création de nouveaux pièges à hydrogène dans la structure. Cette création de pièges limite voire supprime l'effet de saturation des sites de piégeage pour l'hydrogène et permet, de fait, l'introduction d'hydrogène en quantité importante. Ainsi, les différentes étapes du mécanisme d'endommagement au cours des différents cycles d'un essai CF peuvent être schématisées de la façon suivante :



III-2-C. Evaluation de la concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion intergranulaire.

Le montage dédié de déflexion a permis également d'évaluer la concentration en ions chlorures de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire pour tous les essais de corrosion réalisés (immersions continues de 24 h et 72 h et essais de cyclage CA et CF). En effet, la déflexion de l'éprouvette se produit pour une température correspondant à la fusion de l'électrolyte ; cette température peut

alors être mise en regard avec une concentration en ions chlorures déterminée grâce à l'abaque de température de fusion du mélange eau-NaCl, présenté dans la figure II-3 (page 63).

Ainsi, des essais analogues à ceux décrits dans le paragraphe III-2-A (page 100) ont été réalisés pour tous les essais de corrosion. La seule différence entre les essais est l'essai de corrosion réalisé avant le passage au froid de l'échantillon (étape 2, Figure III-6 (a), page 101). Chaque essai a été, comme cela a été précisé précédemment, effectué quatre fois sur des échantillons différents et, par mesure de lisibilité, seules deux courbes sont présentées sur la Figure III-9.

Dans le cas des essais CF, pour lesquels les courbes sont représentées sur la Figure III-7 (page 102), la modification rapide de la position de la cible pour une température de $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ est suivie par une évolution plus lente. Cette lente variation du déplacement de la cible met en évidence un gradient de concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion intergranulaire comme cela est schématisé sur la Figure III-10.

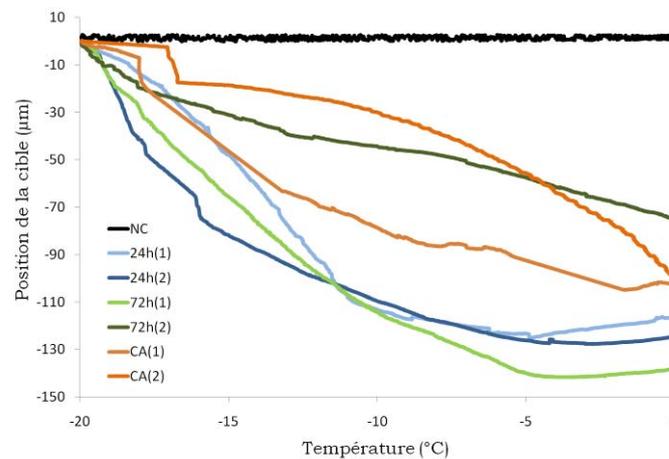


Figure III-9: Evolution de la déflexion en fonction de la température pour des éprouvettes corrodées selon des essais d'immersion continue et des essais CA. Pour comparaison, les résultats obtenus pour des éprouvettes non corrodées sont également reportés.

Ainsi, il semblerait que lors de l'essai de corrosion, (étape 2, Figure III-6(a)), un gradient de concentration en ions chlorures s'établit à l'intérieur du défaut de corrosion intergranulaire (étape a, Figure III-10). Lorsque l'échantillon est exposé à des températures basses, la solidification de l'électrolyte piégé s'initie loin du fond de défaut, les premiers germes solides apparaissant dans les zones les moins concentrées en chlorures (étape b, Figure III-10). Ensuite, l'électrolyte plus concentré, piégé en fond de défaut, se solidifie et pourrait induire, du fait de son expansion volumique, la rupture de l'électrolyte précédemment solidifié (étape c, Figure III-10).

Lors de l'essai de déflexion, l'échantillon se réchauffe progressivement et l'électrolyte riche en ions chlorures fond en premier, faisant se refermer, de fait, la fissure apparue dans l'électrolyte le moins riche en Cl^- (étape d, Figure III-10). Ceci se traduit au niveau de la mesure de déflexion par une modification rapide de la position de la cible. Pour les échantillons corrodés selon les essais CF, cette modification rapide apparaît pour une température de $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$; ceci met en évidence que, dans une très large proportion de défauts, la concentration en ions chlorures en fond de défaut est égale à 5 M. Pour les autres défauts de corrosion, qui sont minoritaires en nombre, le gradient de concentration en ions chlorures correspond

à une concentration en fond de défaut plus faible que 5 M et variable d'un défaut à l'autre ce qui explique l'évolution progressive de la position de la cible avec la température. Ainsi, pour les échantillons corrodés selon les essais CF, il existe différentes populations de défauts avec pour chacune, un gradient de concentration présent entre le fond du défaut et la surface de l'échantillon. Chaque population est définie par une concentration maximale en chlorures atteinte en fond de défaut variant entre 5 M et 1 M.

Pour les échantillons corrodés selon les essais CA, l'allure générale de la courbe, Figure III-9, permet de tirer les mêmes conclusions concernant la concentration en ions agressifs en fond de défauts et l'existence de différentes populations de défauts dont la majeure partie contient un électrolyte en fond du défaut dont la concentration atteint 5 M. En revanche, pour les échantillons immergés de façon continue pendant 24 h ou 72 h, seule une diminution progressive de la position de la cible est enregistrée lors du réchauffement de l'échantillon. Ceci tend à montrer que, pour ces deux conditions de test, il existe aussi un gradient de concentration dans les défauts de corrosion, mais qu'aucune population de défauts avec une concentration maximale donnée n'est majoritaire par rapport aux autres.

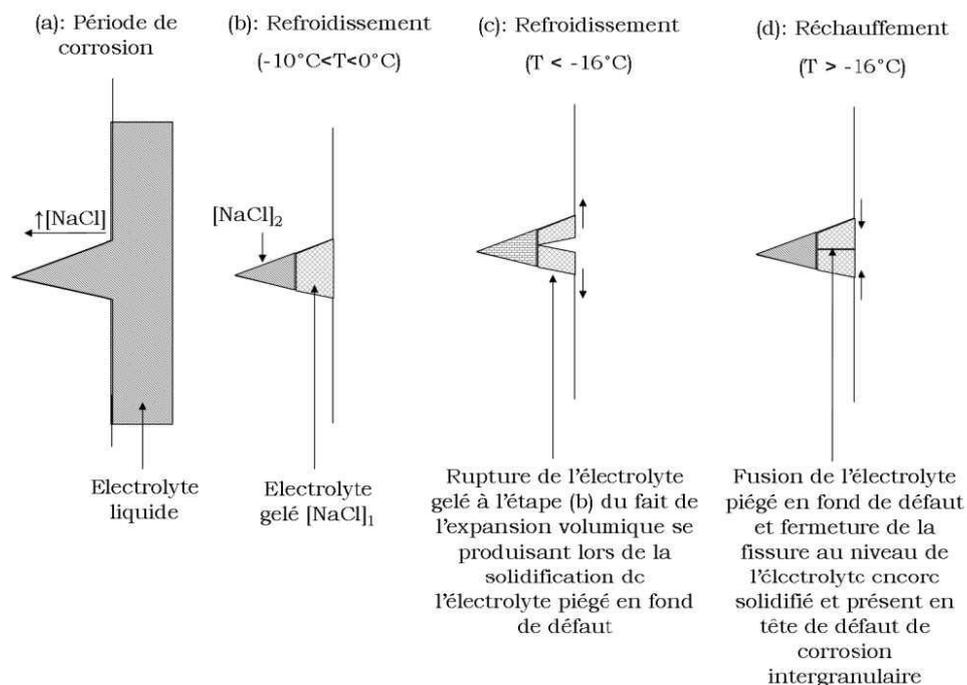


Figure III-10 : Représentation schématique des différents processus physiques se produisant dans les défauts de corrosion lors du test de déflexion. $[NaCl]_1 < [NaCl]_2$

Pour conclure, les résultats obtenus grâce à ce montage expérimental dédié ont permis, tout d'abord, de mettre en évidence la présence de contraintes mécaniques induites par la solidification de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire lors des essais CF. Ensuite, la concentration de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire développés durant chacun des quatre types d'essais de corrosion étudiés a pu être déterminée. Ainsi, une exposition alternant immersion dans un milieu agressif et émergence à l'air mène à une augmentation significative de la concentration en ions chlorures en fond de défauts comparativement à la concentration atteinte lors d'essais d'immersion continue dans le même milieu agressif.

Pour les échantillons soumis à un essai de cyclage avec un passage à l'air à température ambiante, l'enrichissement en ions chlorures de l'électrolyte est lié à l'évaporation partielle de ce dernier lors de l'émersion.

Dans le cas des échantillons soumis à un essai de cyclage avec un passage à l'air à -20 °C, la diminution de la solubilité du NaCl avec la température et sa précipitation associée dans les défauts semble être une hypothèse pertinente pour expliquer cette augmentation de la concentration en ions chlorures en fond de défauts. De plus, des mécanismes régissant la dégradation des propriétés mécaniques après essais CF ont pu être proposés ; ils reposent sur des interactions entre processus électrochimiques et contraintes mécaniques favorisant, entre autre, un endommagement en volume lié à la présence d'hydrogène.

III-3. Validation des mécanismes et étude complémentaire

III-3-A. Caractérisation de l'endommagement en corrosion par des mesures électrochimiques

Dans le cas des essais CA, les résultats présentés jusqu'ici montrent une forte concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion intergranulaire. Cela est en accord avec les données statistiques estimées, notamment avec les valeurs importantes mesurées pour ce qui concerne la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire. Ainsi, lors des périodes d'immersion, et pour des défauts courts, la réaction cathodique est principalement la réaction de réduction de l'oxygène à la surface du matériau pendant que l'aluminium est dissout en fond de défaut entraînant l'instauration rapide d'un gradient de concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion. Une concentration élevée en Cl⁻ dans les défauts favorise leur propagation par des processus auto-catalytiques : la création d'ions aluminium elle-même favorise la pénétration des ions chlorures dans les défauts résultant en une solution locale plus agressive. Cependant, la cinétique de corrosion est limitée par celle de la réaction de réduction de l'oxygène, le transport de cet élément jusqu'à la surface de l'échantillon étant l'étape limitante. De plus, l'accumulation des produits de corrosion dans les défauts limite rapidement la mobilité des ions à l'intérieur du défaut de sorte qu'il n'y a très rapidement plus d'échange entre le fond du défaut et l'électrolyte externe [HUAN-07]. Lors des phases d'émersion, la surface sèche rapidement et la réaction cathodique se produit uniquement en fond de défaut. La principale réaction est alors celle de la réduction de H⁺ dans les défauts de corrosion et le taux de propagation des défauts dépend alors essentiellement de ces conditions chimiques très locales [HUAN-07, KNIG-11]. Il n'y a, dans ce cas, aucune limitation de la cinétique de la réaction de réduction des protons liée à un quelconque phénomène de transport. De plus, du fait de la formation d'un film d'oxyde riche en cuivre sur les parois des défauts de corrosion, la réduction des ions H⁺ est favorisée [BUCH-01]. Ceci mène à une propagation accrue des défauts de corrosion intergranulaire comparativement à celle observée lors d'immersion continue. Il faut noter que, pour les défauts longs, même pendant les phases d'immersion, c'est la réaction de réduction des protons en fond de défaut qui est certainement la réaction cathodique principale. La Figure III-11 présente l'évolution des mesures de potentiel en circuit ouvert (OCP) effectuées en milieu NaCl 1 M au cours d'un essai de corrosion CA et d'un essai de corrosion CF. Les mesures ont été réalisées pendant une durée de 20 minutes au début et à la fin de la période d'immersion pour chacun des 3 cycles de l'essai de corrosion. Par

comparaison, l'évolution de l'OCP de l'alliage pendant une immersion continue, pour des temps d'immersion équivalents et dans le même milieu, est aussi reportée.

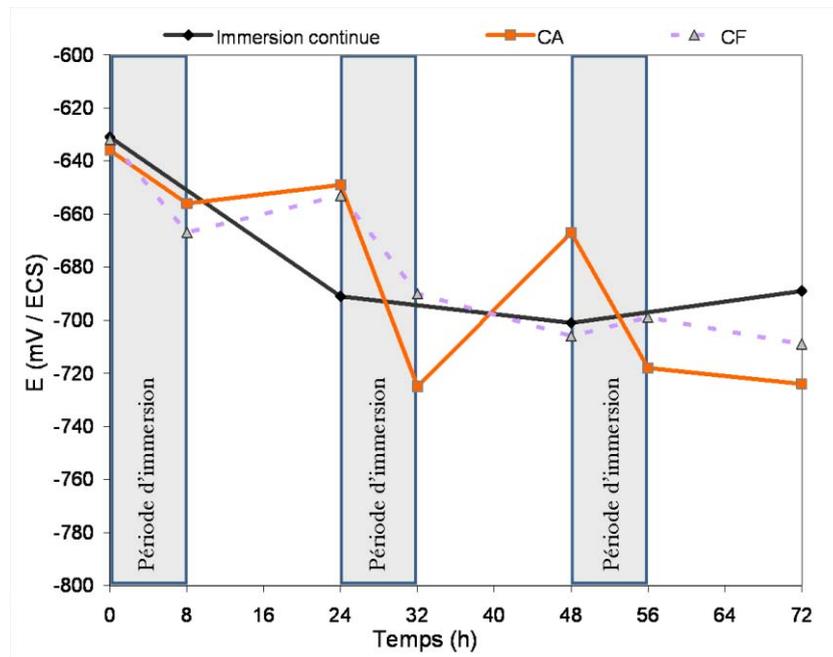


Figure III-11: Evolution de l'OCP au cours d'un essai de corrosion en milieu NaCl 1 M à 25 °C pour des échantillons d'alliage d'aluminium 2024-T351. Pour les essais de cyclage, les mesures d'OCP ont été effectuées au début et à la fin de chacune des trois périodes d'immersion.

Dans le cas d'une immersion continue, le potentiel d'abandon diminue significativement dans les premières 24 h, mettant en évidence la propagation du dommage, puis se stabilise autour de -690 mV/ECS. Dans le cas d'échantillons corrodés selon les essais CA, la valeur de l'OCP à la fin de l'essai est plus faible, approximativement -725 mV/ECS, traduisant un endommagement par corrosion plus important de l'échantillon. De plus, chaque passage à l'air, influence de façon très significative le comportement électrochimique de l'échantillon avec une valeur d'OCP plus haute à la fin de la première et de la seconde période d'émersion. Ces mesures mettent en évidence la formation d'un film d'oxyde et / ou l'accumulation de produits de corrosion à la surface de l'échantillon lors des étapes de passage à l'air [LOBN-96] et corroborent ainsi l'hypothèse que la principale réaction se déroulant lors des étapes de passage à l'air, et pour les longs défauts lors d'étapes d'immersion également, est la réaction de réduction des ions H^+ sur les parois des défauts de corrosion. La Figure III-12 présente les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (diagramme de Nyquist) tracés au début et à la fin de chaque période d'immersion à la suite des mesures d'OCP. Pour comparaison, les diagrammes de Nyquist tracés pour des échantillons immergés en continu en milieu NaCl 1 M sont donnés.

Quelles que soient les conditions d'exposition considérées, les diagrammes d'impédance présentent une boucle capacitive dans le domaine des hautes et moyennes fréquences. Dans le cas d'immersions continues en milieu NaCl 1 M, la diminution du diamètre de la boucle capacitive après 24 h d'immersion continue met en évidence la propagation du dommage. Le fait que les diagrammes tracés au bout de 24 h, 48 h et 72 h soient quasiment superposés confirme les résultats d'OCP et montre un ralentissement de la propagation des défauts de corrosion pour de longs temps d'immersion comme cela a été observé lors de l'analyse statistique des défauts (Tableau III-1, page 93).

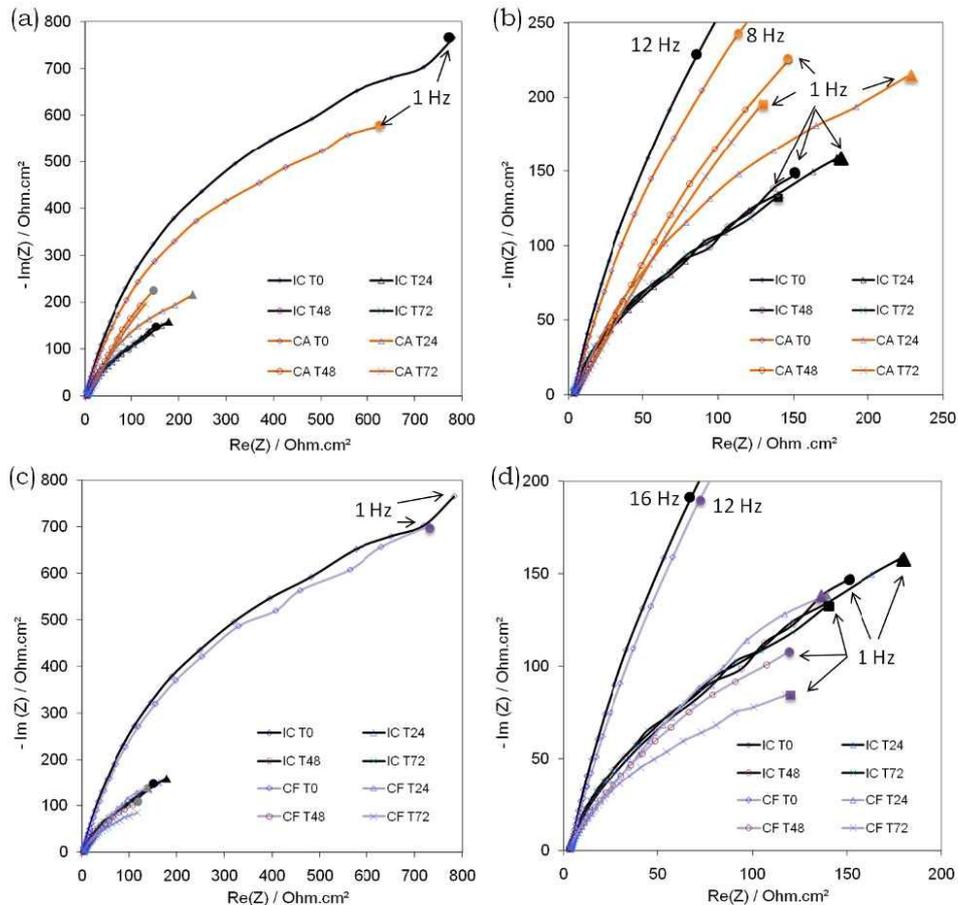


Figure III-12 : Diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) tracés lors d'essais de corrosion (a) CA, (b) CA détail, (c) CF, (d) CF détail. Les diagrammes d'impédance tracés lors d'immersion continue notés IC sont reportés pour comparaison.

Dans le cas d'échantillons corrodés selon l'essai CA, la réduction du diamètre de la boucle capacitive mesurée après la fin de la première exposition à l'air, par comparaison à celui mesuré au début de l'essai, traduit l'endommagement par corrosion. Après la seconde et la troisième exposition à l'air, les diamètres des boucles capacitatives restent plus faibles que celui observé au début de l'essai, ce qui est en accord avec le comportement d'un échantillon corrodé. Cependant, ces diamètres sont supérieurs au diamètre de la boucle capacitive obtenue après la première émergence ; cette évolution peut être associée à la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'échantillon, et peut-être à l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des défauts de corrosion, du fait des phases d'émergence. Le séchage partiel de ces produits de corrosion pendant les phases d'émergence peut être perçu comme un « phénomène de cicatrisation » de la couche d'oxyde, qui, associé à la couche d'oxyde formée en surface, masque artificiellement l'endommagement en corrosion sur les diagrammes de Nyquist. Ainsi, la spectroscopie d'impédance électrochimique corrobore le fait que les étapes de passage à l'air à température ambiante influencent significativement le comportement électrochimique de l'alliage 2024-T351. L'endommagement par corrosion observé après un essai CA est, par conséquent, principalement expliqué par des processus électrochimiques se déroulant en fond de défauts de corrosion. Cette zone peut être considérée comme une zone confinée caractérisée par un

électrolyte riche en ions agressifs au sein de laquelle la réduction des ions H^+ est la principale réaction cathodique.

Dans le cas des échantillons corrodés selon l'essai CF, mise à part la mesure faite à la fin de la première période d'exposition à l'air, le potentiel d'abandon mesuré décroît continûment. L'évolution des valeurs d'OCP au cours du temps est très similaire à celle mesurée au cours d'une immersion continue (Figure III-11). Ces résultats tendent à montrer que, dans le cas des essais CF, les périodes d'exposition à l'air n'influencent pas la propagation des défauts de corrosion intergranulaire du fait, qu'à faible température (-20 °C), aucun processus électrochimique ne peut être actif. Ainsi la propagation électrochimique des défauts ne peut se produire que lors des périodes d'immersion. Une propagation assistée par les contraintes reste cependant possible pendant la phase d'émersion mais, visiblement, cela n'affecte pas les mesures électrochimiques. La similarité observée pour ce qui concerne les mesures d'OCP entre essais CF et immersions continues corrobore les données statistiques morphologiques notamment au niveau des profondeurs moyenne et maximale des défauts de corrosion développés (Tableau III-1, page 93). Cependant, il paraît pertinent de noter que la valeur d'OCP relevée à la fin de la dernière période d'émersion, qui est plus faible dans le cas des essais CF par rapport aux essais d'immersion continue, pourrait être mise en relation avec le taux très important de joints de grains corrodés et par conséquent avec un film d'oxyde à la surface plus défectueux. Ces observations sont en parfaite adéquation avec les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure III-12). Après la première période d'exposition à l'air, la boucle capacitive pour les essais CF est quasiment superposable à celle tracée pour un échantillon immergé continûment pendant 24 h. Cependant, au fur et à mesure du test de corrosion la boucle capacitive se réduit de plus en plus ce qui pourrait traduire un dommage de corrosion de plus en plus important. L'aplatissement très marqué de la boucle capacitive suggère que le film d'oxyde en surface est très défectueux comme dans le cas d'une surface présentant de nombreuses piqûres. Ceci peut être relié à la présence d'un très grand nombre de défauts de corrosion intergranulaire [KEDD-97]. Ainsi, les mesures électrochimiques sont en bonne adéquation avec les données morphologiques statistiques de l'endommagement par corrosion développé lors des essais CF (Tableau III-1, page 93). Cet endommagement explique en partie la baisse significative des propriétés mécaniques du matériau (Figure III-1, page 90) ; toutefois, la présence d'une zone enrichie en hydrogène en amont du fond de défaut de corrosion intergranulaire, favorisée par les contraintes mécaniques générées par la solidification des produits de corrosion et / ou de l'électrolyte piégé lors des périodes d'exposition à l'air à très basse température, doit également être considérée.

III-3-B. Modification des paramètres d'essais : effet d'un rinçage

Afin de confirmer les hypothèses de mécanismes de propagation de la corrosion intergranulaire proposées précédemment, des essais de cyclage complémentaires ont été menés. Ces tests sont très similaires aux essais CA et CF mais une étape de rinçage de l'échantillon à l'eau distillée après chaque étape d'immersion a été ajoutée. Les essais de cyclage avec émersion à l'air à température ambiante et rinçage sont alors nommés CAR et les essais CF avec rinçage sont appelés CFR. Les mêmes analyses que pour les essais CA et CF ont été effectuées, c'est-à-dire une étude statistique de la morphologie de la corrosion développée par l'observation de quatre sections d'un cube corrodé ainsi qu'une évaluation des

propriétés mécaniques résiduelles par essais de traction sur trois éprouvettes pré-corrodées.

III-3-B-a Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles

Les résultats d'essais de traction sont présentés sur la Figure III-13. Pour chacune des conditions de cyclage, une courbe représentative est tracée sur la Figure III-13(a) ; pour comparaison, les courbes correspondant à des éprouvettes non corrodées, et corrodées selon les essais CA et CF sont aussi reportées.

Dans le cas des essais de cyclage à l'air à température ambiante, il est possible de remarquer qu'un rinçage après chaque période d'immersion a une influence significative sur l'abatement des propriétés mécaniques induit par le développement de la corrosion. Ainsi, l'allongement à rupture d'éprouvettes corrodées selon les essais CAR est presque doublé par rapport à celui relevé pour des éprouvettes corrodées selon des essais CA ; la contrainte maximale est, elle aussi, significativement supérieure en présence d'une étape de rinçage (Figure III-13(b)). Ces essais de traction tendent donc à montrer un effet très bénéfique du rinçage en limitant la dégradation des propriétés mécaniques induite par la corrosion. En se basant sur les processus de propagation proposés précédemment dans le cas d'essais CA, une étape de rinçage à la fin de la période d'immersion réduirait la quantité d'ions agressifs contenus dans l'électrolyte piégé dans les défauts et donc limiterait d'autant la concentration en ions chlorures de l'électrolyte après évaporation partielle de l'eau lors de la phase d'émersion à température ambiante. La concentration en ions chlorures en fond de défauts étant plus faible, ceux-ci se propageraient moins [AUGU-08]. La zone affectée par la corrosion est alors moins profonde ce qui explique une contrainte maximale plus élevée dans le cas des essais CAR (Figure III-13(a)).

Pour les essais avec émersion à basse température, le rinçage tend à faire légèrement diminuer la contrainte maximale traduisant une propagation accrue de la corrosion par rapport aux essais sans rinçage. Toutefois, malgré cette diminution de la contrainte maximale, l'allongement à rupture est, quant-à lui, plus important atteignant 24 % de la valeur de référence contre seulement 16 % pour des éprouvettes corrodées selon les essais CF sans rinçage. Par ailleurs, il est possible de noter que l'allure de la courbe contrainte/déformation dans le domaine élastique est modifiée dans le cas d'un essai CFR ce qui mettrait en évidence une modification apparente de la loi de comportement du matériau (Figure III-13(a)).

Des mesures de coefficients de dilatation de solutions aqueuses contenant des ions chlorures en fonction de la concentration en NaCl ont été réalisées : pour cela, l'expansion volumique d'une solution a été mesurée lors de sa solidification. Il apparaît qu'une augmentation de la concentration en NaCl induit une diminution du coefficient de dilatation de la solution étudiée. En effet, ce coefficient est proche de 8 % pour de l'eau distillée sans ions chlorure et il est à peine légèrement supérieur à 1 % pour une solution contenant 5 M de chlorures de sodium. Ainsi, il semble possible que, dans le cas d'essais CFR comme dans le cas des essais CAR, le rinçage dilue au moins partiellement l'électrolyte piégé dans les défauts. L'expansion volumique induite par le passage au froid lors de l'émersion serait alors augmentée par rapport à celle induite lors des essais CF et l'ouverture mécanique des défauts de corrosion développés serait ainsi accrue. La présence de défauts de corrosion plus ouverts pourrait, comme cela a été suggéré dans le cas d'une immersion continue de 72 h, induire une modification apparente du comportement mécanique du matériau au niveau macroscopique. Dans le cas des essais de

cyclage avec émergence à basse température, la propagation des défauts s'expliquerait par les processus de corrosion se produisant lors des périodes d'immersion. Cependant, les phases d'émergence joueraient aussi un rôle en favorisant l'ouverture mécanique des défauts par expansion de l'électrolyte piégé.

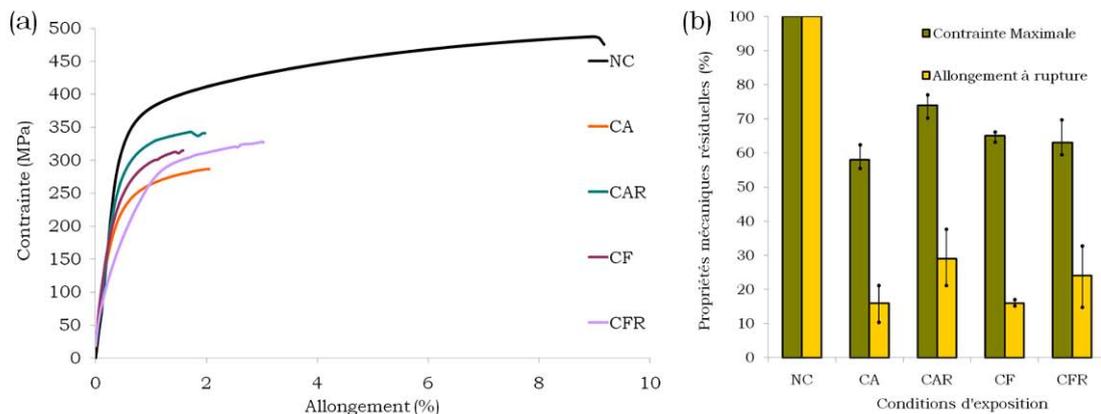


Figure III-13: (a) Courbes de traction représentatives obtenues pour chaque condition de cyclage testée (b) Propriétés mécaniques résiduelles mesurées après les différents tests de corrosion. NC correspond à un échantillon non corrodé.

Enfin, ces résultats semblent aussi confirmer les hypothèses proposées quant à l'hydrogène. D'une part, le rinçage induit une diminution de la concentration en ions chlorures de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire ; cette dilution limite donc la cinétique de la dissolution anodique et au final la production d'hydrogène. D'autre part, l'expansion volumique accrue de l'électrolyte induit non seulement plus de défauts dans la couche d'oxyde sur les parois du défaut, multipliant, de fait, les zones d'absorption possible pour l'hydrogène, mais elle augmente aussi l'intensité des contraintes développées et donc l'étendue de la zone plastique et le nombre de pièges potentiels supplémentaires créés en fond de défaut. Cependant, malgré des facteurs de transport et de piégeages plus efficaces, le facteur limitant reste la quantité d'hydrogène produit qui, elle, est réduite par une limitation du processus « acide » du fait de la dilution de l'électrolyte. L'étude bibliographique a montré que l'impact de l'hydrogène est particulièrement visible, entre autre, sur l'évolution de l'allongement à rupture. L'augmentation de l'allongement à rupture lors d'essais CFR par rapport aux essais CF s'explique donc par une production d'hydrogène plus limitée en fond de défauts du fait de processus électrochimiques moins intenses et donc par une zone affectée par l'hydrogène, semble-t-il, moins importante.

III-3-B-b Approche locale : morphologie de la corrosion intergranulaire

Les résultats de l'étude statistique effectuée sur les cubes corrodés selon les essais CAR et CFR sont présentés dans le Tableau III-3 ; pour comparaison, les résultats obtenus lors d'essais de cyclage sans rinçage sont rappelés.

Ces résultats montrent que, dans le cas d'essais de cyclage avec émergence à température ambiante, le rinçage n'a que peu d'influence sur la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire. En revanche, trois paramètres sont affectés par le rinçage : le taux de joints de grains corrodés, la profondeur maximale et la longueur cumulée de joints de grains corrodés par rapport à la

longueur totale analysée. Ainsi, une diminution de la profondeur maximale est observée parallèlement à une augmentation de près de 40 % de la longueur cumulée de joints de grains corrodés.

Tests de corrosion	CA	CAR	CF	CFR
Nombre de joints de grains corrodés / Nombre de joints de grains observés	0,35	0,49	0,46	0,49
Profondeur moyenne (μm)	111	117	53	113
Profondeur maximale (μm)	430	367	246	485
Longueur totale analysée (mm)	41,5	39,8	49,2	39,9
Nombre de défauts observés	106	151	193	167
Longueur cumulée de joints de grains corrodés / Longueur totale analysée (mm/mm)	0,57	0,80	0,35	0,75

Tableau III-3 : Analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion développés lors d'essais de cyclage avec ou sans rinçage à la fin des périodes d'immersion.

De plus, la distribution des tailles de défauts (Figure III-14(a)) montre une répartition plus régulière des tailles de défauts développés avec moins de défauts longs. Ces différents résultats permettent de confirmer les hypothèses faites précédemment. L'étape de rinçage, en diluant l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion, diminue l'effet de concentration en ions chlorures sur la propagation des défauts de corrosion. Or c'est ce paramètre-là qui semble être le paramètre de 1^{er} ordre pour expliquer la forte propagation des défauts de corrosion dans le cas des essais CA. Avec l'étape de rinçage et la dilution résultante de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion, la densité de joints de grains corrodés est plus importante [AUGU-08]. La répartition du courant disponible est modifiée permettant, d'une part la propagation de tous les défauts sans en favoriser certains, et d'autre part, la création de nouveaux défauts affectant ainsi significativement la profondeur maximale et la longueur cumulée de joints de grains corrodés.

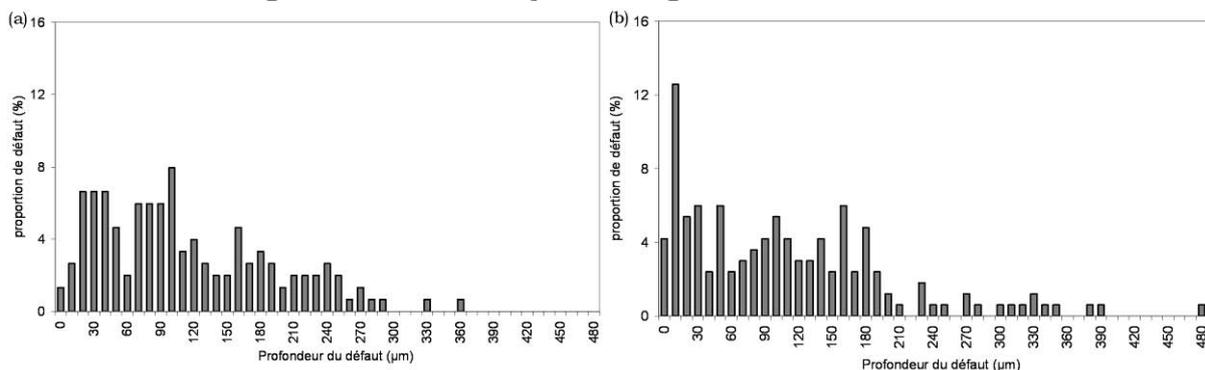


Figure III-14: Distribution de taille des défauts de corrosion intergranulaire observés après (a) un essai CAR, (b) un essai CFR.

Dans le cas d'essais de cyclage avec émergence à basse température, le rinçage induit une augmentation de tous les paramètres étudiés. La densité de joints de grains corrodés est ainsi légèrement augmentée, mais l'effet du rinçage est particulièrement visible sur la profondeur moyenne, la profondeur maximale et la longueur cumulée de joints de grains corrodés : les valeurs correspondantes à ces trois paramètres sont multipliées par deux par le rinçage. Ces observations ainsi que la distribution des défauts (Figure III-14(b)) sont en accord avec les hypothèses

présentées précédemment : les contraintes mécaniques développées lors du passage au froid étant plus importantes, la propagation des fissures de corrosion est accrue. En effet, il est raisonnable de supposer que des contraintes localement plus importantes en fond de défaut de corrosion intergranulaire pourraient favoriser d'autant plus la décohésion du joint de grains en amont du défaut. Dans ce cas, l'impact des contraintes de traction développées en fond de défauts serait accentué par rapport à des essais CF sans rinçage. De plus, les contraintes mécaniques induites étant plus importantes, la taille de la zone plastique présente en fond de défaut le serait aussi. En référence aux mécanismes évoqués sur la Figure III-8, lors de l'étape d'immersion, cette zone plastifiée se retrouve en compression. Les contraintes étant plus importantes dans le cas d'un essai avec rinçage, il est possible que l'intensité des contraintes de compression le soit aussi. Comme cela a été précisé précédemment, des contraintes de compression ayant tendance à limiter la propagation de la corrosion intergranulaire, elles favoriseraient, de fait, d'autres chemins de propagation dans des zones où ces contraintes sont absentes, c'est-à-dire au niveau des parois du défaut. Une augmentation du nombre de points de rupture dans le film d'oxyde serait donc observée ; l'existence de ces « nouveaux » chemins de propagation pourrait expliquer la valeur élevée de longueur cumulée de joints de grains corrodés.

Ces résultats confirment donc que, pour les essais de cyclage avec émergence à basse température, la propagation des défauts de corrosion est due non seulement au processus de corrosion lors des étapes d'immersion mais aussi à des processus mécaniques lors de l'émergence à basse température. La distribution des défauts est légèrement modifiée avec une proportion plus faible de tout petits défauts et plus de défauts longs voire très longs (Tableau III-3 et Figure III-14(b)). Compte-tenu du fait que la propagation n'est pas uniquement due à des processus de corrosion, et par conséquent, n'est pas limitée par la densité de courant disponible, la présence de très longs défauts n'empêche pas le développement de nouveaux défauts. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle l'effet des contraintes mécaniques lors du passage au froid est prédominant dans ce type d'essais de cyclage.

III-3-C. Modification des paramètres d'essais : effet du nombre de cycles

Ces essais ont pour objectif d'évaluer l'influence du nombre de cycles immersion / émergence sur l'endommagement en corrosion. Des analyses similaires à celles décrites précédemment, tant du point de vue morphologique, que de l'impact sur les propriétés mécaniques, ont donc été réalisées sur des échantillons corrodés selon les essais de cyclage CA et CF modifiés : des essais avec un seul cycle de 24 h (c'est-à-dire 8 h d'immersion suivies de 16 h d'émergence à température ambiante ou à -20°C) notés respectivement CA1 et CF1, des essais de deux cycles notés CA2 et CF2 et des essais de quatre cycles notés CA4 et CF4. Les résultats de l'analyse statistique ont notamment été comparés à ceux obtenus lors des essais avec trois cycles de 24 h, notés CA3 et CF3 dans ce paragraphe pour plus de clarté.

Approche macroscopique : propriétés mécaniques résiduelles.

Afin d'identifier plus clairement l'impact du développement des défauts de corrosion intergranulaire, des essais à 1, 2, 3 et 4 cycles d'immersion / émergence ont été menés sur des éprouvettes dont les côtés, c'est-à-dire les faces selon les plans L-TC, ont été protégés par un vernis. Ainsi, l'évolution des propriétés

mécaniques peut être directement reliée au développement et à la propagation des défauts de corrosion intergranulaire dans la direction L au cours des différents cycles.

Les résultats des essais de traction sur éprouvettes pré-corrodées, en fonction du nombre de cycles de corrosion, sont présentés sur la Figure III-15. Les propriétés mécaniques résiduelles mesurées sur les éprouvettes corrodées selon les essais CA et CF à différents nombres de cycles présentent des évolutions similaires, même si, pour des essais de corrosion avec trois et quatre cycles d'immersion / émergence, l'endommagement induit semble être légèrement supérieur pour les essais CF que pour les essais CA. En effet, au bout d'un seul cycle de corrosion, toutes les éprouvettes testées, que ce soit selon les essais CA ou CF, présentent une chute drastique de l'allongement à rupture qui, en moyenne, est divisé par deux par rapport à celui mesuré sur une éprouvette non corrodée. La contrainte maximale, elle, chute à environ 80 % de la valeur de référence (Figure III-15(c)). Ces premières observations sont en accord avec les travaux de Pantelakis et de ses collaborateurs qui ont observé, même après des temps d'immersion très courts en milieu EXCO, des chutes de ductilité et tout particulièrement des diminutions importantes d'allongement à rupture [PANT-00].

Ensuite, il paraît important de remarquer que, pour les deux essais de cyclage, la contrainte à rupture est d'autant plus faible que le nombre de cycles est important. La contrainte maximale après 4 cycles correspond à 64 % de la contrainte maximale mesurée sur une éprouvette non corrodée pour les essais avec émergence à température ambiante et 60 % pour ceux avec émergence à -20 °C. En revanche, l'allongement à rupture semble être plus sensible au nombre de cycle d'immersion / émergence : il diminue continûment pour chaque cycle supplémentaire jusqu'à des valeurs très faibles, 20 % de l'allongement de référence mesuré sur une éprouvette non corrodée pour les éprouvettes corrodées selon les essais CA4 et 13 % pour celles corrodées selon les essais CF4. Il convient cependant de remarquer que l'augmentation de l'abattement des propriétés mécaniques est relativement limitée entre 3 et 4 cycles de corrosion, ce qui pourrait mettre en évidence une modification de morphologie sans répercussion significative du point de vue mécanique et / ou un ralentissement de la cinétique de propagation de la corrosion.

Dans le cas des essais CA, l'augmentation du nombre de cycles semble modifier la partie élastique des courbes de traction (Figure III-15(a)). Cette modification pourrait être due à la présence de défauts larges pouvant altérer la rigidité apparente du matériau. Dans le cas des essais CF, cette modification du comportement mécanique élastique est aussi légèrement visible (Figure III-15(b)). Enfin, il apparaît que l'abattement des propriétés mécaniques mesuré sur des éprouvettes CA3 et CF3 dont les cotés ont été protégés est légèrement moins important que celui mesuré pour des éprouvettes dont les cotés n'ont pas été protégés (Figure III-1, page 90). Ces résultats ne sont pas surprenants : l'application d'un vernis sur les faces selon les plans L-TC implique qu'aucun défaut ne peut se propager selon la direction TL, la zone endommagée par la corrosion est donc moins importante et, par conséquent, la diminution des propriétés mécaniques l'est aussi.

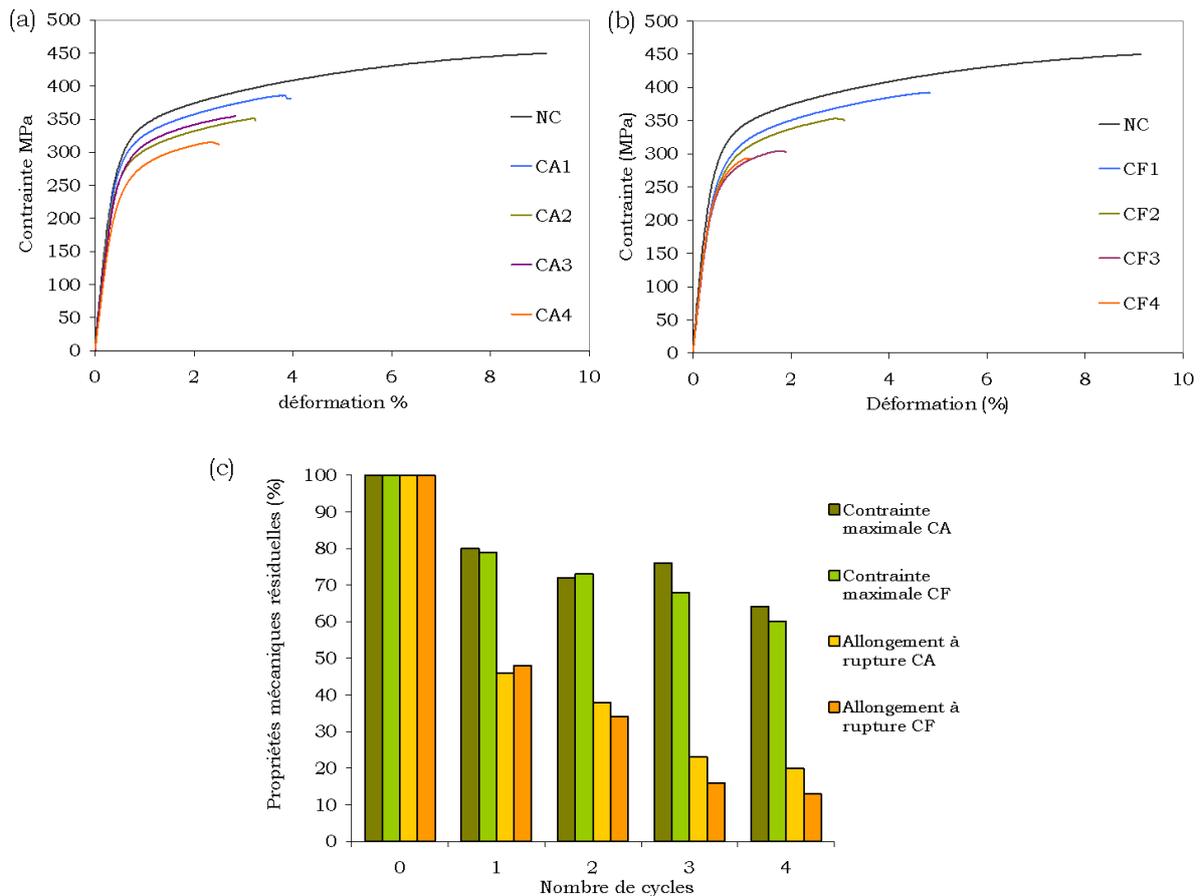


Figure III-15: (a) Courbes représentatives de traction après différents nombres de cycles d'essais CA ; (b) Courbes représentatives de traction après différents nombres de cycles d'essais CF; (c) Propriétés mécaniques résiduelles après les différents tests de corrosion. NC correspond à un échantillon non corrodé.

III-3-C-a Approche locale : morphologie de la corrosion intergranulaire

Afin de comprendre ces évolutions de propriétés mécaniques au cours des différents nombres de cycles, une étude statistique des défauts de corrosion développés a été effectuée. L'évolution, en fonction du nombre de cycles, du taux de joints de grains corrodés et de la longueur cumulée de joints de grains corrodés rapportée à la longueur totale observée est ainsi représentée sur la Figure III-16(a) ; la Figure III-16(b) montre les profondeurs moyennes et maximales des défauts de corrosion observés en fonction du nombre de cycles. Compte tenu du temps nécessaire à l'obtention de ces données, c'est-à-dire, pour chaque condition de corrosion, l'observation de plus de 400 joints de grains, seules les analyses statistiques correspondant à 1 cycle et 4 cycles d'immersion / émergence ont été réalisées et les résultats ont été comparés à ceux obtenus dans la première partie de ce chapitre (Tableau III-1, page 93). Les tableaux récapitulatifs, analogues à ceux présentés précédemment, sont reportés en annexe I. Pour ce qui concerne les essais CA, après un seul cycle, près d'un joint de grains sur quatre est corrodé. Cette proportion augmente légèrement pour atteindre un taux d'un joint de grains sur trois après trois cycles (partie III-1-B, page 91). En revanche, le quatrième cycle semble induire une plus forte augmentation du nombre de défauts ce qui se traduit par un taux de joints de grains corrodés multiplié par deux entre le troisième et le quatrième cycle et qui atteint la valeur de 0,68.

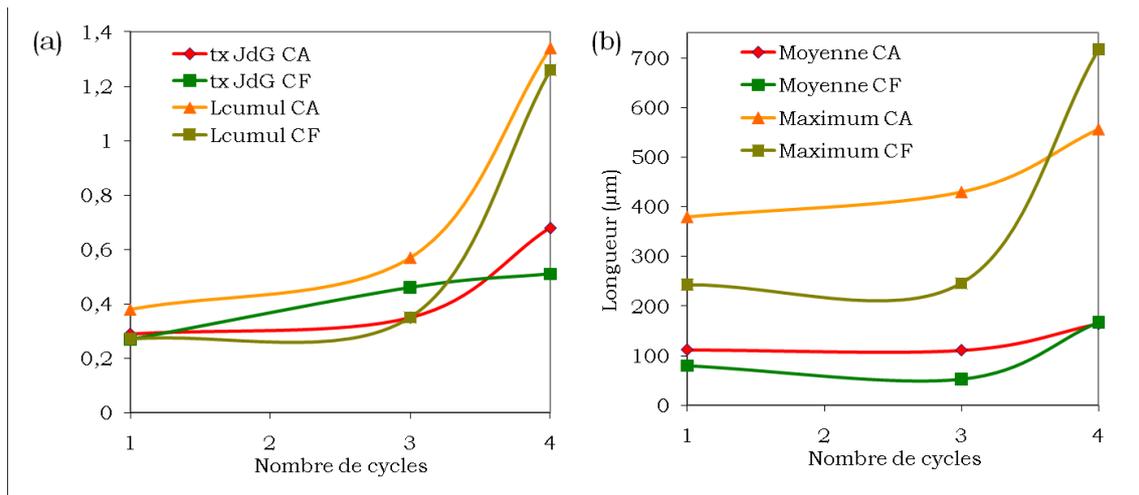


Figure III-16: (a) Evolution du taux de joints de grains corrodés (tx JdG) et de la longueur cumulée de joints de grains corrodés rapportée à la longueur observée (Lcumul) en fonction du nombre de cycles de corrosion; (b) évolutions des profondeurs moyennes et maximales après différents nombres de cycles.

Il est possible de supposer que l'alternance de périodes d'immersion et de périodes d'émersion puisse fragiliser à long terme le film d'oxyde et expliquer cette forte proportion de joints de grains corrodés. Une autre piste pourrait être une conséquence de la propagation des défauts. En effet, la ramification accrue des défauts peut mener à l'attaque de plusieurs joints de grains. Dans nos calculs, seuls sont comptabilisés les joints de grains corrodés qui émergent en surface si bien qu'un joint de grains corrodé qui n'émerge pas en surface mais débouche sur un autre joint corrodé n'est pas pris en compte. A contrario, il est possible qu'un joint de grains corrodé soit comptabilisé car considéré comme indépendant de tout autre joint de grains corrodé tout simplement car la ramification ne se fait pas dans la section d'observation considérée. En l'absence d'une analyse tridimensionnelle des défauts, cette hypothèse ne peut être ni confirmée ni infirmée.

Pour ce qui concerne la longueur cumulée de joints de grains corrodés par unité de longueur observée, une évolution relativement lente durant les trois premiers cycles, suivie d'une augmentation plus significative entre le troisième et le quatrième cycle est également observable. Ce paramètre morphologique est plus que doublé entre le troisième et le quatrième cycle. La profondeur moyenne, quant à elle, est similaire entre les essais d'un et trois cycles. Ce résultat ne doit cependant pas être interprété comme une absence de propagation de la corrosion. En effet, cette valeur est une moyenne et la propagation de certains défauts est probablement compensée par la création de nouveaux défauts. Ceci dit, l'évolution du taux de joints de grains corrodés ainsi que l'évolution comparée de la profondeur maximale et de la longueur cumulée de joints de grains corrodés mettent plutôt en évidence une ramification accrue des défauts de corrosion intergranulaire. De plus, l'augmentation continue de la profondeur maximale affectée par la corrosion, relativement plus faible que celle de la longueur cumulée de joints de grains, met en évidence, d'une part la propagation des défauts très longs déjà existants et d'autre part, la propagation, peut être plus rapide, des nouveaux défauts (en relation avec la ramification) comme cela a été proposé par Knight *et al.* et mentionné précédemment [KNIG-11].

L'évolution de ces paramètres caractéristiques de la morphologie de l'endommagement pourrait être expliquée par l'étape d'évaporation, étape déjà

identifiée comme déterminante dans le développement de la corrosion lors des essais CA. En effet, avec une profondeur et une longueur cumulée des défauts plus importantes, le temps nécessaire pour que tout l'électrolyte piégé dans les défauts s'évapore augmente certainement et par là même, le temps d'exposition à un milieu de plus en plus agressif. Ces évolutions sont en accord avec les hypothèses de mécanismes de propagation proposées précédemment.

La confrontation des résultats de traction avec ceux de l'analyse morphologique est assez difficile de prime abord. Certes, l'augmentation très significative du nombre de joints de grains corrodés entre 3 et 4 cycles pourrait être à l'origine de la modification de la raideur apparente du matériau corrodé selon des essais de cyclage à l'air observée sur la Figure III-15(a). Cependant, alors que l'on observe une chute importante des propriétés mécaniques du matériau dès le premier cycle et plus limitée entre les premier et quatrième cycles, les paramètres morphologiques semblent surtout évoluer entre les troisième et quatrième cycles. En fait, il est probable que l'évolution de ces paramètres morphologiques, qui traduit essentiellement une ramification des défauts de corrosion, mette ainsi surtout en évidence une propagation des défauts de corrosion dans une zone déjà considérée comme non portante mécaniquement. Dans ces conditions, même si une légère diminution des propriétés mécaniques est mesurée, le développement des défauts dans cette zone ne peut donc pas être évalué par le biais des essais mécaniques mis en place lors de cette étude. D'autre part, cette densification de la corrosion dans la zone non portante mécaniquement pourrait limiter les phénomènes de rupture par effet d'entaille qui pourraient intervenir avec la présence de très longs défauts.

L'évolution des quatre paramètres morphologiques étudiés est assez différente dans le cas des essais CF, notamment en termes de taux de joints de grains corrodés. En effet, après une augmentation rapide du taux de joints de grains corrodés entre les premier et troisième cycles, l'évolution de ce paramètre est relativement limitée entre les troisième et quatrième cycles ce qui met en évidence un effet de saturation. En revanche, l'évolution de la longueur cumulée de joints de grains corrodés est relativement similaire à celle observée lors des essais CA avec une augmentation de l'ordre de 50 % entre les premier et troisième cycles et de près de 350 % entre les troisième et quatrième cycles. Ces résultats semblent mettre en évidence un changement de cinétique de corrosion intergranulaire avec une cinétique d'initiation de défauts beaucoup plus faible après trois cycles au profit d'une propagation accrue des défauts, ou du moins de certains défauts. En effet, la Figure III-16(b) montre que la profondeur moyenne diminue légèrement entre CF1 et CF3 puis augmente entre CF3 et CF4 ; toutefois, le résultat remarquable est la très nette augmentation de la profondeur maximale après trois cycles. C'est certainement la croissance de très longs défauts entre le troisième et le quatrième cycle qui explique l'évolution de la longueur cumulée sur cette même période. Ces résultats confirment l'influence des phases d'émersion à basse température avec, au cours des premiers cycles, la multiplication des défauts développés aux dépens de la propagation ce qui entraîne, de fait, une légère diminution de la profondeur moyenne corrodée. Pour ce qui concerne la propagation de très longs défauts, ce résultat peut paraître surprenant en ne tenant compte que des processus électrochimiques. Toutefois, la présence de défauts de corrosion profonds implique la solidification d'une quantité d'électrolyte plus importante lors du passage à basse température. Ainsi, il est possible de supposer que, dans certains défauts profonds, les contraintes mécaniques provoquées par le passage au froid soient plus fortes (effet de levier plus grand sur un défaut de taille importante) entraînant une forte propagation du défaut de corrosion. Ces résultats seraient donc cohérents avec les

hypothèses de mécanismes de développement de la corrosion intergranulaire lors d'essais de cyclage avec émergence à basse température proposés précédemment ; la propagation de la corrosion intergranulaire serait contrôlée par des facteurs électrochimique et mécanique à la fois. Par ailleurs, ce changement de comportement en faveur de la propagation de très longs défauts après 3 cycles pourrait expliquer les résultats des essais mécaniques. En effet, l'augmentation très importante de la longueur cumulée de joints de grains corrodés par rapport à celle de la profondeur moyenne met en évidence la propagation de certains défauts uniquement comme cela a été dit précédemment. Ainsi, cela n'augmente pas significativement la profondeur considérée comme non portante mécaniquement ce qui se traduit par une contrainte maximale à rupture qui, certes, diminue entre les troisième et quatrième cycles mais sans commune mesure avec l'augmentation des paramètres statistiques calculée (Figure III-15(c)).

Enfin, la comparaison des essais de cyclage CA et CF à nombre de cycles équivalent permet d'obtenir d'autres informations concernant le développement de la corrosion durant ce type d'essai. Au bout d'un seul cycle, les deux essais présentent le même taux de joints de grains corrodés mais la profondeur moyenne calculée pour les essais CA est légèrement supérieure. Ces résultats montrent, d'une part, qu'aucun défaut (ou du moins peu de défauts) n'est initié lors du passage à l'air, que ce soit à température ambiante ou à -20°C , et d'autre part que des défauts se propagent lors de l'immersion dans le cas des essais CA mais pas dans le cas des essais CF, ou du moins qu'ils se propagent davantage pour les essais CA que pour les essais CF. De plus, il est probable, du fait du temps effectif d'exposition au milieu corrosif, relativement court après un seul cycle, que les mécanismes de confinement menant au développement d'un processus acide en fond de défauts ne soient pas assez avancés pour induire une production et une pénétration d'hydrogène assez importantes pour avoir un impact significatif sur les propriétés mécaniques, notamment sur l'allongement à rupture. Ainsi, mise à part la légère propagation des défauts lors de l'immersion à température ambiante pour les essais CA, aucune différence ne peut être mise en évidence entre les essais CA1 et CF1. Dans le cas des essais à quatre cycles, la profondeur maximale des défauts de corrosion supérieure pour les essais CF par rapport aux essais CA tend à mettre en avant l'importance croissante de la propagation assistée par les contraintes mécaniques induites par le froid aux dépens des processus électrochimiques. De plus, l'augmentation relativement faible de la profondeur maximale pour les essais CA entre 3 et 4 cycles, comparativement aux essais CF, est en accord avec cette conclusion d'une part, et en accord avec des études traitant des cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire d'autre part [PAUZ-08, AUGU-08]. Ces travaux, qui concernent des immersions continues en milieu contenant des ions chlorures, mettent en évidence une cinétique divisée en deux périodes : une cinétique rapide pour des temps courts d'immersion et une plus lente pour des temps longs. Pour les essais de cyclage avec émergence à température ambiante, il est ainsi possible de supposer qu'au-delà d'une certaine profondeur des défauts de corrosion, les cinétiques de propagation sont relativement faibles et favorisent l'initiation de nouveaux défauts aux dépens de la propagation des longs défauts existants. Ceci peut s'expliquer notamment par le fait que l'une des réactions cathodiques à considérer est la réduction de l'oxygène sur les parois des défauts et que la probabilité d'occurrence de cette réaction est d'autant plus faible que le défaut considéré est relativement long et fin [KNIG-11]. Ainsi, pour les essais CF, la propagation des défauts de corrosion serait d'autant plus assistée par les contraintes et non dépendante des processus électrochimiques se déroulant lors

des étapes d'immersion que les défauts seraient longs c'est-à-dire que le nombre de cycles serait important.

III-4. Conclusions

Le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T351 en milieu contenant des ions chlorures lors d'essais de corrosion avec immersion / émergence alternées a été étudié. Des analyses ont été effectuées afin d'évaluer l'endommagement induit par la corrosion intergranulaire : ces analyses ont été réalisées, d'une part, à l'échelle macroscopique par le biais d'essais de traction sur des éprouvettes pré-corrodées et, d'autre part, à l'échelle microscopique par une analyse statistique des défauts développés lors des essais de cyclage. Les résultats ont alors été comparés à ceux obtenus après des essais d'immersions continues ce qui a permis de proposer des mécanismes pour la corrosion intergranulaire générée. Un montage dédié a été développé afin de confirmer les hypothèses proposées. Ce montage innovant a d'abord permis, la mise en évidence de contraintes mécaniques lors des essais immersion / émergence alternées avec émergence à basse température. Ensuite, la concentration en ions chlorures de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion a pu être déterminée pour chaque condition d'essais.

Tout d'abord, il convient de noter que les essais de corrosion avec immersion / émergence alternées conduisent à un endommagement par corrosion bien plus important que celui induit par des essais d'immersion continue. Ceci a été mis en évidence non seulement par l'étude morphologique des défauts, couplée à une analyse statistique de leurs dimensions, mais aussi par l'étude des propriétés mécaniques résiduelles des éprouvettes pré-corrodées.

De plus, la morphologie des défauts développés est extrêmement dépendante des conditions d'exposition au milieu agressif : les essais de cyclage induisent la corrosion de sous joints de grains qui restent intacts lors d'immersions continues. Cependant, des différences existent aussi entre les deux types d'essais de cyclage ; la température à laquelle est exposé l'échantillon lors de la phase d'émergence est donc, elle aussi, déterminante. En effet, lors des essais à trois cycles d'immersion, les essais CA tendent à favoriser une propagation des défauts de corrosion, propagation plus rapide que celle observée lors d'immersion continue. Les essais CF, quant à eux, semblent favoriser l'initiation de nombreux défauts, avec une propagation similaire à celle observée lors d'immersions continues.

Concernant les processus électrochimiques impliqués dans le développement de la corrosion au cours de ce type d'essais, des points communs entre tous les essais ont pu être mis en évidence, avec notamment l'établissement d'un gradient de pH et de concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion. Le montage expérimental d'essai de déflexion permettant la mesure de la concentration en ions agressifs dans les défauts ainsi que des dosages en hydrogène d'échantillons corrodés corroborent ces conclusions.

Dans le cas des essais CF, l'exposition à de basses températures tend à fragiliser le film d'oxyde à la surface de l'échantillon et favorise, de fait, l'initiation rapide d'un grand nombre de défauts. La mise en évidence de contraintes mécaniques induites par la solidification de l'électrolyte piégé et des produits de corrosion dans les défauts suggère que la propagation des défauts de corrosion est contrôlée par des processus électrochimiques et mécaniques à la fois. Pour les

essais CA, seuls les processus électrochimiques doivent être pris en compte et c'est l'augmentation de la concentration en ions chlorures de l'électrolyte piégé dans les défauts qui est le facteur du premier ordre expliquant l'endommagement par corrosion observé.

Des essais complémentaires comportant une étape de rinçage entre les différents cycles ont permis de valider les mécanismes de corrosion proposés. Cette étape a induit une aggravation de l'endommagement lors des essais CF du fait d'une augmentation des contraintes mécaniques induites lors du passage au froid. En revanche, dans le cas des essais CA, l'étape de rinçage est bénéfique pour ce qui concerne l'état du matériau car elle limite l'augmentation de la concentration en ions agressifs dans les défauts de corrosion lors du passage à l'air.

Enfin, l'influence du nombre de cycles immersion / émergence a été étudiée. Les résultats obtenus montrent un accroissement de l'endommagement induit par la corrosion avec le nombre de cycles aussi bien pour les essais CA que CF mais plus important pour les essais CF. Cela peut être expliqué par le fait que, lorsque les défauts de corrosion intergranulaire deviennent de plus en plus longs, la pointe du défaut devient de plus en plus déconnectée de l'électrolyte extérieur au défaut et progressivement les processus électrochimiques sont ralentis. Ainsi, dans le cadre des essais CF, l'influence des contraintes mécaniques induites par le froid semble s'accroître lorsque le nombre de cycles augmente aux dépens des processus électrochimiques.

Les mesures d'OCP et d'impédance électrochimique complémentaires réalisées confirment que la phase d'émergence, lors des essais de cyclage, a une influence très forte sur le comportement en corrosion de l'alliage 2024-T351. Ils confirment aussi que, dans le cas des essais avec une exposition à l'air à température ambiante (CA), au fur et à mesure de la propagation des défauts de corrosion, le fond de défauts est progressivement isolé de l'environnement extérieur du fait de l'accumulation de produits de corrosion. Rapidement, la propagation est alors uniquement dépendante des conditions chimiques locales.

Pour finir, l'abattement des propriétés mécaniques mesuré lors des essais CA est en accord avec les données morphologiques observées. Cependant, la dégradation du comportement en traction d'échantillons corrodés selon les essais CF ne peut pas être justifiée par la corrosion intergranulaire seule. Des processus apparentés à de la fragilisation par l'hydrogène ont été avancés pour expliquer l'endommagement supplémentaire observé. Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, reconnus dans les alliages d'aluminium de la série 7xxx, restent à démontrer pour les alliages de la série 2xxx et tout particulièrement pour l'alliage 2024. Une étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024-T351 semble donc nécessaire. Elle fait l'objet du chapitre suivant.

IV. Contribution de l'hydrogène aux mécanismes d'endommagement de l'alliage d'aluminium 2024-T351 lors d'expositions à un milieu contenant des ions chlorures.

<i>IV-1. Sensibilité de l'alliage 2024-T351 à l'hydrogène introduit par chargement cathodique.....</i>	<i>126</i>
IV-1-A. Optimisation des conditions de chargement cathodique en bain de sels fondus. Analyse et simulation	126
IV-1-B. Etude des effets de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024 T351 : approche macroscopique.....	129
IV-1-B-a Influence du chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 T351.....	129
IV-1-B-b Influence de l'hydrogène sur le mode de rupture de l'alliage d'aluminium 2024-T351	133
IV-1-C. Analyses locales de la pénétration de l'hydrogène	136
IV-1-C-a Profils de pénétration de l'hydrogène par analyses SIMS.....	136
IV-1-C-b Analyses par nanodureté	138
IV-1-C-c Détection de l'hydrogène par des méthodes électrochimiques ..	140
<i>IV-2. Caractérisation des effets de l'hydrogène cathodique généré par les réactions de corrosion sur les propriétés de l'alliage 2024-T351.</i>	<i>144</i>
IV-2-A. Analyse des modes de rupture des échantillons corrodés lors d'essais immersion /émersion alternées.....	144
IV-2-B. Analyses de zones corrodées par SIMS.....	146
IV-2-C. Analyses des défauts de corrosion par KFM	147
<i>IV-3. Conclusions</i>	<i>151</i>

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'existence d'un phénomène d'endommagement volumique de l'alliage 2024-T351 lorsqu'il est exposé, dans certaines conditions, à un milieu contenant des ions chlorures. Ce phénomène se traduit par un abattement des propriétés mécaniques du matériau qui vient s'ajouter à celui induit par les seuls défauts de corrosion intergranulaire développés lors de l'exposition du matériau au milieu corrosif. Compte-tenu des différents travaux existant dans la littérature, cet endommagement pourrait être apparenté à un phénomène de fragilisation par l'hydrogène (FPH), l'hydrogène étant produit par les réactions cathodiques associées au processus de corrosion. Cependant, ce phénomène étant encore relativement mal connu pour ce qui concerne l'alliage d'aluminium 2024-T351, voire contesté, une étude a donc été menée afin d'évaluer si l'alliage 2024-T351 pouvait être considéré comme sensible à la FPH. La difficulté majeure de cette approche repose sur le fait qu'il est particulièrement difficile de dissocier les effets liés à la propagation intergranulaire des défauts de corrosion de ceux liés à l'hydrogène produit par les réactions de corrosion au sein même de ces défauts. De plus, aucune étude dans la littérature n'a été trouvée qui démontrerait les effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024-T351.

Ainsi, une première étape a consisté à identifier parmi les différentes grandeurs mesurables lors de l'exploitation d'un essai de traction celles qui traduisent le mieux l'effet de l'hydrogène. Pour cela, des chargements en hydrogène par voie cathodique en bain de sels fondus ont été effectués afin de les recenser. Dans un deuxième temps, une analyse a été menée sur les échantillons corrodés lors des essais de cyclage dans le but d'identifier la contribution réelle de l'hydrogène aux mécanismes globaux d'endommagement de l'alliage 2024.

IV-1. Sensibilité de l'alliage 2024-T351 à l'hydrogène introduit par chargement cathodique

IV-1-A. Optimisation des conditions de chargement cathodique en bain de sels fondus : analyse et simulation

Dans un premier temps, des dosages par IGA ont été effectués sur des échantillons chargés en hydrogène pendant différentes durées afin de vérifier si les conditions de chargement cathodique en hydrogène étaient réellement optimales. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau IV-1.

Temps de chargement (h)	0	24	60	72
Teneur en hydrogène (ppm)	4-12	22	32	22

Tableau IV-1: Teneurs en hydrogène mesurées par IGA sur des échantillons chargés en hydrogène pour différents temps de chargement.

Ces résultats montrent que de l'hydrogène a bien été introduit dans le matériau lors du chargement en bain de sels fondus. La technique d'analyse utilisée est suffisamment précise (de l'ordre de la ppm) pour commenter sereinement les résultats obtenus. Il est important de rappeler ici que, excepté pour le matériau non chargé, cette mesure de teneur en hydrogène n'a été réalisée que sur un seul

échantillon de 0,2 g pour chaque durée de chargement (deux échantillons pour le matériau non chargé). Le volume de matière analysé n'est peut être pas représentatif du fait de l'hétérogénéité de la distribution de l'hydrogène dans la microstructure de l'alliage. Les deux valeurs assez distinctes obtenues pour l'alliage non chargé illustrent clairement cet effet. La valeur mesurée après 72 h de chargement semble un peu faible en comparaison de celles obtenues pour des durées de chargement plus courtes. Là encore, le même argument relatif à l'effet d'échelle peut très bien être avancé. Les valeurs affichées ne peuvent donc pas être assimilées à des valeurs moyennes. Cependant, cela ne remet pas en cause l'évidence de l'enrichissement en hydrogène du substrat après immersion dans le bain de sels fondus. De plus, bien que des échantillons de mêmes dimensions aient été utilisés, tout particulièrement pour ce qui concerne la surface exposée au bain de sels fondus lors du chargement, les variations de teneurs peuvent également avoir pour origine un vieillissement du bain difficilement contrôlable en cours d'essais, particulièrement aux temps longs.

Dans un second temps, des profils de diffusion ont été tracés afin d'évaluer approximativement les profondeurs théoriques de pénétration de l'hydrogène dans le matériau en fonction de différents temps de chargement en bains de sels fondus. De manière générale, il est assez difficile de trouver dans la littérature des informations précises sur des valeurs de coefficients de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température pour les alliages d'aluminium de la série 2000. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 2024 a été estimé de l'ordre de 10^{-9} cm²/s à température ambiante par Kamousti et *al.* lors d'une étude sur la fragilisation par l'hydrogène induite par les processus de corrosion en milieu EXCO [KAMO-06]. Cependant, les auteurs attirent l'attention sur le fait que cette valeur est une estimation grossière qui ne tient pas compte du fait que l'hydrogène pénètre d'autant plus dans le matériau que les défauts de corrosion, au sein desquels il est produit, se propagent au cœur du matériau. Du point de vue des conditions aux limites pour la diffusion, l'interprétation des résultats est complexe puisqu'elle implique des sources ponctuelles mobiles. Le coefficient de diffusion estimé en ne prenant pas en compte cette évolution des conditions aux limites est probablement surestimé.

Dans la présente étude, deux critères ont guidé le choix des conditions de chargement : d'une part, il s'agissait de créer une zone affectée par l'enrichissement en hydrogène d'une épaisseur suffisamment importante pour générer, si possible, un effet mesurable macroscopiquement et d'autre part, de limiter les durées des chargements cathodiques. La température du bain de sels fondus a donc été fixée à 150 °C. Deux valeurs de coefficient de diffusion à 150 °C, égales respectivement à 1.10^{-7} cm²/s et 2.10^{-10} cm²/s, ont été retenues afin de tracer les profils de pénétration en hydrogène dans le matériau et d'hériter en premier lieu de bornes supérieures et inférieures relativement à la profondeur de la zone affectée. La première valeur est issue des travaux de Saitoh *et al.* pour de l'aluminium pur à 99,99 % [SAIT-94]. Cette valeur, obtenue par des essais de perméation, a été retenue du fait que ce coefficient de diffusion de l'hydrogène a été déterminé à la température de 135 °C, très proche de celle utilisée dans cette étude pour les chargements cathodiques. La seconde valeur, donnée par Young et Scully, bien plus faible, a été obtenue par spectroscopie en thermo-désorption. Cette valeur a été choisie dans la mesure où les auteurs ont déterminé l'expression de ce coefficient de diffusion de l'hydrogène dans de l'aluminium pur polycristallin entre 30 et 600°C avec une erreur quadratique inférieure à 5 % [YOUN-98].

Les profils obtenus pour ces deux coefficients de diffusion et pour des durées de chargement comprises entre 7 h et 72 h sont représentés sur la Figure IV-1. Les profils ont été tracés à partir de la solution classique de l'équation de diffusion en régime non permanent supposant une concentration constante en surface et une source fixe:

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Avec D le coefficient de diffusion, C la concentration en hydrogène à la distance x de la surface. Les conditions aux limites ont été fixées telles que : C_s , la concentration en hydrogène en surface, soit égale à 1 et C_0 , la concentration à cœur du matériau, égale à 0. Compte tenu des coefficients de diffusion considérés, des temps relativement longs de chargement en hydrogène ont été choisis afin d'affecter des zones suffisamment étendues pour être étudiées par différentes techniques d'analyses.

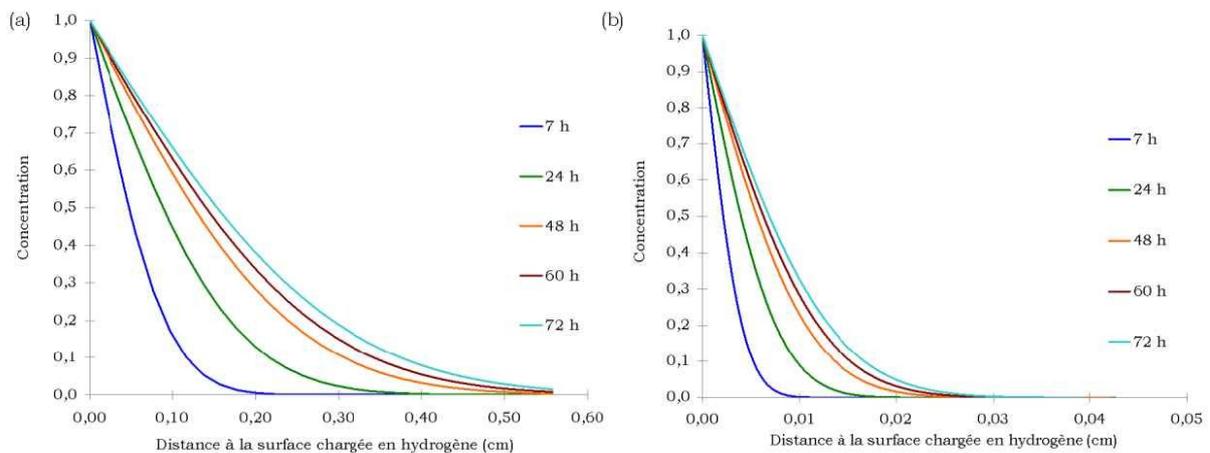


Figure IV-1: Profils de diffusion théorique de l'hydrogène pour des durées de chargement allant de 7 h à 72 h et pour des coefficients de diffusion de (a) $1.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ et (b) $2.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ces profils permettent d'estimer la profondeur affectée par la pénétration de l'hydrogène à une valeur de l'ordre du mm pour les trois temps de chargement en considérant un coefficient de diffusion de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ et à une valeur de l'ordre de la centaine de micromètres pour un coefficient de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cependant, il est important de noter que les tracés de ces profils de diffusion sont basés sur la résolution de la seconde loi de Fick et que les courbes obtenues reposent sur des hypothèses fortes notamment :

- Une concentration en hydrogène constante et homogène à l'interface de chargement.
- Une absence de piégeage et / ou de courts-circuits de diffusion de l'hydrogène (processus de diffusion réticulaire uniquement).
- Un coefficient de diffusion constant dans le matériau.
- Des conditions de chargement constantes durant l'essai.

Compte-tenu de tous ces éléments, il est fort probable que les profondeurs réelles de pénétration en hydrogène puissent être sensiblement différentes de celles reportées sur les courbes de diffusion.

IV-1-B. Etude des effets de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage 2024 T351 : approche macroscopique

IV-1-B-a Influence du chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 -T351

Dans un premier temps, l'influence de l'hydrogène introduit dans l'alliage 2024-T351 a été étudiée d'un point de vue macroscopique par le biais d'essais de traction sur des éprouvettes chargées en hydrogène par voie cathodique pendant 7 h et 60 h. Le chargement de 7 h a été choisi afin d'évaluer si une faible épaisseur affectée par l'hydrogène est suffisante pour induire des modifications de propriétés mécaniques significatives. Le chargement de 60 h a, lui, été choisi afin de mettre clairement en évidence ces modifications si elles existent. Les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure IV-2.

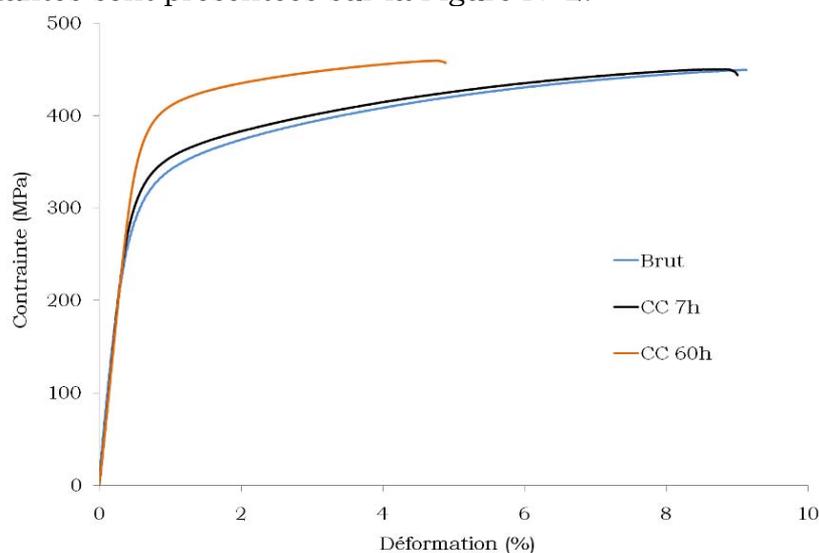


Figure IV-2: Courbes de traction d'éprouvettes en alliage 2024-T351 non chargées en hydrogène, chargées en hydrogène pendant 7 h et 60 h dans un bain de sels fondus.

Tout d'abord, il convient de remarquer que toutes les courbes se superposent dans le domaine de l'élasticité jusqu'à une déformation d'environ 0,3 % traduisant une même rigidité ; cependant, il apparaît que la limite conventionnelle d'élasticité, elle, est modifiée par le chargement en hydrogène, que sa durée soit de 7 h ou de 60 h même si l'effet est plus important quand la durée de chargement augmente. De la même façon, les valeurs de contrainte maximale et d'allongement à rupture sont différentes d'une éprouvette chargée en hydrogène pendant 60 h à une éprouvette non chargée ou chargée pendant seulement 7 h. Ainsi, alors qu'un chargement en hydrogène de 7 h ne semble pas affecter significativement les propriétés mécaniques de traction, un chargement de 60 h, lui, augmente significativement la limite d'élasticité et la contrainte maximale mais divise par deux l'allongement à rupture. Cependant, la modification des propriétés mécaniques pourrait avoir deux origines : l'hydrogène introduit mais aussi le temps de maintien en température à 150 °C. L'effet du traitement thermique pourrait être relativement limité pour un chargement de 7 h mais probablement pas pour un traitement long de 60 h. En l'absence de données concernant les propriétés de l'alliage 2024-T351 traité pendant 60 h à 150 °C, il est difficile de découpler l'effet du maintien en température de celui de la présence d'hydrogène : cependant, une comparaison

avec les propriétés de cet alliage traité thermiquement pendant 55 h peut permettre de donner quelques pistes quant au poids relatif de ces deux contributions que sont le traitement thermique et l'hydrogène. Afin de mieux évaluer ces effets, le Tableau IV-2 permet de comparer les propriétés mécaniques du matériau chargé par voie cathodique pendant 7 h (CC7h) et 60 h (CC60h), et celles du matériau non chargé et du matériau non chargé traité thermiquement pendant 55 h à 150 °C.

Traitement subi par l'éprouvette	Rm (MPa)	Rp _{0.2} (MPa)	A%
Non corrodé non traité thermiquement	450	305	9,2
CC7h	450	327	9
CC60h	460	390	4,9
Traité 55 h à 150 °C	450	345	7,6

Tableau IV-2: Propriétés mécaniques de l'alliage 2024-T351 chargé en hydrogène pendant 7 h et 60 h comparées à celles du matériau non traité et traité thermiquement 55 h à 150 °C.

Ces résultats tendent à montrer qu'un chargement cathodique de 7 h en bain de sels fondus à 150 °C ne modifie ni la contrainte maximale, ni l'allongement à rupture. Cependant une légère augmentation de la limite conventionnelle d'élasticité est observable. Compte-tenu du fait que les profils de diffusion tracés Figure IV-1 ne prennent pas en compte la possibilité d'un phénomène de piégeage, il est possible d'expliquer l'influence limitée d'un chargement en hydrogène de 7 h sur les propriétés macroscopiques en traction de l'alliage 2024. En effet, la présence de pièges à hydrogène dans la microstructure pourrait faire diminuer significativement le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène d'un ou plusieurs ordres de grandeur dans le matériau. Il est donc possible que la zone enrichie en hydrogène soit plus faible que celle estimée par les calculs théoriques. Les éprouvettes de traction utilisées (Figure II-2(a), page 61) ayant une épaisseur de 2 mm, cette zone enrichie en hydrogène pourrait être trop restreinte comparativement au volume de matière testé pour induire un effet significatif sur le comportement en traction. Ainsi, il pourrait être audacieux d'attribuer la légère augmentation de la limite conventionnelle d'élasticité mesurée sur une éprouvette chargée en hydrogène pendant 7 h à la présence d'hydrogène.

La comparaison des propriétés mécaniques mesurées sur une éprouvette chargée en hydrogène pendant 60 h et une éprouvette traitée thermiquement pendant 55 h semble, elle, mettre en avant une légère augmentation de la contrainte maximale pour l'éprouvette chargée en hydrogène alors qu'elle n'est pas modifiée par un traitement thermique de 55 h à 150 °C. Parallèlement, pour ces deux essais, l'allongement à rupture est significativement réduit. La diminution de l'allongement à rupture est cependant bien supérieure dans le cas d'une éprouvette chargée en hydrogène que dans le cas d'une éprouvette traitée thermiquement. Cette différence pourrait, dans ce cas être attribuée à la présence d'hydrogène. Ensuite, il est possible de remarquer que la limite conventionnelle d'élasticité est bien supérieure pour une éprouvette chargée en hydrogène par voie cathodique pendant 60 h que celle d'une éprouvette traitée thermiquement pendant 55 h à 150 °C, et ceci, malgré le fait que cette dernière soit elle-même plus élevée que celle mesurée sur une éprouvette non traitée.

Ainsi, un temps de chargement en hydrogène plus long, 60 h, caractérisé par une zone enrichie en hydrogène bien plus étendue, pourrait modifier significativement le comportement macroscopique en traction du matériau. Le

développement d'une couche en surface enrichie en hydrogène pourrait induire un durcissement local, et dans le cas où cette zone enrichie en hydrogène serait suffisamment importante par rapport à la surface portante de l'éprouvette, pourrait augmenter la limite d'élasticité globale du matériau. Cependant, l'hydrogène semble aussi diminuer l'allongement à rupture, en accord avec les données de la littérature. En effet, l'allongement à rupture est identifié comme un paramètre particulièrement sensible à la présence d'hydrogène [TAKA-08, ELAM-07a]. Il est donc possible que la zone enrichie en hydrogène, pour des gammes de déformation faible, augmente la limite d'élasticité du matériau. Cependant, compte tenu de la relative fragilité de cette couche vis-à-vis du cœur de l'éprouvette non enrichi en hydrogène, elle pourrait se fissurer prématurément et constituer un site d'amorçage de fissure et de localisation de la déformation conduisant à la rupture prématurée de l'éprouvette. Les évolutions de la contrainte maximale et de la limite d'élasticité observées dans cette étude sont, néanmoins, en désaccord avec certaines données de la littérature notamment les travaux d'El-Amoush, de Kannan et Raja ainsi que de Takano qui montrent, pour des alliages des séries 5xxx et 7xxx, que l'introduction d'hydrogène diminue la contrainte maximale et la limite d'élasticité [ELAM-07a, KANN-06, TAKA-08]. Cependant, pour les études montrant une diminution de R_m et de $R_{p0,2}$, les vitesses de traction sont plus lentes, d'un à trois ordre de grandeur par rapport à celle appliquée dans cette étude. Il est possible de penser que, lors de ces essais, une vitesse de déformation lente tendrait à favoriser les interactions hydrogène-dislocations et permettrait une localisation accrue de la plasticité et par conséquent une chute de la tenue mécanique.

Néanmoins, d'autres études effectuées sur de l'aluminium pur semblent évoquer plutôt une augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte à rupture [WATS-88]. Les auteurs supposent que cette augmentation de propriétés mécaniques est liée à la forte densité de dislocations observée en MET dans les zones chargées en hydrogène. Là encore, les résultats de ces études ont été obtenus pour des vitesses de déformation différentes de celle utilisée pour notre étude. Or, il est vrai que la vitesse de déformation a été identifiée comme un paramètre du premier ordre concernant la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène, avec une sensibilité maximale pour des vitesses de déformation dites intermédiaires, de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} pour un alliage 7075 à l'état sous revenu [TAHE-79].

Compte tenu des quelques difficultés d'interprétation concernant les essais précédents, notamment du fait d'une épaisseur d'éprouvette probablement un peu trop importante pour mettre en évidence des modifications significatives induites par l'hydrogène et de l'absence de données de référence précises permettant de découpler les effets du maintien en température et de l'introduction d'hydrogène dans le matériau, des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes d'épaisseur plus faible (1,5 mm) (Figure II-6(a)) que les précédentes. D'autres durées de chargement ont été testées dans l'objectif d'approfondir les connaissances concernant les effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 et d'évaluer l'influence du temps de chargement sur la modification des propriétés mécaniques. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-3 ; les courbes obtenues pour des éprouvettes de même géométrie non chargées en hydrogène mais traitées thermiquement à 150 °C pendant des durées équivalentes sont aussi reportées pour comparaison.

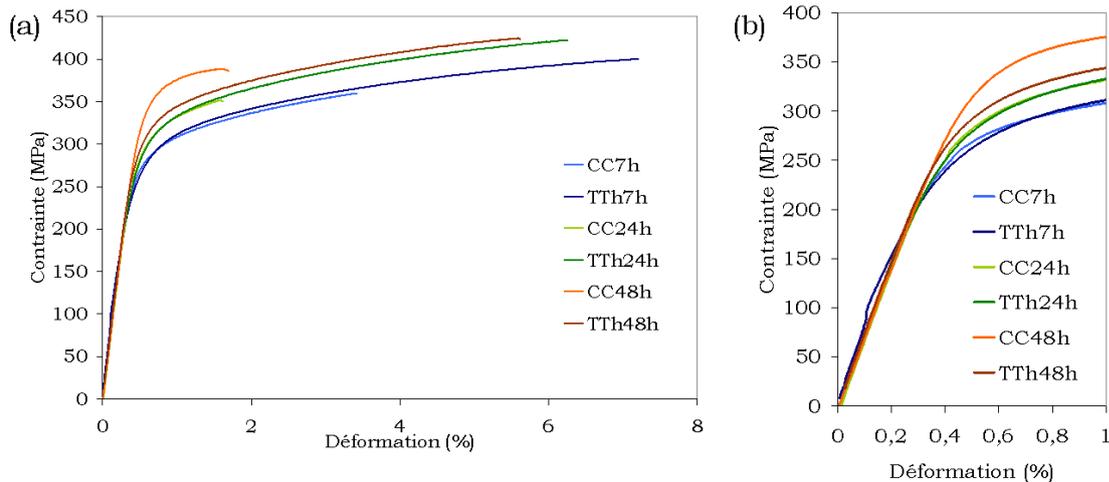


Figure IV-3: Courbes contraintes - déformation obtenues pour des éprouvettes chargées en hydrogène par voie cathodique pendant 7, 24 et 48 h. Pour comparaison, les courbes correspondant à des éprouvettes traitées thermiquement à 150 °C pendant des durées équivalentes sont aussi reportées. (a) courbes globales, (b) détail des courbes pour de petites déformations.

Comme pour les essais sur les éprouvettes d'épaisseur 2 mm, le chargement en hydrogène ne semble pas avoir d'influence sur le module de Young.

Cependant, du fait d'une section utile plus faible, et par comparaison avec les courbes de traction obtenues sur des éprouvettes traitées thermiquement pendant des durées équivalentes, il est possible de mettre en évidence des modifications de propriétés mécaniques imputables à la présence d'hydrogène.

Ainsi, toutes les éprouvettes chargées en hydrogène par voie cathodique présentent un allongement à rupture bien inférieur à celui mesuré pour une éprouvette non chargée mais traitée thermiquement pendant une durée équivalente (Figure IV-3(a)). De plus, l'augmentation du temps de chargement cathodique ne semble pas affecter les propriétés du matériau de façon « régulière » : une augmentation du temps de chargement de 7 h à 24 h se traduit par une diminution plus importante de l'allongement à rupture ; cependant, pour ce paramètre toujours aucune différence significative ne peut être mise en évidence entre 24 h et 48 h de chargement, l'allongement à rupture étant égal dans les deux cas à environ 1,6 %. En revanche les chargements en hydrogène de 7 h et de 24 h ne semblent pas induire de modification de la limite d'élasticité, les modifications observées étant similaires à celles mesurées sur des éprouvettes uniquement traitées thermiquement à 150 °C (Figure IV-3(b)). Néanmoins, pour le temps de chargement le plus long, 48 h, une augmentation sensible de la limite d'élasticité est visible entre une éprouvette chargée en hydrogène et une éprouvette uniquement traitée thermiquement à 150 °C (Figure IV-3(b)). Cette observation peut être mise en regard de celles relatives aux éprouvettes plus épaisses chargées pendant 60 h (Tableau IV-2). Ainsi, il semblerait que l'hydrogène influe principalement sur la ductilité du matériau en réduisant significativement l'allongement à rupture. Un deuxième effet lié à l'hydrogène peut être mis en évidence mais uniquement pour des temps de chargement longs (48 h) et se traduit par une augmentation de la limite d'élasticité. L'hypothèse d'un durcissement du matériau en présence d'hydrogène évoquée précédemment est confirmée. Dans ce cas, la zone enrichie en hydrogène présente une résistance mécanique plus élevée. L'éprouvette pourrait donc être assimilée schématiquement à un composite formé à cœur du matériau non affecté par l'hydrogène avec les propriétés mécaniques du 2024-T351 traité thermiquement et en peau, d'une zone enrichie en hydrogène beaucoup plus dure mais aussi plus

fragile. Lors de l'essai de traction, pour de petites déformations, le matériau possède une résistance plus importante du fait de la présence de la zone enrichie en hydrogène mais, lorsque la déformation est plus importante, cette zone, plus fragile, se rompt : le matériau ne présente alors plus la même résistance et les zones de rupture dans la zone enrichie en hydrogène sont alors des zones d'amorçage de fissures qui peuvent se propager et mener à une rupture prématurée du matériau.

Cependant, la question reste de savoir comment la présence d'hydrogène dans le matériau peut en modifier sa limite d'élasticité. Une des hypothèses pourrait être, en accord avec la bibliographie, une localisation de l'hydrogène au niveau des interfaces matrice / précipités. En se localisant au niveau de ces interfaces, l'hydrogène pourrait, localement, avoir un effet sur les contraintes de cohérence par l'augmentation de la distorsion du réseau cristallin à l'interface précipité / matrice. Ainsi, si l'hydrogène modifie le niveau de contrainte interne local, cela pourrait se répercuter sur la contrainte de franchissement des précipités par les dislocations et se traduire au niveau macroscopique par une modification de la limite d'élasticité. Ce scénario est d'autant plus plausible que, dans ces alliages à durcissement structural, l'interaction dislocations-précipités contrôle entre autres la limite d'élasticité.

IV-1-B-b Influence de l'hydrogène sur le mode de rupture de l'alliage d'aluminium 2024-T351

Les faciès de rupture des éprouvettes testées après différentes durées de chargement en hydrogène ont été observés en microscopie électronique à balayage. Le faciès d'une éprouvette d'épaisseur 2 mm chargée pendant 7 h est présenté sur la Figure IV-4.

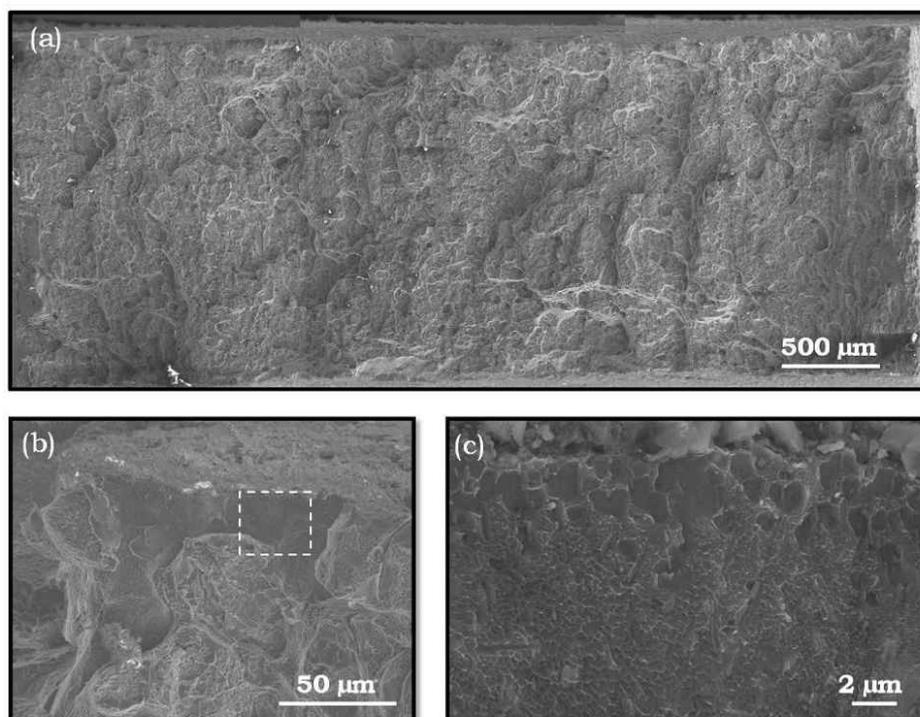


Figure IV-4: Faciès de rupture d'une éprouvette d'alliage 2024 T351 chargée en hydrogène par voie cathodique pendant 7 h (rappel : vitesse de déformation 10^{-3} s^{-1}) : (a) vue globale, (b) détail d'une zone de rupture d'aspect fragile en bord d'éprouvette, (c) détail de (b).

La majeure partie du faciès de rupture montre une rupture ductile à cupules comme il est possible de le voir sur la Figure IV-4(a). Cependant, des zones lisses, d'aspect fragile sont visibles, à faible grandissement, sur les bords externes de l'éprouvette comme le présente la Figure IV-4(b). Une observation plus minutieuse de ces zones révèle en fait la présence d'une multitude de très fines cupules (Figure IV-4(c)). Dans ces conditions d'essai, l'hydrogène semble donc très peu diffuser dans le matériau et se localiser essentiellement en subsurface. Il s'y trouverait alors majoritairement piégé sur les interfaces entre les précipités durcissants et la matrice. Conformément à ce qui est admis dans la genèse de la rupture ductile, les inclusions donnant naissance aux futures cavités seraient dans ce cas les phases durcissantes. Leur espacement est suffisamment faible pour qu'une faible quantité de plasticité suffise à assurer la croissance puis la coalescence de ces cavités conduisant à une rupture ductile bien différente de celle usuellement rencontrée dans l'alliage 2024. Ce qui apparaissait au premier abord comme une rupture fragile est en réalité une rupture ductile à une échelle sub-micronique. Ces observations tendent à être en accord avec les résultats de Beachem pour des aciers, sur lesquels se basent les modèles de fragilisation par l'hydrogène HELP et AIDE, [BEAC-72] ainsi qu'avec des travaux plus récents sur des alliages d'aluminium de la série 7xxx [TAKA-08].

Avec ces observations, la taille de la zone affectée par l'hydrogène a été évaluée en moyenne à une cinquantaine de microns. Une valeur du coefficient de diffusion apparent a pu être estimée à 10^{-9} cm²/s. Cette valeur a l'avantage de tenir compte des phénomènes de piégeage et éventuellement de ceux de transport de l'hydrogène dans le matériau par les dislocations lors de la déformation plastique. Cette valeur est proche du second coefficient de diffusion théorique discuté plus tôt dans ce chapitre (Figure IV-1(b)). Il faut noter enfin que ces observations montrent que, pour des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur et pour un chargement de 7 h, même en l'absence de manifestation au niveau des propriétés mécaniques (du moins vu le dimensionnement de l'éprouvette), l'hydrogène semble jouer un rôle sur le mode de rupture de l'alliage 2024.

Afin de compléter ces analyses, les faciès de rupture d'éprouvettes chargées pendant 24 h et 48 h mais d'épaisseur plus réduite ont aussi été observés et sont présentés sur la Figure IV-5. Ceux-ci montrent clairement une taille de zone affectée par l'hydrogène qui augmente avec la durée du chargement. A partir de 24 h de chargement, le faciès de rupture présente une couronne lisse externe.

Comme cela a été présenté sur la Figure IV-4(c), les zones de rupture d'aspect fragile sont en réalité des zones recouvertes de micro-cupules dont la taille moyenne est voisine de 1 μ m ici observables sur la Figure IV-5(c) et plus précisément sur la Figure IV-6(a). De plus sur la Figure IV-5(c) sont observables des cupules de tailles différentes en fonction de la distance à la surface chargée : leur taille est alors d'autant plus petite que la surface est proche. Ce gradient de taille de cupules pourrait être mis en regard d'un gradient de concentration en hydrogène. En effet, dans les zones proches de la surface, l'hydrogène est présent en grande quantité ; il est donc possible que lors de la déformation, les interfaces affectées par l'hydrogène entre les tout petits précipités et la matrice soient des zones d'apparition de cupules (Figure IV-6 (a)). Compte tenu de la taille de ces cupules, de leur espacement et de la taille des particules qui en tapissent le fond, il est possible de supposer qu'elles se sont formées autour des phases globulaires très fines observées en MET (Figure IV-6(b)). Ces dernières ont probablement, pour l'éprouvette chargée en hydrogène par voie cathodique, une taille supérieure à celle observée sur la Figure IV-6(b) du fait du maintien en température à 150 °C lors du chargement.

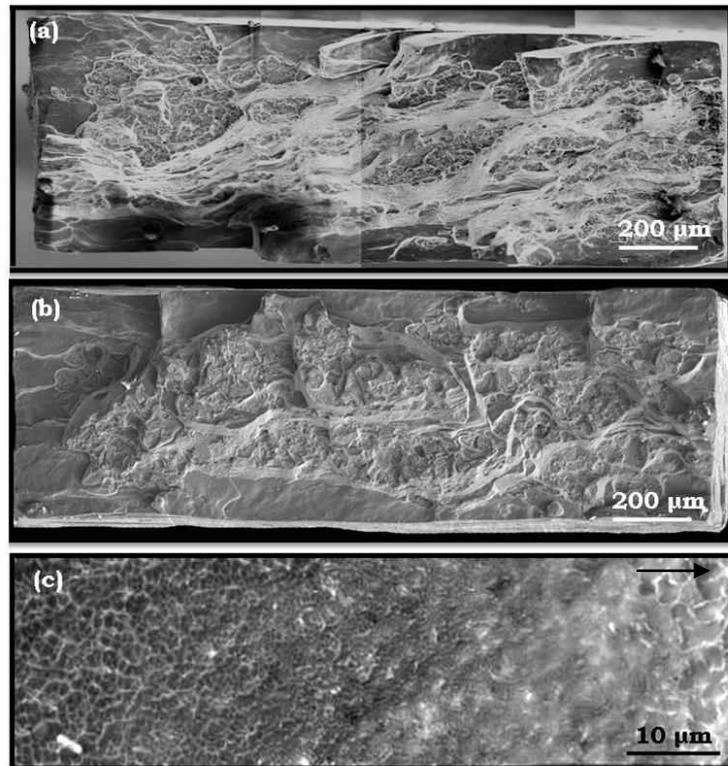


Figure IV-5: Faciès de rupture d'éprouvettes d'alliage 2024 chargées en hydrogène par voie cathodique (a) pendant 24 h et (b) pendant 48 h et (c) détail de la zone chargée en hydrogène (la flèche indique la face de chargement).

Cependant, compte tenu de la multitude de précipités présents, il est possible que les cupules coalescent rapidement et génèrent ainsi un faciès de rupture couvert de cupules de taille extrêmement réduite. Au fur et à mesure que la distance à la surface de chargement augmente, la teneur locale en hydrogène diminue de sorte que la contrainte d'écoulement locale est suffisamment abaissée pour ne pas atteindre la contrainte critique de rupture des interfaces matrice-précipités de petites tailles. Ce scénario permettrait d'expliquer le gradient de taille de cupules constaté en fonction de l'éloignement de la surface de l'éprouvette.

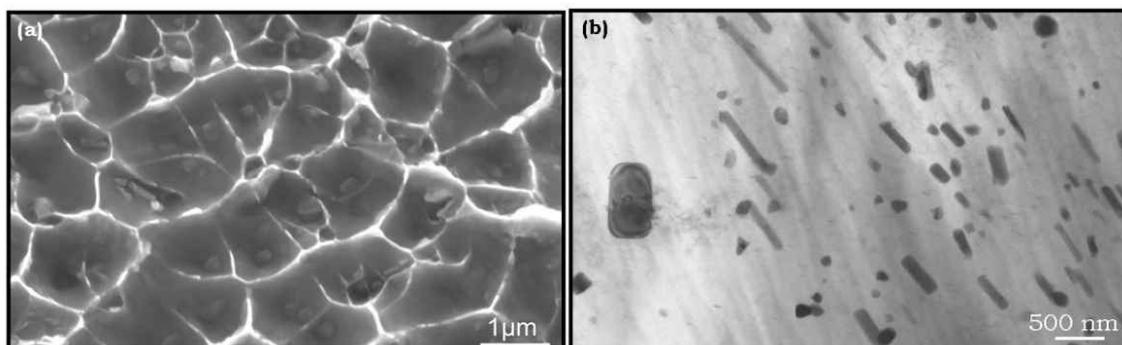


Figure IV-6: (a) Zoom de la fractographie de la zone présentant de toutes petites cupules pour une éprouvette chargée par voie cathodique pendant 48 h (b) micrographie MET de la précipitation intragranulaire du 2024-T351.

L'analyse de la taille de ces zones de fragilité apparente a permis, comme pour le cas des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur, d'estimer un coefficient de diffusion apparent. Le Tableau IV-3 récapitule donc les différents coefficients de

diffusion calculés à partir des faciès de rupture d'éprouvettes fines (épaisseur 1,5 mm). Tout d'abord, il convient de remarquer que les coefficients de diffusion calculés pour une durée de chargement de 7 h sont très similaires quelle que soit la géométrie de l'éprouvette utilisée. D'autre part, il semble que le coefficient de diffusion apparent soit modifié par le temps de chargement. En effet, le coefficient de diffusion calculé après 24 h de chargement est trois fois supérieur à celui estimé après 7 h de chargement, et cette augmentation du coefficient de diffusion avec le temps de chargement est encore plus visible entre 24 h et 48 h de chargement où ce coefficient change de trois ordres de grandeur.

Temps de chargement (h)	Coefficient de diffusion apparent (cm ² /s)
7	4,4 10 ⁻¹⁰
24	1,6 10 ⁻⁹
48	1,4 10 ⁻⁶

Tableau IV-3: Coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans l'alliage 2024-T351 calculés pour différents temps de chargement cathodique.

La diffusion est un phénomène thermiquement activé et le fait que les coefficients de diffusion apparents changent en fonction du temps de chargement alors que la température, elle, reste constante tend à mettre en évidence que l'introduction et la mobilité de l'hydrogène ne peut être réduite à de la diffusion. Ces essais mettent donc en évidence la présence de phénomène de piégeage de l'hydrogène et/ou l'existence de court circuit de diffusion par les joints de grains.

Cependant, dans l'objectif de dissocier les effets de l'hydrogène, généré par les processus de corrosion, des effets de la dissolution anodique elle-même sur les propriétés de l'alliage 2024, les analyses macroscopiques précédemment présentées ne sauraient être suffisantes. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des techniques de détection locales de l'hydrogène ce qui fait l'objet des paragraphes suivants.

IV-1-C. Analyses locales de la pénétration de l'hydrogène

IV-1-C-a Profils de pénétration de l'hydrogène par analyses SIMS

Des profils de pénétration de l'hydrogène ont été réalisés par analyses SIMS sur des échantillons chargés cathodiquement pendant 7 h, 24 h et 72 h. Pour chaque échantillon, le signal de l'hydrogène a été rapporté au signal de l'aluminium pour tenir compte notamment de la différence de réponse en termes de signal de l'aluminium entre deux grains différents. Pour tous les échantillons testés, la ligne de base résiduelle du rapport H/Al est constante et égale à 2,5.10⁻³. Cette valeur non nulle témoigne de la présence d'hydrogène résiduel dans le matériau d'étude (Tableau III-2). Par souci de lisibilité, le signal de l'hydrogène résiduel a été soustrait et les profils du signal de l'hydrogène ainsi corrigé sont présentés sur la Figure IV-7.

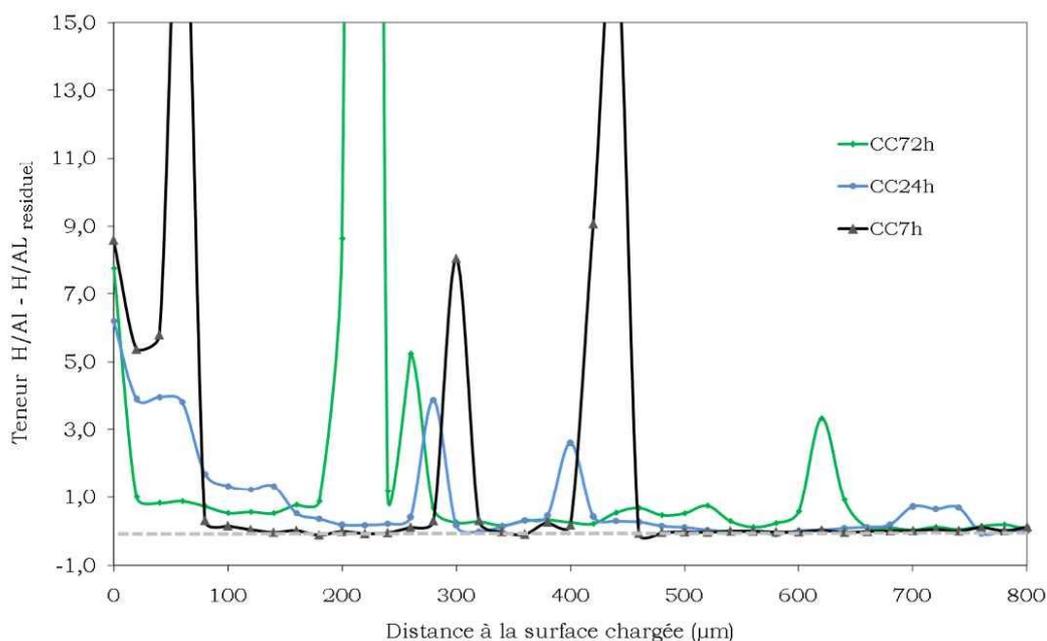


Figure IV-7: Evolution du signal de l'hydrogène normalisé par le signal de l'aluminium en fonction de la distance à la surface de chargement.

Pour tous les échantillons étudiés, des pics de teneur en hydrogène sont observés. Par observation des zones abrasées, ces pics ont été associés, pour les plus significatifs, au passage de joints de grains et, pour les plus faibles, à la présence de précipités à proximité. En effet, l'analyse SIMS est fortement dépendante de la microstructure du matériau. Le diamètre de la sonde d'analyse étant de 8 µm, lorsque cette sonde passe au niveau d'une zone moins compacte, comme les joints de grains, ou moins dense en aluminium comme dans le cas des précipités, le rapport H/Al augmente et ce, d'autant plus, que la sonde analyse totalement ou partiellement ces zones moins riches en aluminium. Il n'est donc, par ces mesures, pas possible de mettre en évidence un enrichissement local en hydrogène au niveau des joints de grains ou des interfaces précipités/matrice.

Cependant, des évolutions plus progressives sont observables ; elles n'ont pas pu être imputées à des variations de microstructure locale. Dans le cas de l'échantillon chargé pendant 7 h, la teneur en hydrogène est importante dans une zone proche de la surface et chute rapidement. En dehors du passage au niveau d'un joint de grain à 60 µm de la surface, aucun enrichissement en hydrogène ne peut être mis en évidence au-delà de 80 µm, profondeur à partir de laquelle le signal H/Al se stabilise à la valeur de référence. Cette profondeur de pénétration de l'hydrogène est en accord avec les observations des faciès de rupture d'éprouvettes chargées pendant 7 h qui ont permis d'estimer la profondeur de pénétration de l'hydrogène à environ 50 µm ; elle est donc, de fait, en accord avec les valeurs des coefficients de diffusion déjà discutées.

Dans le cas d'un chargement en hydrogène de 24 h, le rapport du signal H/Al est lui aussi important en surface et il décroît moins rapidement au fur et à mesure de la pénétration vers le cœur du matériau que dans le cas d'un chargement de 7 h. La profondeur de la zone enrichie en hydrogène n'est pas estimable avec précision : un enrichissement relatif en hydrogène est clairement visible jusqu'à une profondeur de 160 µm ; au delà et jusqu'à une profondeur d'environ 300 µm, le rapport H/Al est légèrement supérieur à celui mesuré dans des zones dépourvues d'hydrogène.

Pour ce qui est de l'échantillon chargé en hydrogène pendant 72 h, le signal montre un enrichissement significatif en hydrogène au niveau de la surface, puis la teneur en hydrogène décroît rapidement tout en restant supérieure au rapport H/Al de référence jusqu'à une profondeur d'environ 600 μm .

Sur la base de ces profils SIMS, les coefficients de diffusion apparents pour des chargements de 24 h et de 72 h ont pu être estimés entre $3 \cdot 10^{-9}$ et $1,4 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s . Ces résultats sont en accord avec les coefficients de diffusion déjà estimés par l'analyse des faciès de rupture d'éprouvettes chargées en hydrogène et montrent, eux aussi, une légère augmentation de ce coefficient apparent avec le temps de chargement. Cela supporterait l'hypothèse de l'existence de sites de piégeage et / ou de l'existence de court-circuit de diffusion microstructuraux. Il est aussi possible de supposer que cette variation de coefficient de diffusion puisse être liée à des effets de saturation de certains pièges.

IV-1-C-b Analyses par nanodureté

Dans la bibliographie, la possibilité que l'hydrogène pourrait entraîner un durcissement local du matériau a été évoquée [WATS-88, ZIEL-01, BOND-88, ELAM-07a]. Watson et ses collaborateurs ont ainsi mis en évidence une microdureté de 67 MPa pour des zones enrichies en hydrogène contre 46 MPa pour un échantillon d'aluminium pur sans hydrogène.

Par ailleurs, dans leurs études récentes, Barnoush et Vehoff tendent à mettre en évidence l'apparition de phénomènes de pop-in lors d'essais de nanodureté réalisés sur des échantillons immergés dans différentes solutions à base d'ions borates [BARN-06, BARN-08, BARN-10]. D'après Barnoush et Vehoff, la charge pour laquelle apparaît le pop-in est directement liée à la teneur en hydrogène du matériau [BARN-10]. Ces résultats suggèrent que la nanodureté pourrait permettre d'évaluer la profondeur de pénétration de l'hydrogène dans le matériau.

Des essais de nanodureté ont donc été effectués sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique durant 7 h afin d'évaluer si une modification de nanodureté était observable et / ou si des phénomènes de pop-in pouvaient être identifiés.

Dans un premier temps, différents essais de nanodureté ont été réalisés sur des échantillons chargés en hydrogène pour déterminer si des variations de nanodureté étaient détectables depuis la surface vers le cœur d'un échantillon c'est-à-dire en fonction de la teneur locale en hydrogène. Les résultats de ces mesures de nanodureté en fonction de la distance à la surface chargée en hydrogène sont présentés sur la Figure IV-8. Aucune différence significative n'a pu être mise en évidence par ces essais entre la surface et le cœur de l'échantillon, les valeurs de nanodureté obtenues étant toutes comprises entre 1,3 et 2,7 GPa.

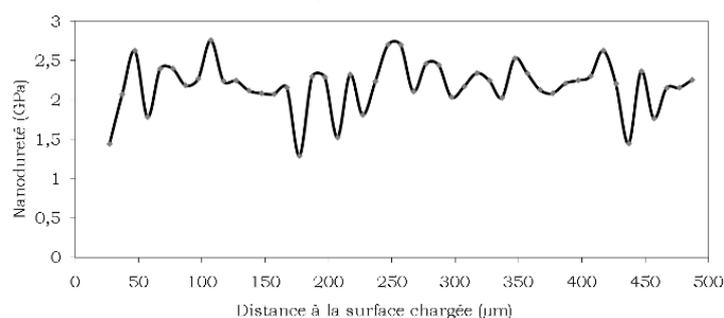


Figure IV-8: Filiation de nanodureté effectuée sur un alliage d'aluminium 2024-T351 chargé en hydrogène par voie cathodique pendant 7 h.

Compte-tenu des résultats obtenus précédemment, et dans le cas où l'introduction d'hydrogène induirait une modification locale de la dureté, des valeurs maximales seraient attendues pour les trois ou quatre premières indentations. Or, la valeur maximale de dureté est atteinte pour un essai effectué à 107 μm de la surface, distance à laquelle aucune des autres techniques mises en œuvre n'a pu mettre en évidence la présence d'hydrogène.

Notons ici que les résultats issus de la bibliographie ont été obtenus sur de l'aluminium de haute pureté ; la détection d'une modification de nanodureté dans l'alliage 2024 relative à une teneur variable en hydrogène de la surface vers le cœur de l'échantillon est probablement plus difficile à mettre en exergue du fait d'une microstructure complexe et de la présence de nombreux précipités durcissants.

Ainsi, la filiation de nanodureté n'ayant pas donné de résultats probants, une analyse plus précise des courbes charge / profondeur indentée a été menée dans un second temps, dans l'objectif d'identifier la présence de pop-in et, si ces pop-in existent, le niveau de charge à partir duquel ils apparaissent. Les autres méthodes de détection ayant montré un enrichissement en hydrogène jusqu'à une profondeur d'environ 50 μm , les courbes correspondant aux trois premiers essais ont été étudiées et sont présentées sur la Figure IV-9.

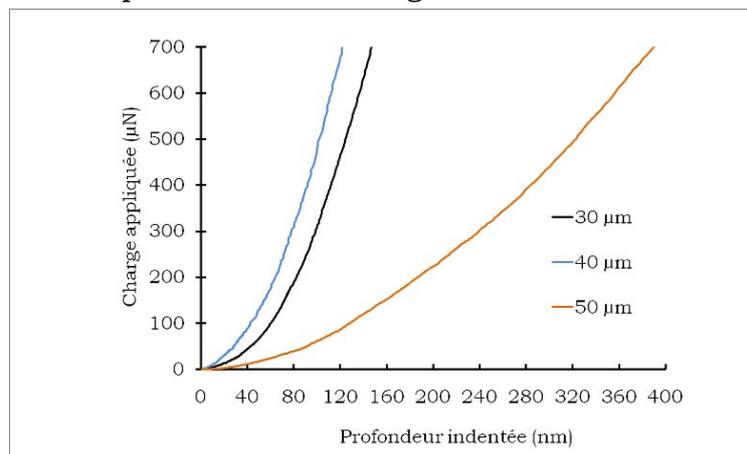


Figure IV-9: Début des courbes charge / profondeur indentée obtenues lors des essais de nanodureté menés à 30 μm , 40 μm et 50 μm de la surface chargée en hydrogène.

Etant données les valeurs reportées dans la littérature pour les gammes de charge (environ 300 μN) et les profondeurs de pénétration de l'indenteur dans les matériaux (inférieures à 200 nm), seuls les débuts de courbes sont présentés [BARN-08]. Aucun phénomène de pop-in n'a pu être mis en évidence et cela reste vrai même pour des charges et des profondeurs de pénétration supérieures.

Cette étude basée sur des mesures de nanodureté sur de l'alliage d'aluminium 2024-T351 chargé en hydrogène pendant 7 h n'a donc pas permis de montrer que l'hydrogène pouvait modifier la dureté locale du matériau ou la forme des courbes chargement / déchargement. Il est possible, cependant, que le temps de chargement et / ou la teneur en hydrogène locale soient trop faibles pour induire une modification significative du comportement du matériau qui soit détectable par cette méthode d'analyse. Sur la base de ces résultats, les essais de nanodureté n'ont pas été jugés convaincants pour l'analyse d'un enrichissement local en hydrogène pour le matériau de cette étude et ont été arrêtés.

IV-1-C-c Détection de l'hydrogène par des méthodes électrochimiques

Mesure du potentiel d'abandon

Dans une étude récente, El-Amoush a montré des modifications du comportement électrochimique d'un alliage 7075-T6 induites par la présence d'hydrogène [ELAM-07b]. L'auteur met en évidence notamment que l'introduction d'hydrogène dans cet alliage induit une diminution du potentiel de corrosion et une modification de la morphologie de la corrosion développée.

Sur cette base, des mesures d'OCP ont été effectuées sur des échantillons d'alliage d'aluminium 2024-T351 préalablement chargés en hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-10. Compte-tenu du fait que, d'une part le chargement en hydrogène se fait dans un bain de sels fondus maintenu à 150 °C et, d'autre part, que le potentiel d'abandon peut être modifié par des traitements thermiques en relation avec des évolutions microstructurales, des mesures de potentiels en circuit ouvert ont été effectuées sur des échantillons traités thermiquement à 150 °C durant des temps équivalents à ceux des chargements cathodiques. Ces mesures permettent de décorréler l'effet du traitement thermique de celui de l'hydrogène seul sur la valeur de l'OCP de l'alliage.

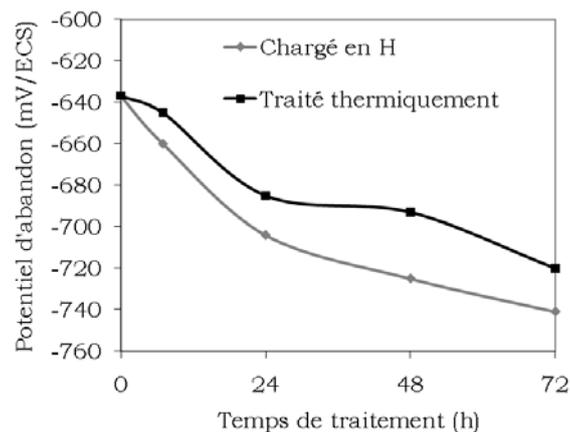


Figure IV-10: Evolution du potentiel d'abandon d'échantillons d'alliage 2024 chargés en hydrogène par voie cathodique et traités thermiquement à 150 °C.

Les résultats obtenus montrent qu'un chargement en hydrogène, tout comme un traitement thermique à 150 °C, induit une diminution de l'OCP. Cette diminution est d'autant plus importante que le temps de chargement ou de traitement thermique augmente. Il semblerait donc que le chargement en hydrogène, comme un traitement de vieillissement, augmente significativement la sensibilité à la corrosion de l'alliage 2024. De plus, la diminution du potentiel d'abandon est supérieure de 15 à 30 mV dans le cas d'un échantillon chargé en hydrogène par voie cathodique par rapport à celle mesurée pour un échantillon uniquement traité thermiquement. Du fait de l'existence de pièges à hydrogène dans la microstructure de l'alliage 2024, notamment les interfaces précipités / matrice, il se pourrait que le chargement en hydrogène conduise à une répartition hétérogène de celui-ci en sub-surface. Cette introduction d'hydrogène pourrait, selon El-Amoush, induire des contraintes internes locales et, de fait, augmenter la sensibilité à la corrosion [ELAM-07b].

L'observation des surfaces des électrodes chargées en hydrogène puis immergées, pour les mesures de potentiel en circuit ouvert, en milieu NaCl, a révélé la présence de piqûres plus grosses pour des échantillons enrichis en hydrogène que pour le matériau non chargé, à temps d'immersion équivalent. La taille

moyenne de ces piqûres de corrosion a été déterminée par analyse d'image sur une zone de superficie totale égale à 0,9 mm², et cela pour différents temps de chargement en hydrogène. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-4.

Temps de chargement (h)	0	7	24	48
Diamètre moyen des piqûres (µm)	15	16	21	36

Tableau IV-4: Taille moyenne des piqûres développées sur l'alliage 2024 immergé en milieu NaCl 1 M en fonction du temps de chargement en hydrogène.

Les observations ont ainsi montré que le diamètre des piqûres développées augmente avec le temps de chargement en hydrogène. Le développement d'une piqûre est dû à la rupture locale du film passif et à la dissolution du métal sous-jacent. Comme cela est suggéré par El-Amoush, il est possible que la présence d'hydrogène dissout ainsi que la présence de bulles d'hydrogène à la surface du fait du chargement cathodique soient responsables de la formation de piqûres plus larges, et ce, d'autant plus que les temps de chargement sont longs [ELAM-07b]. L'hydrogène pourrait également jouer un rôle sur la déstabilisation du film passif et les phénomènes de repassivation des piqûres. Ces mesures et observations tendent donc à montrer que l'hydrogène modifie la sensibilité de l'alliage d'aluminium 2024-T351 à la corrosion.

La mesure du potentiel d'abandon semblant être sensible à la présence d'hydrogène, un profil de potentiel en fonction de la distance à la surface chargée a été tracé. Dans ce but, un échantillon a été chargé par voie cathodique pendant 72 h, puis l'OCP a été mesuré à différentes profondeurs après polissage incrémental. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-11.

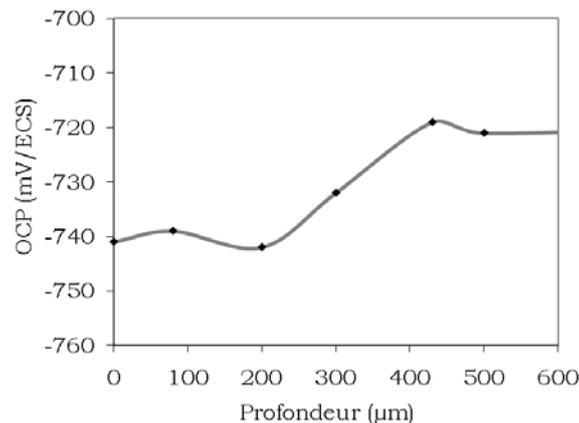


Figure IV-11: Profil de potentiel d'abandon par rapport à la distance à la surface chargée d'un échantillon d'alliage 2024 chargé en hydrogène par voie cathodique pendant 72 h.

Ce profil montre clairement une modification du potentiel d'abandon en fonction de la distance à la surface chargée. Le potentiel mesuré en surface, où la teneur en hydrogène est la plus importante, est bien inférieur à celui mesuré en profondeur. Ce résultat est cohérent avec celui présenté sur la Figure IV-10 qui montre que l'OCP de l'échantillon chargé en hydrogène est plus cathodique que celui de l'échantillon simplement exposé à 150 °C. D'autre part, il convient de remarquer que le potentiel se stabilise à partir d'une distance d'environ 430 µm

autour d'une valeur correspondant au potentiel d'abandon de l'alliage 2024-T351 traité thermiquement pendant 72 h à 150 °C (Figure IV-10). Ainsi, par mesure du potentiel d'abandon, la profondeur de diffusion de l'hydrogène est estimée à 430 μm . Cette valeur est légèrement inférieure à celle déterminée par SIMS (environ 600 μm). Cependant, le coefficient de diffusion apparent calculé à partir de cette méthode de détection est de $7.10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ce qui est relativement similaire aux résultats obtenus précédemment. La mesure de potentiel d'abandon est faite sur une zone d'analyse de 1 cm^2 ; il est donc possible que la teneur en hydrogène entre 430 μm et 600 μm soit trop faible pour pouvoir être détectée par ce type de mesure, et cela en particulier si une partie de l'hydrogène a désorbé durant les étapes de polissage.

Mesure du potentiel local : détection de l'hydrogène par mesures KFM.

Une corrélation entre mesures de potentiels électrochimiques et de potentiels KFM a été mise en évidence par Schmutz et Frankel [SCHM-98]. Les mesures d'OCP présentées ci-dessus ayant montré une relation entre la valeur de l'OCP et la teneur en hydrogène, il a alors paru intéressant, dans ces travaux de thèse, de réaliser des analyses locales par mesures de potentiels KFM pour déterminer s'il était possible, en utilisant cette technique, de détecter et de localiser avec une très bonne résolution l'hydrogène présent dans le matériau. Ainsi, des profils de potentiels KFM mesurés en fonction de la distance à la surface chargée en hydrogène ont été tracés pour différents temps de chargement en hydrogène. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-12. Le potentiel KFM d'un matériau non chargé étant très sensible aux modifications locales de microstructure, il a paru judicieux de présenter ces résultats en termes de différences de potentiels entre le matériau non chargé (mesure effectuée sur le même échantillon à une distance suffisamment importante de la surface pour que l'hydrogène n'ait pas pu diffuser) et le matériau chargé en hydrogène [LACR-08]. Une différence de potentiels positive traduit donc un potentiel KFM mesuré plus faible pour l'échantillon chargé en hydrogène que pour le matériau de base.

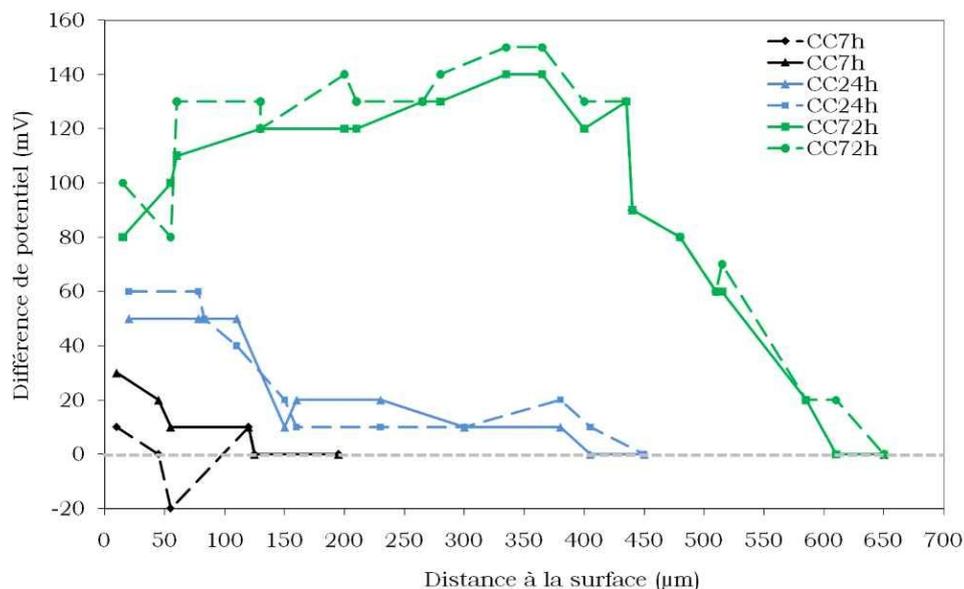


Figure IV-12: Profils de différences de potentiels KFM mesurés entre un échantillon d'alliage 2024 non chargé et un échantillon chargé cathodiquement pendant 7 h, 24 h et 72 h, en fonction de la distance à la surface chargée en hydrogène.

La Figure IV-12 montre tout d'abord qu'à la surface de l'échantillon, une différence de potentiels KFM positive est mesurée quelle que soit la durée du chargement en hydrogène alors qu'à cœur, la différence de potentiel est nulle. En supposant, vu les précédents résultats, qu'à cœur il n'y a pas d'hydrogène alors que la teneur en hydrogène est non négligeable en surface, il semblerait que la mesure de potentiel KFM permette de détecter et localiser l'hydrogène. De plus, en surface, cette différence de potentiels KFM est d'autant plus importante que le temps de chargement est long ; il est donc possible que cette différence de potentiel soit directement liée à la teneur en hydrogène local puisqu'un chargement plus long conduit à une teneur en hydrogène plus importante. Enfin, la zone affectée en potentiel semble être d'autant plus profonde que le temps de chargement est long. Ces observations tendent donc à prouver que les différences de potentiels KFM observées sont bien induites par la présence d'hydrogène.

Cependant, les travaux de Stratmann et de ses collaborateurs ont démontré, tant du point de vue théorique qu'expérimental, l'existence d'une relation linéaire entre le potentiel mesuré par la méthode de la sonde de Kelvin et le potentiel de corrosion mesuré à l'aide d'une électrode de référence [STRA-87, STRA-90a, STRA-90b, STRA-90c]. Schmutz et Frankel ont montré que cette relation entre potentiel KFM et potentiel de corrosion est en fait inversement linéaire [SCHM-98]. Ces auteurs ont effectivement mesuré un potentiel KFM sur des particules intermétalliques plus noble d'environ 300 mV que celui mesuré sur la matrice de l'alliage d'aluminium 2024-T351. Or, il est reconnu que les particules intermétalliques de type AlCuMg sont moins nobles que la matrice. Les auteurs attribuent cette inversion entre potentiel KFM et potentiel de corrosion à la présence d'un film d'oxyde à la surface des particules intermétalliques. Parallèlement, Leblanc et Frankel ont montré qu'il existait, en surface des intermétalliques, une zone d'épaisseur entre 3 et 6 nm pour laquelle est observée une inversion du contraste en potentiel pour les particules de phase S [LEBL-02]. Cependant, les auteurs mentionnent aussi que les mesures de l'épaisseur de cette couche n'étaient pas complètement reproductibles et suggèrent que cette modification de contraste pourrait aussi être induite par le polissage mécanique lors de la préparation des échantillons et non uniquement par la présence d'une couche d'oxyde. Les mesures effectuées au cours de ces travaux de thèse ont été réalisées directement à la surface des échantillons. Il se pourrait donc que la présence d'une couche d'oxyde puisse modifier localement la relation entre le potentiel de corrosion et le potentiel KFM.

Dans le cas d'un chargement de 7 h, la zone affectée en potentiel peut être estimée à une cinquantaine de micron. Cette valeur est en accord non seulement avec les profils SIMS mais aussi avec les observations des faciès de rupture. Pour un chargement de 24 h, comme lors de l'étude des profils SIMS, deux zones peuvent être identifiées : la première entre la surface et une profondeur de 150 μm pour laquelle la différence de potentiels est importante et la seconde entre 150 μm et 400 μm où cette même différence de potentiels est beaucoup moins marquée. A l'instar de profils classiques en hydrogène obtenus par analyses SIMS, la première zone pourrait être reliée à la diffusion de l'hydrogène dans la matrice d'aluminium et la seconde à la diffusion de l'hydrogène dans les courts-circuits de diffusion à savoir les joints de grains. Le coefficient de diffusion pour cet échantillon a été estimé à 3.10^{-9} cm^2/s . Cette valeur est similaire à celles déjà évoquées précédemment.

Enfin, dans le cas d'un chargement en hydrogène de 72 h, il apparaît que la zone affectée en potentiel est nettement plus importante puisqu'elle atteint environ 630 μm . Il convient de remarquer que cette valeur est très similaire à celle mesurée par les profils SIMS et permet d'estimer le coefficient de diffusion de l'hydrogène à environ $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Pour conclure cette partie, la grande similarité des résultats obtenus par SIMS, méthode la plus classiquement utilisée pour la détection d'hydrogène, et par les mesures de l'OCP et de potentiels KFM tend à montrer que ces deux dernières techniques pourraient constituer des techniques d'analyses alternatives au SIMS très efficaces pour détecter l'hydrogène. Les mesures par KFM étant très locales, il est possible d'envisager de localiser l'hydrogène et par exemple, que des analyses autour de zones corrodées ou défauts de corrosion puissent permettre d'apporter des informations supplémentaires concernant la production, la localisation et finalement le rôle de l'hydrogène dans les processus de corrosion.

IV-2. Caractérisation des effets de l'hydrogène cathodique généré par les réactions de corrosion sur les propriétés de l'alliage 2024-T351.

IV-2-A. Analyse des modes de rupture des échantillons corrodés lors d'essais immersion / émergence alternés

Les faciès de rupture des éprouvettes corrodées et soumises à un essai de traction à différentes vitesses de déformation ont été observés. L'attention a particulièrement été portée sur les zones en bord de défauts de corrosion, zones potentiellement enrichies en hydrogène par les processus de corrosion.

Dans le cas d'une éprouvette corrodée lors d'un essai CA, en bord de défauts, de nombreuses cupules, dont les tailles sont comprises majoritairement entre 2 et 10 μm , sont observables (Figure IV-13(a)). Pour ce qui concerne les éprouvettes corrodées selon les essais CF, la taille de ces cupules tend à être plus faible comme le montre la Figure IV-13(b). Les données bibliographiques expliquent cette différence par un enrichissement local en hydrogène qui serait piégé autour des précipités durcissants, favorisant la plasticité localisée et menant à la formation de micro-cupules. Ce constat a déjà pu être fait dans ces travaux de thèse pour ce qui concerne les essais de traction réalisés sur éprouvettes chargées en hydrogène en bain de sels fondus.

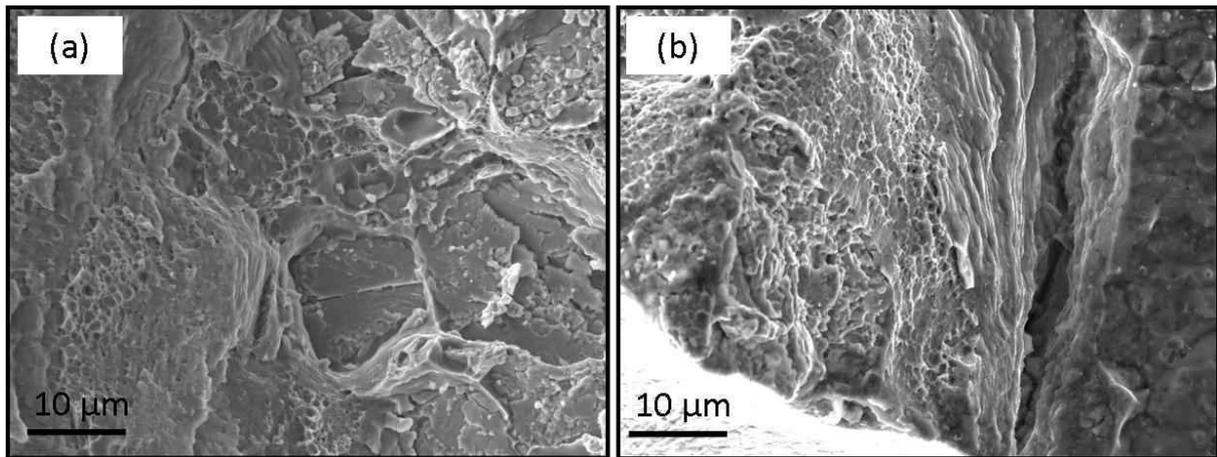


Figure IV-13: Micrographies du faciès de rupture d'éprouvettes d'alliage 2024-T351 après traction à 10^{-3} s^{-1} (a) éprouvette corrodée selon un essai CA et (b) éprouvette corrodée selon un essai CF.

Il est intéressant de comparer ces faciès de rupture aux observations réalisées sur des sections de cubes corrodés dans l'objectif de caractériser la morphologie de la corrosion. Effectivement, des similarités entre les faciès de rupture induits par l'hydrogène et certaines caractéristiques géométriques des défauts de corrosion observés sont clairement visibles. La Figure IV-14 montre un défaut de corrosion observé sur un cube au niveau duquel un grain a été arraché, probablement par le polissage.

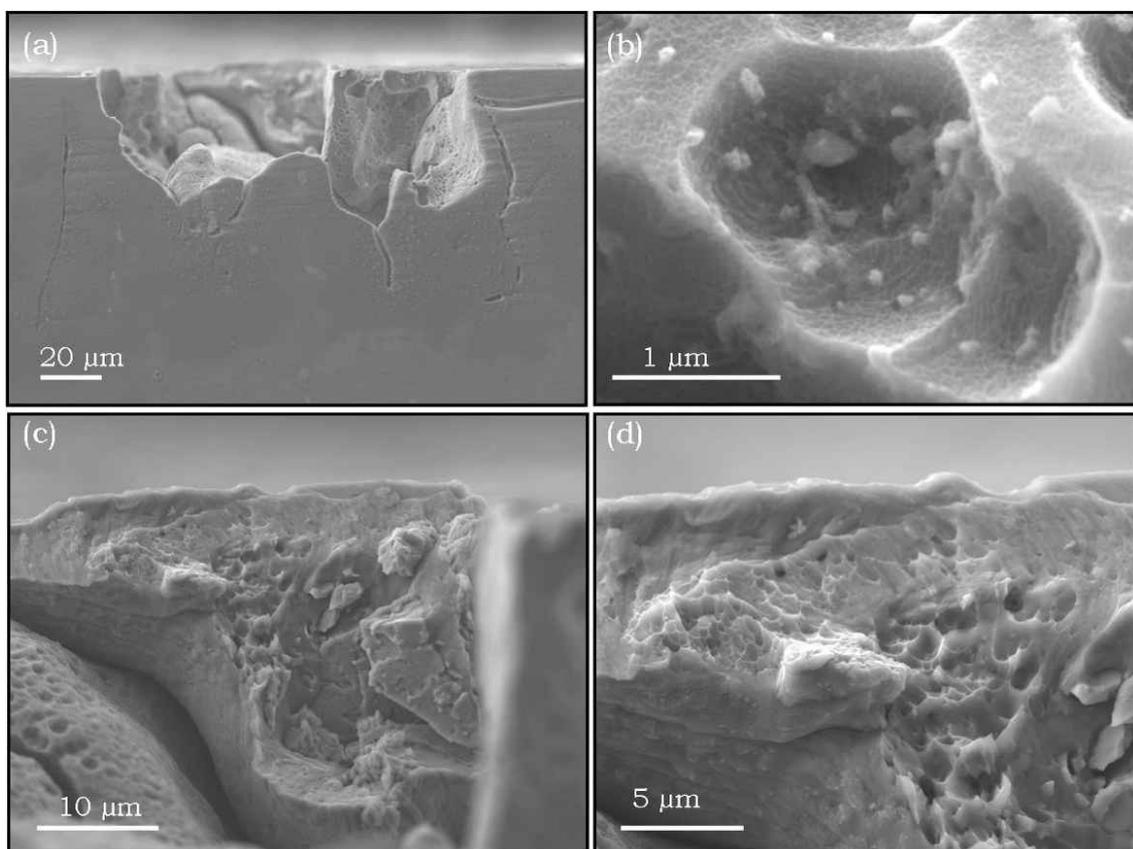


Figure IV-14 : Défaut de corrosion développé pendant un essai CF (a) vue globale (b) détail des cupules observées, (c) détail de la zone d'arrachement, (d) détail de (c).

Des cupules de taille « conventionnelle » en lien avec la présence d'intermétalliques grossiers et d'inclusions sont observables dans le défaut (Figure IV-14(c)). Cependant, une observation plus détaillée de cette zone montre clairement l'existence d'une autre échelle de cupules, celle-ci étant très inférieure au micron (Figure IV-14(b)). De plus, la zone d'arrachement présente, elle aussi, de très petites cupules. Ces observations sont, de nouveau, très similaires à celles effectuées sur les surfaces de rupture d'éprouvettes chargées en hydrogène par voie cathodique et tendent ainsi à confirmer l'existence de mécanismes liés à l'hydrogène dans le cas d'échantillons corrodés lors d'essais CF.

IV-2-B. Analyses de zones corrodées par SIMS

Dans le chapitre III, les analyses comparées de la morphologie des défauts de corrosion et de l'endommagement mécanique induit par des essais de cyclage au froid (CF) ont mis en évidence de prétendues contradictions qui suggèreraient un mécanisme de dégradation supplémentaire à celui induit par la dissolution anodique elle-même. Cet endommagement supplémentaire est supposé lié à un mécanisme apparenté à de la FPH.

Les résultats présentés précédemment ne contredisent pas cette hypothèse et la supportent même. Pour aller plus loin dans cette démarche de compréhension de la contribution de l'hydrogène à l'abatement des propriétés mécaniques d'éprouvettes corrodées, des analyses SIMS ont été réalisées. L'attention a notamment été portée aux défauts de corrosion développés durant les essais CF et tout particulièrement au signal de l'hydrogène autour de ces derniers. La présence de produits de corrosion sous forme d'hydroxydes pouvant interférer dans la détection de zones enrichies en hydrogène, les cartographies du signal d'hydrogène ont toujours été réalisées en parallèle de celles de l'oxygène. Ainsi, comme le montre la Figure IV-15, dans de nombreuses zones, les signaux de l'hydrogène et de l'oxygène se superposent géométriquement parlant et l'intensité des signaux est comparable. Dans ce cas, les observations ne permettent pas de mettre en évidence d'enrichissement en hydrogène, le signal obtenu provenant certainement des produits de corrosion.

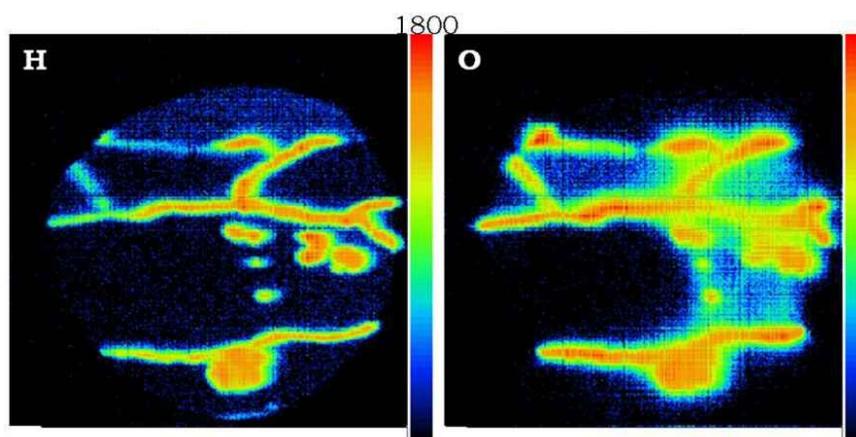


Figure IV-15: Cartographies SIMS des signaux de l'hydrogène et de l'oxygène d'un défaut de corrosion développé lors d'essais CF.

En revanche, des analyses réalisées sur des zones différentes, et notamment sur celles présentant à la fois une corrosion des joints de grains et des sous-joints de grains, ont démontré que cette superposition des signaux n'était pas observable systématiquement, comme le montre la Figure IV-16. En effet, sur cette figure,

apparaît un joint de grain corrodé, rempli de produits de corrosion en lien avec le signal fort de l'oxygène correspondant ainsi que de l'hydrogène. Dans les sous-joints de grains, le signal de l'hydrogène est intense alors que celui de l'oxygène est beaucoup plus faible.

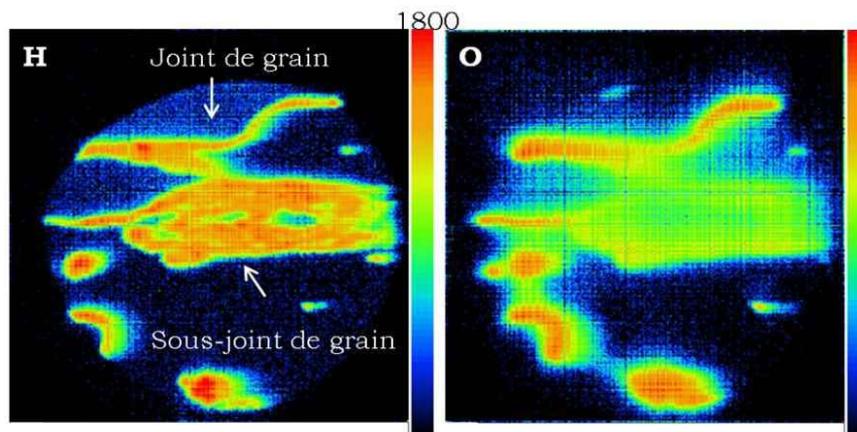


Figure IV-16: Cartographies SIMS des signaux de l'hydrogène et de l'oxygène d'un défaut de corrosion attaquant les sous joints de grains développés lors d'essais CF.

Ces observations par SIMS confirment ainsi la présence d'hydrogène dans le matériau autour des défauts de corrosion. Cet hydrogène semble donc se trouver sous deux formes différentes : soit sous forme de produits de corrosion (hydroxydes) soit sous forme atomique en solution solide et particulièrement dans les sous joints de grains. Ceux-ci, tout comme les joints de grains traditionnels, pourraient jouer le rôle de courts-circuits de diffusion et provoquer ensuite la sensibilisation des sous-joints à la corrosion. La présence d'hydrogène dans ces zones pourrait être une explication supplémentaire à apporter concernant la morphologie des défauts développés lors des essais de cyclage au froid pour lesquels les effets de concentration en ions chlorures en fond de défauts ne peuvent expliquer à eux seuls l'attaque des sous joints de grains.

IV-2-C. Analyses des défauts de corrosion par KFM

Les analyses KFM réalisées sur matériau chargé en hydrogène par voie cathodique ont montré que cette technique permettait de détecter cet élément avec une sensibilité au moins comparable à celle du SIMS. Aussi, des analyses complémentaires par KFM ont été effectuées sur des échantillons corrodés lors d'essais de cyclage pour confirmer les cartographies SIMS obtenues.

La Figure IV-17 présente un défaut de corrosion développé lors d'essais CA, observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés, en mode AFM et en mode KFM. L'observation au MEB permet de mettre en évidence une zone d'attaque des sous-joints de grains entourée de deux joints de grains plus ou moins visibles (Figure IV-17(a)). Ces joints de grains sont encore plus nettement discernables sur la représentation topographique obtenue par AFM (Figure IV-17(b), sur laquelle, cependant, l'attaque des sous joints de grains ne peut être clairement identifiée. En revanche, l'utilisation du mode KFM (Figure IV-17(c)) permet non seulement l'observation de l'attaque des joints de grains mais aussi des sous-joints de grains. Cette observation est en accord avec la présence d'hydrogène dans les sous-joints de grains observée en SIMS.

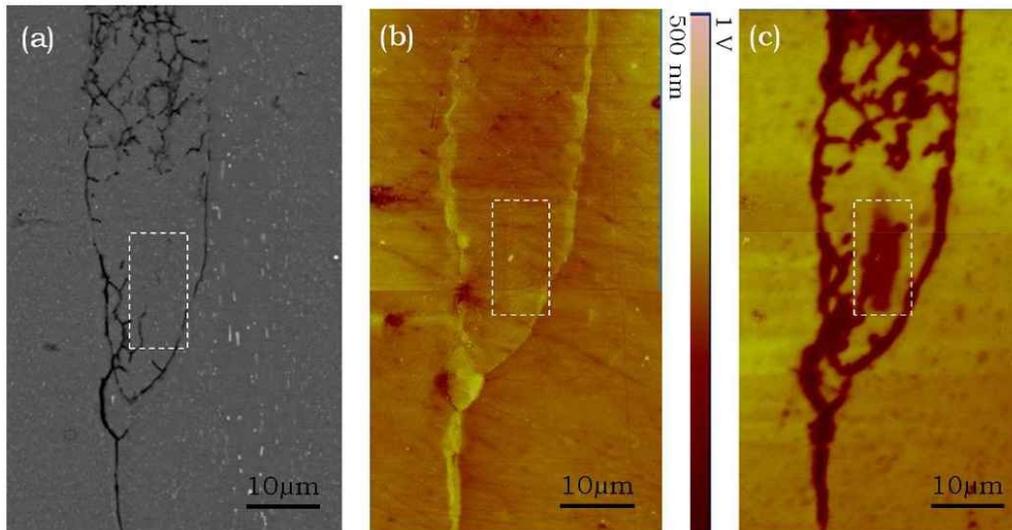


Figure IV-17 : Défaut de corrosion développé lors d'essai CA (a) Micrographie MEB, (b) Topographie obtenue en mode AFM et (c) Cartographie de potentiel en mode KFM.

De plus, il est également possible de remarquer que les zones à faible potentiel (en plus foncé) semblent être plus larges que les zones correspondantes observées en mode topographique ou en microscopie électronique à balayage. Quelques essais ont été réalisés pour comparer la résolution latérale en modes AFM et KFM. Les résultats suggèrent que cet élargissement du contraste en potentiel KFM est lié à une pénétration de l'hydrogène dans le matériau autour des défauts de corrosion. D'ailleurs, une zone montrant une différence de potentiel est observée au centre de la cartographie KFM sans que les observations au MEB ou en AFM ne révèlent la présence d'un quelconque défaut. Cela pourrait donc confirmer la pénétration de l'hydrogène dans le matériau autour du défaut de corrosion et mettrait en évidence la grande sensibilité des mesures KFM.

Il ressort de ces différentes observations que les défauts de corrosion apparaissent en KFM avec des potentiels plus bas que celui de la matrice. Ces observations sont en accord avec les travaux de Lacroix [LACR-08]. Les mesures KFM permettraient donc de visualiser les défauts de corrosion. Cependant, les résultats obtenus montrent que les observations par AFM couplées au mode KFM pourraient apporter des informations complémentaires à celles obtenues par de simples mesures AFM, notamment pour ce qui concerne l'hydrogène.

Pour confirmer cela, et afin de vérifier que la zone affectée en potentiel est plus large que celle visualisée en topographie, des observations supplémentaires ont été effectuées et des profils de topographie et de potentiel KFM ont donc été tracés sur une même zone. La Figure IV-18 présente les profils de topographie et de potentiel obtenus pour deux sections différentes d'un même défaut de corrosion intergranulaire développé lors d'un essai CF.

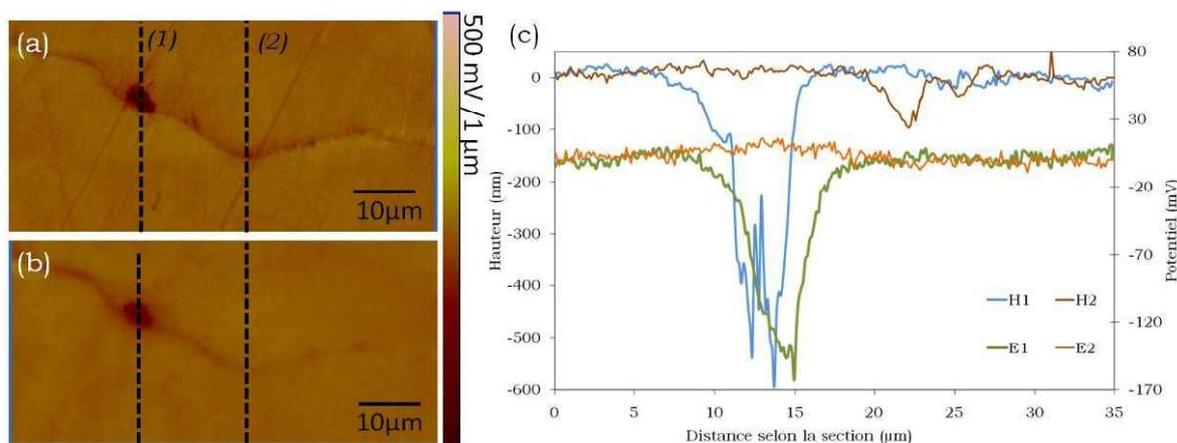


Figure IV-18: Défaut de corrosion intergranulaire développé lors d'un essai CF. Cartographie (a) en topographie et (b) en potentiel, (c) Profils comparés de topographie (noté H) et de potentiel (noté E) pour les sections 1 et 2 repérées sur les cartographies.

Ces analyses montrent des différences significatives entre mesures par topographie et mesures de potentiel KFM. Ainsi, selon la section notée 1 sur la Figure IV-18(a), la zone affectée en topographie est large d'environ 6 à 7 μm alors que celle affectée en potentiel s'étale sur environ 11 μm (Figure IV-18(b)). L'aspect irrégulier du relief au niveau du défaut de corrosion tend à indiquer la présence de produits de corrosion et / ou de restes d'une particule intermétallique partiellement corrodée ce qui pourrait expliquer le résultat de la mesure en potentiel. Cependant, la zone affectée en potentiel étant plus de deux fois plus large que la zone détectée en mode topographie, il est envisageable qu'un phénomène supplémentaire explique cette réponse en potentiel. Ainsi, la diminution locale de potentiel pourrait avoir deux origines :

- des processus de corrosion pourraient s'être produits dans ces zones mais ne pas avoir été suffisamment importants pour induire des modifications de topographie ; en revanche, ils auraient modifié la composition locale expliquant les différences de potentiel observées ;
- de l'hydrogène serait présent aux abords du défaut de corrosion et de la particule, les interfaces précipités / matrice étant reconnues comme des sites de piégeages préférentiels pour l'hydrogène.

Pour ce qui concerne l'analyse de la section 2, elle montre, à l'opposé, une zone où la topographie est affectée sans qu'une modification significative de potentiel soit observable : à cet endroit, le joint de grains est totalement corrodé et aucune différence de potentiel ne peut être visualisée. Ces résultats sembleraient montrer que le contraste en potentiel est davantage lié à la présence d'hydrogène dans le matériau qu'aux défauts de corrosion eux-mêmes.

Cependant, la présence d'un défaut de corrosion et celle d'hydrogène se traduisant toutes les deux par une diminution du potentiel KFM, des observations à plusieurs jours d'intervalles ont été effectuées sur un même échantillon corrodé de façon à visualiser les évolutions possibles des réponses en topographie et en potentiel KFM au cours du temps. Durant cette période d'analyses, les échantillons ont été conservés dans un dessiccateur entre chaque mesure. Ainsi, dans l'hypothèse où de l'hydrogène serait présent et contribuerait à la diminution du potentiel au niveau du défaut de corrosion, une évolution de la zone affectée en potentiel serait le signe d'une possible diffusion et / ou désorption de l'hydrogène.

La Figure IV-19 présente les résultats obtenus sur des défauts de corrosion développés lors d'essais de cyclage à l'air (CA) et au froid (CF).

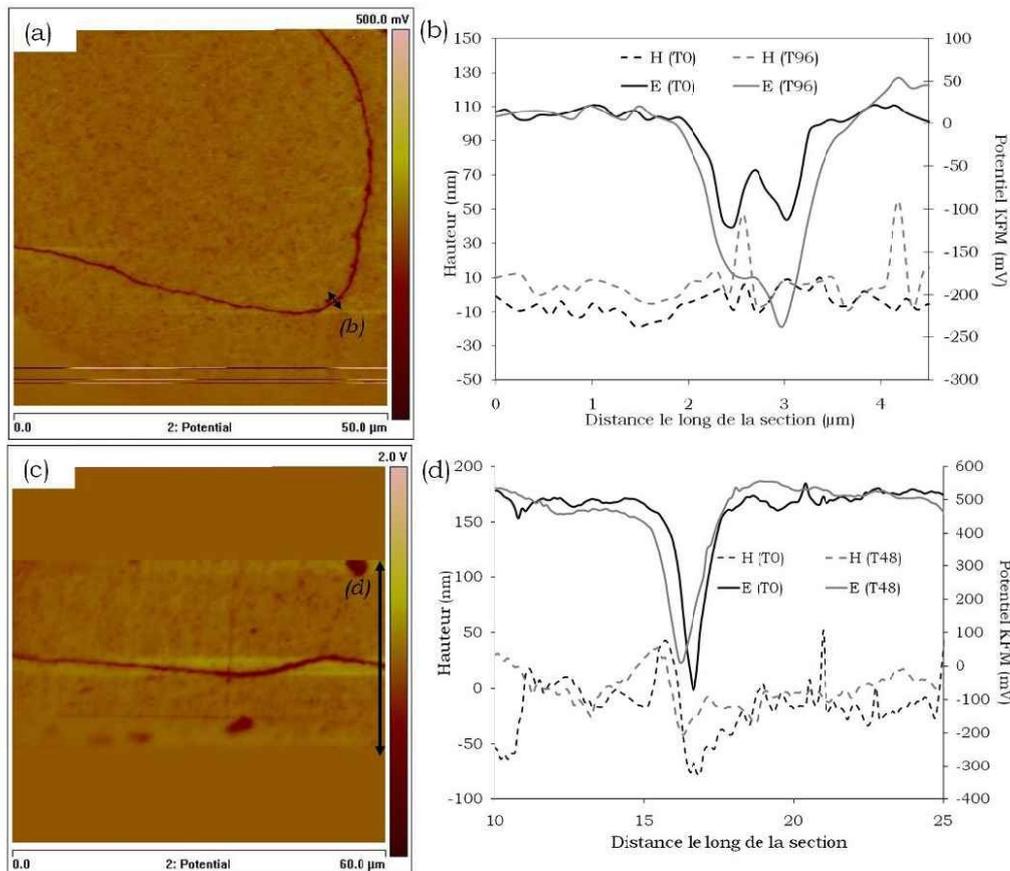


Figure IV-19: Défaut de corrosion développé (a) lors d'un essai CA, cartographie en potentiel, (b) Profils comparés de topographie et de potentiel localisés sur (a), (c) lors d'un essai CF, cartographie en potentiel, (d) Profils comparés de topographie et de potentiel localisés sur (c). Profils de topographie notés H et de potentiel notés E. T0 correspond à une mesure immédiatement après la fin de l'essai de corrosion, T96 à une mesure 96 h après la fin de l'essai.

Pour ce qui concerne les essais CA, la cartographie en potentiel montre la présence d'un joint de grain corrodé (Figure IV-19(a)). Les profils de potentiel et de topographie au niveau de la section notée (b) ont été tracés dès la sortie de l'échantillon de l'azote liquide et sont notés respectivement E (T0) et H (T0) ; ils ont été aussi acquis quatre jours plus tard et sont notés respectivement E (T96) et H (T96) (Figure IV-19(b)). Compte-tenu de la teneur en hydrogène dans ce type d'échantillon, à savoir 25 ppm (Tableau III-2, page 95), et de l'absence de mécanismes favorisant la pénétration de l'hydrogène dans le matériau, la présence d'hydrogène est supposée limitée si ce n'est sous forme de produits de corrosion. La comparaison des profils de potentiel obtenus après sortie de l'échantillon de l'azote liquide et après 4 jours dans le dessiccateur montre un léger élargissement, de l'ordre de 0,5 μm, et une augmentation de la différence de potentiel entre la matrice et le joint de grains de l'ordre de 110 mV après 4 jours d'attente. Compte-tenu des remarques faites pour ce qui concerne l'hydrogène, l'évolution du potentiel KFM d'une zone corrodée lors d'un passage à l'air correspond à une diminution de celui-ci très probablement liée soit à une évolution des produits de corrosion à l'air soit à la poursuite de certains phénomènes de corrosion. Effectivement, en fond de

défauts de corrosion, il est possible de supposer que de l'électrolyte est encore piégé.

En revanche, dans le cas de l'étude d'un défaut de corrosion développé lors d'un essai CF (Figure IV-19(c)), ces évolutions ne sont pas toujours observables comme le montre la Figure IV-19(d). En effet, la différence de potentiel entre la matrice et le joint de grains ne s'accroît pas, mais au contraire diminue de l'ordre de 80 mV après une exposition à l'air de 48 h dans un dessiccateur. S'ajoute à cela un élargissement de la zone affectée de l'ordre de 0,6 μm . Cette évolution antagoniste de celle observée pour le défaut développé lors d'un essai CA pourrait être le signe d'une désorption de l'hydrogène présent dans le matériau ; cette désorption pourrait être due au fait que les mesures sont faites sur une surface libre qui tend à favoriser la désorption de l'hydrogène. En effet, comme cela a été montré pour les échantillons CA, pour lesquels l'hydrogène n'est pas présent en quantité importante, le maintien à l'air après essais de corrosion conduit à une diminution du potentiel KFM des échantillons. Pour ce qui concerne les échantillons CF, le rôle de l'hydrogène semble au contraire prépondérant par rapport aux processus de corrosion eux-mêmes ; en particulier, lors du maintien à l'air, il est envisageable que l'hydrogène désorbe ce qui, compte tenu des résultats obtenus sur les échantillons chargés par voie cathodique, doit se traduire par une augmentation du potentiel KFM. Cet effet de désorption de l'hydrogène semblerait ainsi compenser la diminution classique du potentiel KFM observée lors d'un passage à l'air pour un échantillon pour lequel les processus de corrosion sont prépondérants.

Ainsi les analyses des défauts de corrosion par AFM couplée au mode KFM révèlent que cette technique peut apporter des informations supplémentaires concernant les morphologies de l'endommagement en corrosion. De plus, ces observations tendent à être en accord avec les hypothèses avancées, en particulier pour les échantillons corrodés lors d'essais CF ; effectivement, il a été avancé qu'une partie de l'hydrogène généré par les phénomènes de corrosion se localise dans les joints et sous joints de grains et contribue ainsi à leur sensibilisation vis-à-vis de la corrosion. Les mesures couplées AFM/KFM tendent à confirmer cette hypothèse.

IV-3. Conclusions

Il a été démontré, dans le chapitre III, que l'endommagement mécanique développé lors d'essais de cyclage, à température ambiante et à basse température, est plus important que celui développé lors d'immersions continues en milieu corrosif. Cependant, il est apparu que les propriétés mécaniques résiduelles, et tout particulièrement dans le cas des essais de corrosion CF, ne pouvaient être uniquement expliquées par la présence de défauts de corrosion intergranulaire. Ainsi, l'hypothèse d'un endommagement volumique supplémentaire attribué à la présence d'hydrogène a été proposée.

Afin de confirmer cette hypothèse et dans l'objectif d'identifier l'impact de l'hydrogène sur l'endommagement global du matériau, des analyses spécifiques ont été menées. La difficulté résidant en la dé-corrélation des effets de l'hydrogène de ceux de la dissolution anodique, la méthode utilisée a consisté à découpler ces effets en réalisant des analyses, dans un premier temps, sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique, et, dans un second temps, sur des

échantillons corrodés lors d'essais de corrosion avec immersions / émergences alternées. De plus, pour identifier au mieux l'impact de l'hydrogène sur les comportements mécanique et physico-chimique de l'alliage d'aluminium 2024-T351, une caractérisation multi-échelle a été développée par l'utilisation de techniques d'analyses globales et locales. Ainsi, de nombreuses techniques ont été mises en œuvre dans ces travaux de thèse ; parmi elles, il est possible de citer des techniques éprouvées et utilisées dans la littérature comme le SIMS ou les essais de traction. Cependant, l'apport de ces travaux réside non seulement dans l'utilisation de ces techniques « conventionnelles » mais aussi dans le développement de techniques considérées comme plus exploratoires tant globales, comme la mesure d'OCP, que locales avec les analyses par AFM couplées au mode KFM.

Ainsi, il apparaît que l'hydrogène modifie les comportements mécanique et physico-chimique de l'alliage d'aluminium 2024-T351. Du point de vue mécanique, comme cela a été reporté dans la littérature sur d'autres alliages, l'hydrogène semble avoir un effet fragilisant se manifestant principalement par une diminution très significative de l'allongement à rupture. Cependant, alors que seul un effet fragilisant est observable pour des temps de chargement en hydrogène relativement courts, un effet durcissant est aussi observé pour des chargements de 48 h ou plus correspondant à une zone endommagée significative vis-à-vis de la taille des éprouvettes utilisées dans cette étude. Outre les propriétés mécaniques macroscopiques, l'analyse des surfaces de rupture a montré que l'hydrogène modifie localement le mode de rupture de cet alliage ce qui se traduit par une rupture d'aspect macroscopique fragile, mais constituée en réalité d'une multitude de micro-cupules. Ces observations sont, elles aussi, en parfait accord avec les données de la littérature selon lesquelles l'hydrogène favorise une plasticité localisée. En revanche, il n'a pas été possible de démontrer, contrairement à certaines données de la littérature, que la nanodureté que ce soit par les valeurs elles-mêmes ou par le tracé des courbes charge / profondeur indentée, puisse permettre la détection de l'hydrogène. Il est possible que les conditions testées lors des essais développés dans cette étude, notamment par une quantité d'hydrogène introduite trop faible, ne permettent pas de mettre en évidence ce type de modification.

D'autre part, les propriétés électrochimiques ont été aussi évaluées, globalement par mesures d'OCP et localement par mesures de potentiels KFM. La présence d'hydrogène dans le matériau semble aussi affecter ces propriétés. Les analyses électrochimiques globales, basées sur des mesures du potentiel d'abandon semblent indiquer que cette technique pourrait être utilisée pour détecter la présence d'hydrogène dans le matériau. L'étude électrochimique locale, par AFM couplée au mode KFM, montre une sensibilité, pour ce qui concerne la détection de l'hydrogène, avoisinant celle du SIMS ; cette technique pourrait ainsi constituer un outil sérieux pour des études locales de la présence d'hydrogène.

Les analyses réalisées montrent une augmentation de l'endommagement de l'alliage 2024 induite par la présence d'hydrogène, probablement par déstabilisation du film passif et / ou introduction de contraintes locales. Les analyses effectuées sur des échantillons corrodés lors d'essais de cyclage ont mis en évidence la présence d'hydrogène et de mécanismes apparentés à de la fragilisation par l'hydrogène. Cette identification a été possible, notamment, par la présence de micro-plasticité au niveau des zones de rupture d'éprouvettes de traction corrodées. De plus, les analyses SIMS et KFM semblent indiquer que l'hydrogène est présent préférentiellement au niveau des sous joints de grains ; ceci met en avant une forte

influence de la microstructure sur la sensibilité de l'alliage 2024-T351 à la présence d'hydrogène.

Notons enfin que les analyses effectuées sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique ont permis l'estimation de coefficients de diffusion apparents à 150°C. Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues sont dans la même gamme que ceux répertoriés dans la littérature pour des alliages d'aluminium. De plus, les valeurs obtenues au moyen des différentes techniques d'analyse mises en œuvre sont très similaires, à temps de chargement constant. Un récapitulatif de ces valeurs en fonction du temps de chargement et des méthodes d'analyses mises en œuvre est présenté dans le Tableau IV-5.

Temps de chargement (h)	7	24	48	72
Techniques d'analyses				
Fractographie	4,4.10 ⁻¹⁰ - 1.10 ⁻⁹	1,6.10 ⁻⁹	1,4.10 ⁻⁶	-
SIMS	10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁹	-	1,4.10 ⁻⁸
OCP	-	-	-	7.10 ⁻⁹
KFM	10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁹	-	1,5.10 ⁻⁸

Tableau IV-5: Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'hydrogène (cm²/s) estimés dans l'aluminium 2024-T351 à 150 °C en fonction des durées de chargement cathodique et de la technique d'analyse.

Lire
la seconde partie
de la thèse