



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme MATHILDE GUERIN

le lundi 13 octobre 2014

Titre :

COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN ALLIAGE D'ALUMINIUM-
CUIVRE-LITHIUM AW2050: COUPLAGE ENVIRONNEMENT,
MICROSTRUCTURE, ET ETAT DE CONTRAINTE DU MATERIAU

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

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

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE BLANC

M. JOËL ALEXIS

Rapporteurs :

M. GILBERT HENAFF, ENSMA POITIERS

M. JUAN CREUS, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Membre(s) du jury :

M. PHILIPPE SCIAU, CEMES TOULOUSE, Président

M. JÉRÔME DELFOSSE, EADS FRANCE, Membre

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

Mme CHRISTINE BLANC, INP TOULOUSE, Membre

M. TIMOTHY WARNER, CONSTELLIUM, Membre

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de deux laboratoires de la région Midi-Pyrénées. Le Centre Interuniversitaire de Recherche en Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse et le Laboratoire de Génie de Production (LGP) à Tarbes. Je tiens à remercier le PRES de l'Université de Toulouse et la Région Midi-Pyrénées qui ont financièrement soutenu cette thèse. Merci également aux sociétés Airbus Group et Constellium qui ont participé à ce projet.

Je remercie en particulier mes directeurs de thèse, Christine BLANC, Professeur à l'ENSIACET et Joël ALEXIS, Maître de conférences à l'ENIT. Merci pour la formation apportée et la confiance accordée qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

Merci également pour votre contribution à ce travail, Eric ANDRIEU, Professeur à l'ENSIACET et Grégory ODEMER, Maître de conférences à l'ENSIACET.

J'adresse mes remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail à Juan CREUS, Professeur à l'Université de La Rochelle et Gilbert HENAFF, Professeur à l'Université de Poitiers. Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour l'enrichissante discussion qui a suivi la présentation de ces travaux, Philippe SCIAU, Directeur de recherche au CEMES à Toulouse, Timothy WARNER, Docteur de Constellium, Jérôme DELFOSSE, Docteur d'Airbus Group et Williams LEFEBVRE, Maître de conférences à l'Université de Rouen.

Je souhaite également remercier les personnes du CIRIMAT et d'ailleurs qui ont participé à ces travaux de thèse : Joël ALEXIS pour les analyses en EBSD, Jean-Claude SALABURA et Ronan MAINGUY pour la réalisation des bancs de flexion 4 points et la mise en place des essais, Marie-Christine LAFONT et Lydia LAFFONT pour les observations et analyses au MET, Jérôme ESVAN pour les analyses en XPS, Nadine PEBERE pour ses conseils en SIE, Williams LEFEBVRE de l'Université de Rouen pour les observations et analyses au MET, Loïc LACROIX de l'ENI de Tarbes pour les mesures en KFM, Jade PECUNE de l'ENI de Tarbes pour la préparation des échantillons EBSD, Theresa HUNGRIA de l'INSA de Toulouse pour les analyses au SIMS et Jean Bernard LEDEUIL de l'Université de Pau pour les analyses en Nano-Auger.

De manière générale je tiens à saluer tous les membres du CIRIMAT et du LGP que j'ai côtoyé pendant ces années et que je n'ai pas déjà cité : mention spéciale à Jany, Katia, Alex F. adorables régisseuses et régisseur du labo ! Salutations à mes co-bureaux de m'avoir supportée et avec qui on a bien ri : Martin, Pauline et Jean. Salutations aux anciens thésards qui m'ont initiée à la vie de doctorant : Adrien, Vincent, Damien, John, Guillaume. Salutations aux thésards contemporains pour l'ambiance festoyante et amicale au labo et ailleurs : Aneesha, Koenraad, Sylvaine, Pierre, Manue, Sabrina, Pierre-Luc, Florian, Bertrand,

Héloïse, Alexandra, Maxime, Clément, Rosanne, Marie-Let, Alex M., Aurélien, Sheyla et aussi aux stagiaires qui sont passés par le labo, je pense notamment à Audrey, Léo et Aurélien ! Salutations aux chercheurs, professeurs, et maîtres de conférences du labo : Dominique, Bernard, Jacques, Julitte, Corinne, Daniel, Aurélie, Benoît, Olivier, Jérémy, Claire et ceux que j'oublie de citer. Bonne continuation à vous !

« Chercher à connaître
N'est souvent qu'apprendre à douter. »

Antoinette de Lafon de Boisguérin des Houlières

Résumé

Les problématiques de corrosion restent un sujet d'étude majeur lorsqu'il s'agit d'améliorer les propriétés des alliages pour structures aéronautiques. Dans le cadre de ce travail, le comportement en corrosion d'un alliage AW2050 de type Al-Cu-Li-X est étudié. L'analyse du couplage entre les microstructures caractéristiques de cet alliage et l'environnement agressif constitue un point central de l'étude. Le travail réalisé a permis d'identifier les facteurs de premier ordre parmi les paramètres métallurgiques et les paramètres chimiques relatifs à l'électrolyte sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050. Ensuite, l'impact de l'application de contraintes monotones et cycliques sur le comportement en corrosion du matériau a été étudié. Les principaux résultats montrent que la microstructure de l'alliage a un effet prépondérant sur le comportement en corrosion du matériau par rapport aux sollicitations mécaniques et aux conditions d'exposition au milieu agressif, même si des couplages existent entre microstructure, chargement mécanique et environnement. L'étude réalisée a permis de générer des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes de corrosion, de corrosion sous contrainte et de fatigue corrosion de l'alliage AW2050.

Mots-clefs : aluminium, corrosion, microstructure, état de contrainte, couplage.

Abstract

Corrosion issues still are a major subject of study to improve alloys properties for aircraft structures. In the framework of this work, the corrosion behavior of an Al-Cu-Li-X AW2050 alloy is studied. This study is focussed on the coupling between the characteristic microstructures of the alloy and the aggressive environment. The present work allowed to determine, among metallurgical parameters and chemical parameters related to the electrolyte, the factors of the first order on the corrosion behavior of AW2050 alloy. Afterwards, the impact of monotonic and cyclic stresses on the material corrosion behavior was studied. The main results show that the alloy microstructure have a prevailing effect on its corrosion behaviour compared to mechanical stresses and exposure conditions to the aggressive media, even though, coupling exist between microstructure, mechanical stresses and environment. The study led to significant advances in the understanding of the following mechanisms: corrosion, stress corrosion cracking and fatigue-corrosion of alloy AW2050.

Keywords: aluminium, corrosion, microstructure, stress state, coupling.

Sommaire général

<i>Introduction</i>	- 1 -
PARTIE I : PRESENTATION DE L'ALLIAGE AW2050	- 5 -
<i>I. Les alliages Al-Cu-Li</i>	<i>- 9 -</i>
<i>II. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques</i>	<i>- 16 -</i>
<i>III. Microstructure et propriétés mécaniques du matériau étudié</i>	<i>- 20 -</i>
<i>Synthèse</i>	<i>- 45 -</i>
<i>Références Bibliographiques</i>	<i>- 47 -</i>
PARTIE II - COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE AW2050 : COUPLAGE MICROSTRUCTURE/ENVIRONNEMENT AGRESSIF	- 51 -
<i>Chapitre 1 : Introduction à l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050</i>	<i>- 57 -</i>
<i>I. Etat de l'art sur les mécanismes de corrosion dans les alliages Al-Cu-Li-X</i>	<i>- 57 -</i>
<i>II. Contexte et plan de l'étude</i>	<i>- 67 -</i>
<i>III. Techniques et méthodes expérimentales spécifiques</i>	<i>- 69 -</i>
<i>Chapitre 2 : Influence du traitement de revenu sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050</i>	<i>- 73 -</i>
<i>I. Morphologie et cinétique de propagation de la corrosion dans l'alliage AW2050</i>	<i>- 73 -</i>
<i>II. Comportement électrochimique de l'alliage AW2050</i>	<i>- 89 -</i>
<i>Synthèse du chapitre</i>	<i>- 104 -</i>
<i>Chapitre 3 : Influence des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050</i>	<i>- 105 -</i>
<i>I. Etude de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 à l'état T34</i>	<i>- 105 -</i>
<i>II. Etude de la sensibilité à la corrosion intragranulaire</i>	<i>- 126 -</i>
<i>Synthèse du chapitre</i>	<i>- 130 -</i>
<i>Chapitre 4 : Influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050</i>	<i>- 131 -</i>
<i>I. Influence des conditions d'exposition sur la morphologie de l'endommagement en corrosion de l'alliage AW2050</i>	<i>- 131 -</i>
<i>II. Influence des conditions d'exposition sur l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage AW2050</i>	<i>- 141 -</i>
<i>III. Influence des conditions d'exposition et rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050</i>	<i>- 146 -</i>
<i>IV. Influence des conditions d'exposition sur le comportement électrochimique de l'alliage AW2050</i>	<i>- 152 -</i>
<i>V. Influence des conditions d'exposition et impact des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'échelle du polycristal</i>	<i>- 156 -</i>

Synthèse du chapitre _____	- 166 -
Références bibliographiques _____	- 167 -
PARTIE III - EFFET DE L'APPLICATION D'UNE CONTRAINTE MECANIQUE SUR LA SENSIBILITE EN CORROSION DE L'ALLIAGE AW2050 : COUPLAGE MICROSTRUCTURE/ENVIRONNEMENT AGRESSIF/ETAT DE CONTRAINTE - 171 -	
<i>Chapitre 1 : Introduction à l'étude du comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage AW2050</i> _____	- 177 -
I. Etat de l'art sur les mécanismes de CSC dans les alliages Al-Cu-Li-X _____	- 177 -
II. Méthodes expérimentales spécifiques _____	- 187 -
<i>Chapitre 2 : Effet de l'application d'une contrainte mécanique monotone sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050</i> _____	- 191 -
I. Mise en évidence de l'effet d'une contrainte monotone sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34 _____	- 191 -
II. Influence de l'état de contrainte (traction/compression) sur le comportement en CSC de l'alliage AW 2050 T34 _____	- 202 -
III. Effet du revenu sur le comportement en CSC de l'alliage AW2050 _____	- 209 -
IV. Processus de CSC : résultats complémentaires _____	- 215 -
Synthèse du chapitre _____	- 225 -
<i>Chapitre 3 : Introduction à l'étude du comportement en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage AW2050</i> _____	- 229 -
I. Etat de l'art sur les mécanismes de fatigue et de fatigue-corrosion dans les alliages Al-Cu-Li-X _____	- 229 -
II. Méthodes expérimentales spécifiques _____	- 245 -
<i>Chapitre 4 : Effet de l'application d'une contrainte mécanique cyclique sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050</i> _____	- 247 -
I. Comportement de l'alliage AW2050 en fatigue à l'air _____	- 248 -
II. Comportement de l'alliage AW2050 en fatigue à l'air après pré-immersion en milieu corrosif _____	- 254 -
III. Comportement de l'alliage AW2050 en fatigue-corrosion _____	- 268 -
Synthèse du chapitre _____	- 277 -
Références bibliographiques _____	- 279 -
<i>Conclusions et perspectives</i> _____	- 285 -
<i>Tables des illustrations</i> _____	- 291 -

Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet supporté financièrement par le PRES de l'Université de Toulouse et la Région Midi-Pyrénées et fait suite au projet financé par l'ANR MatetPro intitulé CORALIS (CORrosion of Aluminium Lithium Structures), et plus spécifiquement à la thèse de Vincent Proton qui s'est attaché à étudier le comportement en corrosion de l'alliage AW2050, un alliage de type Al-Cu-Li-X de 3^{ème} génération, soudé par un procédé de friction malaxage (FSW). Cet alliage est utilisé avec succès dans l'industrie aéronautique puisqu'il combine une faible densité en comparaison avec d'autres alliages des séries 2XXX et 7XXX en lien avec l'addition de lithium et de bonnes propriétés mécaniques. Différents laboratoires universitaires et partenaires industriels parmi lesquels le laboratoire CIRIMAT à Toulouse, pilote du projet, le laboratoire LGP de l'ENI de Tarbes et les sociétés EADS Innovation Works (actuel Airbus Group) et Constellium ont collaboré de 2008 à 2012 dans le cadre de ce projet ANR. Le présent projet nommé Caraco a été pensé et construit par les quatre partenaires cités précédemment afin de poursuivre les avancées générées dans la compréhension du comportement en corrosion de l'alliage AW2050. De nombreux éléments de réponse ont été apportés au cours du projet ANR CORALIS. La microstructure des soudures obtenues par friction malaxage de l'alliage AW2050 à l'état T34 (état brut de trempe) a été caractérisée : des microstructures très diverses du point de vue de la précipitation et de la taille de grains ont été mises en évidence ; elles dépendent de la zone observée par rapport au centre de la soudure. Le comportement en corrosion de chaque zone constituant la soudure a également été caractérisé et ont été mises en évidence des morphologies de corrosion très différentes reliées à un comportement électrochimique variable d'une zone à l'autre. Un parallèle entre la microstructure d'une zone particulière et son comportement en corrosion a pu être établi. La présence et la localisation de précipités T_1 dans les différentes zones de la soudure ont permis d'expliquer le comportement en corrosion de la soudure. La microstructure de l'alliage AW2050 a donc été considérée comme un facteur de premier ordre dans les mécanismes de corrosion de ce matériau. Malgré la sensibilité à la corrosion intergranulaire de certaines zones de la soudure, aucune sensibilité à la corrosion sous contrainte n'a été mise en évidence. Bien que des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050 aient été générées dans le cadre de cette étude, les différents partenaires de ce projet ont exprimé la volonté de mieux comprendre les interactions entre la microstructure, l'environnement agressif et l'état de contrainte du matériau et en particulier du matériau de base. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit et dirigé par Mme Christine Blanc du laboratoire CIRIMAT et M. Joël Alexis du laboratoire LGP est donc construit sur la base de cette réflexion. L'objectif de ce travail est d'étudier les couplages pouvant exister entre la microstructure de l'alliage, les conditions d'exposition au milieu agressif et l'état de contrainte de l'alliage. Ainsi les comportements en corrosion, en corrosion sous contrainte et en fatigue-corrosion du métal de base sont explorés. Une attention particulière est portée à la détermination des facteurs prépondérants dans ces mécanismes. Ce manuscrit s'articule en trois parties.

PARTIE I : PRESENTATION DE L'ALLIAGE AW2050

La première partie de ce manuscrit a pour objet de décrire les propriétés de base de l'alliage AW2050. L'étude s'est principalement portée sur deux états métallurgiques : l'état T34 obtenu après trempe et maturation, et l'état T34 revenu, état T34 suivi d'un traitement thermique à 155 °C pendant 30 heures, qui correspond à l'état d'utilisation de l'alliage. Avant ce dernier traitement, des processus classiques d'élaboration des tôles en aluminium ont été appliqués. La démarche adoptée dans cette première partie consiste à décrire l'impact de chaque étape du processus d'élaboration et de mise en forme de la tôle depuis la coulée jusqu'au traitement de durcissement structural sur sa microstructure et sur ses propriétés mécaniques. Cette première étape de l'étude est cruciale pour comprendre l'influence de la microstructure sur le comportement en corrosion, en corrosion sous contrainte et en fatigue-corrosion de l'alliage.

PARTIE II - COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE AW2050 : COUPLAGE MICROSTRUCTURE / ENVIRONNEMENT AGRESSIF

La seconde partie de l'étude est consacrée à la caractérisation du comportement en corrosion de l'alliage et s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre permet d'introduire l'étude du comportement en corrosion du matériau par une revue bibliographique des mécanismes de corrosion des alliages de type Al-Cu-Li-X et par la description de la démarche expérimentale suivie dans le cadre de l'étude. Les chapitres suivants sont le résultat des travaux de cette thèse et se concentrent sur l'étude du couplage microstructure / environnement agressif. Le second chapitre s'attache ainsi à étudier la sensibilité à la corrosion de l'alliage selon son état métallurgique (T34 ou T34 revenu), et donc selon sa microstructure, à l'aide notamment de méthodes électrochimiques. Les résultats de cette caractérisation couplés aux résultats de la Partie I de ce manuscrit introduisent une problématique à laquelle le troisième chapitre tente de répondre. Ce dernier s'attache à étudier l'influence des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage. Les phénomènes de ségrégation d'éléments d'alliage aux joints de grains ainsi que les caractéristiques du matériau à l'échelle du polycristal sont explorés afin d'expliquer la sensibilité à la corrosion de l'alliage. Enfin dans un quatrième chapitre, l'influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur le comportement en corrosion de l'alliage est analysée. Pour cela, des essais de corrosion avec cyclage (alternance de phases d'immersion et d'émersion à température ambiante ou négative) sont expérimentés. Il a été montré dans d'autres travaux de thèse effectués au laboratoire CIRIMAT que ces essais de corrosion avec cyclage pouvaient générer des contraintes dans le matériau. Ces essais peuvent donc s'apparenter à des essais de corrosion sous contrainte voire à des essais de fatigue-corrosion. L'étude de l'effet de l'état de contrainte dans le matériau sur sa sensibilité à la corrosion fait donc en toute logique l'objet de la troisième partie de ce manuscrit.

PARTIE III - EFFET DE L'APPLICATION D'UNE CONTRAINTE MECANIQUE SUR LA SENSIBILITE EN CORROSION DE L'ALLIAGE AW2050 : COUPLAGE MICROSTRUCTURE / ENVIRONNEMENT AGRESSIF / ETAT DE CONTRAINTE

Cette dernière partie consacrée à l'étude du couplage microstructure/corrosion/contrainte mécanique s'articule également en quatre chapitres. L'influence de la microstructure et celle de la nature de la contrainte mécanique appliquée sur le comportement en corrosion sont étudiées puisque d'une part les états T34 et T34 revenu sont testés et d'autre part des essais de corrosion sous contrainte (CSC) et de fatigue-corrosion (FC) sont réalisés. Ainsi les chapitres 1 et 3 sont respectivement une introduction à l'étude du comportement en CSC et en FC de l'alliage constituée d'une revue bibliographique du comportement en CSC et en FC des alliages de type Al-Cu-Li-X et des méthodes expérimentales propres aux essais de CSC et de FC. Le second chapitre présente les résultats d'essais de CSC. Des essais de flexion 4 points sont mis au point afin d'étudier la sensibilité à la CSC de l'alliage AW2050. Il est tenté de déterminer si la morphologie de la corrosion à laquelle est sensible l'alliage en absence de contrainte appliquée joue un rôle dominant dans les processus de CSC ou en d'autres termes si la microstructure impacte le comportement en CSC de l'alliage compte-tenu des données présentées précédemment pour ce qui concerne la sensibilité à la CSC de l'alliage soudé par FSW. Diverses conditions expérimentales sont appliquées afin de déterminer dans quelles mesures l'application d'une contrainte mécanique peut avoir un impact sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage. Le 4^{ème} chapitre présente les résultats d'une part du comportement en fatigue à l'air de l'alliage dans ses deux états métallurgiques et d'autre part de l'impact d'un essai de pré-corrosion sur le comportement en fatigue de l'alliage. Ces deux études préliminaires servent de référence aux essais de FC qui sont réalisés ensuite. Ces essais ont pour but de déterminer s'il existe un couplage fatigue / corrosion et si la microstructure peut jouer un rôle dans la sensibilité à la FC de l'alliage.

PARTIE 1

PRESENTATION DE L'ALLIAGE AW2050

Table des Matières

I. Les alliages Al-Cu-Li	9
I.1. Rappel historique	9
I.2. Les systèmes Al-Cu-Li-X (X = Mg, Mn, Zn, Zr)	11
I.2.1. Effet des éléments d'alliage sur les propriétés des systèmes Al-Cu-Li-X	12
I.2.2. Précipitation durcissante	13
II. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques	16
II.1. Analyse de la microstructure	16
II.1.1. Microscopie optique (MO)	16
II.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	16
II.1.3. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)	17
II.1.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	18
II.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)	18
II.1.6. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	18
II.2. Caractérisation des propriétés mécaniques	19
II.2.1. Essais de traction	19
II.2.2. Essais de dureté	19
III. Microstructure et propriétés mécaniques du matériau étudié	20
III.1. Mise en forme (étapes 1 à 4)	21
III.1.1. Etape 1 : Coulée	21
III.1.1.a. Effet sur la précipitation de particules intermétalliques grossières	21
III.1.1.b. Effet sur la macroségrégation des éléments d'alliage	22
III.1.2. Etape 2 : Homogénéisation - Effet sur la précipitation des dispersoïdes	23
III.1.3. Etapes 3 et 4 : Laminage	25
III.1.3.a. Effet sur la distribution des particules intermétalliques	25
III.1.3.b. Effet sur l'anisotropie morphologique	26
III.1.3.c. Effet sur les hétérogénéités de taille de grains dans l'épaisseur	28
III.1.3.d. Effet sur la texture	28
III.1.3.e. Effet sur les propriétés mécaniques	31
III.2. Traitement thermique de durcissement structural (Etapes 5 à 10)	33
III.2.1. Etapes 5 et 6 : Mise en solution et trempe	34
III.2.2. Etape 7 : Détensionnement	34
III.2.3. Etapes 8 et 9 : Maturation et revenu	34
III.2.3.a. Effet sur la précipitation	34
III.2.3.b. Effet sur les propriétés mécaniques	44

<i>Synthèse</i>	<u>45</u>
<i>Références Bibliographiques</i>	<u>47</u>

Ce chapitre décrit la première étape de la démarche suivie dans le cadre de ce travail de doctorat qui vise à mieux comprendre le comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte de l'alliage AW2050, un alliage de type Al-Cu-Li-X de 3^{ème} génération. Il a pour but de présenter le matériau de l'étude d'un point de vue de sa microstructure et de ses propriétés mécaniques. Dans ce cadre, un état de l'art a été dressé sur certains aspects de la microstructure des alliages d'aluminium-lithium, des essais divers ont été réalisés, des questions ont été posées et des réponses ont été apportées en confrontant résultats expérimentaux et données de la littérature. Ce chapitre résume l'ensemble de ce travail.

La première partie consiste d'abord en une synthèse bibliographique portant sur les évolutions des propriétés liées à l'introduction de lithium dans les premiers alliages d'aluminium jusqu'à l'arrivée de ceux de 3^{ème} génération. Ce sont ces dernières nuances qui font ensuite l'objet d'un état de l'art focalisé sur leur microstructure et, en particulier, sur leur durcissement structural.

La seconde partie de ce chapitre présente la caractérisation métallurgique du matériau de l'étude et l'analyse de ses propriétés mécaniques en suivant une démarche chronologique retraçant les étapes de fabrication de la tôle fournie. Les méthodes d'observation et les techniques utilisées dans ce cadre-là sont décrites au préalable.

I. Les alliages Al-Cu-Li

I.1. Rappel historique

La première apparition des alliages d'aluminium contenant du lithium date des années 1920. En effet, le lithium, de par sa faible densité ($d = 0,53$) et sa solubilité élevée dans l'aluminium (4,67 % massique à 596 °C) est un élément d'alliage d'intérêt [1] (Figure I-1).

Les Allemands développent ainsi en 1924 un alliage d'aluminium-zinc contenant 0,1% en masse de lithium, l'alliage Scleron (Al-12Zn-3Cu-0,6Mn-0,1Li, teneur en % massique) [2]. Bien que les propriétés mécaniques de cet alliage soient meilleures que celles de l'alliage Duralium, un alliage de type aluminium-cuivre également développé en Allemagne peu de temps avant la 1^{ère} guerre mondiale, sa commercialisation n'est pas un réel succès. Plus tard, Alcoa (USA) découvre que l'addition de lithium non seulement diminue la densité du matériau mais augmente aussi son module de Young (Figure I-2). Cette découverte les amène à introduire en 1957 l'alliage X-2020, un alliage de la série 2XXX plus riche en lithium que son prédécesseur (Al-4,5Cu-1,1Li-0,5Mn-0,2Cd, teneur en % massique). Cet alliage est commercialisé et est notamment utilisé pour le revêtement des ailes de l'avion supersonique nommé « le North America Vigilante ». Cependant, malgré une résistance mécanique élevée, l'alliage X-2020 présente un caractère fragile, une sensibilité à l'effet d'entaille et un comportement critique en fatigue ce qui ne manque pas de poser des difficultés de conception

et d'utilisation, et de causer l'arrêt de la production quelques années plus tard [3]. Cette période marque la fin de la 1^{ère} génération des alliages aluminium-lithium.

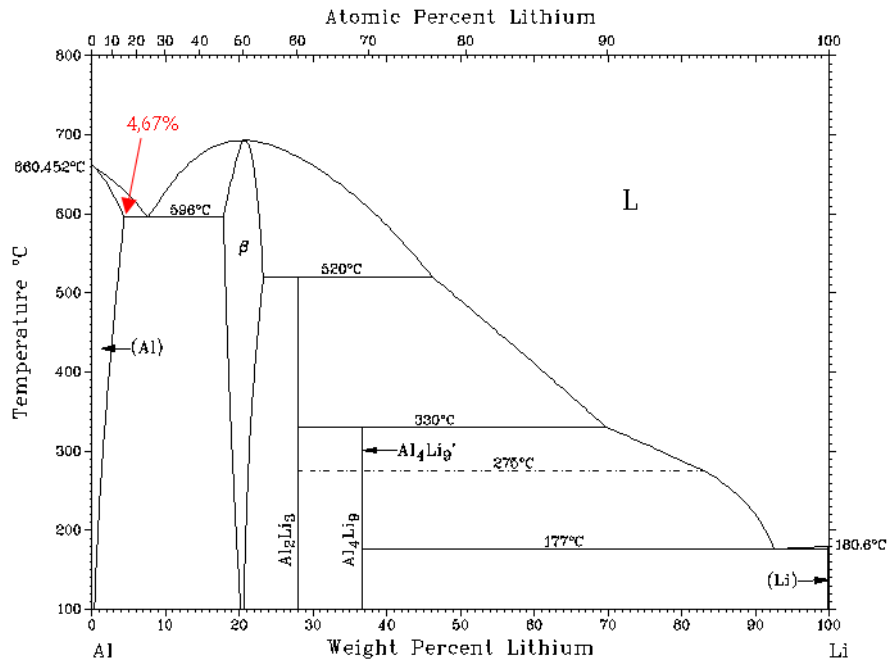


Figure I-1 : Diagramme binaire Al-Li (base de données interne).

La 2^{nde} génération d'alliages aluminium-lithium développée dans les années 1970 et 1980 a la particularité de contenir une quantité plus importante de lithium (plus de 2 % massique) afin de répondre aux besoins d'allègement des structures suscités par les crises pétrolières. Parmi ces alliages, se trouvent l'alliage 01420 (Al-5Mg-2Li-0,5Mn, teneur en % massique) développé en 1965 en URSS et breveté en France et au Royaume-Uni, l'alliage AA2090 développé en 1984 par Alcoa dans le but de remplacer l'alliage AA7075, l'alliage AA2091 développé par Pechiney (France) en 1985 en substitution de l'alliage 2024, et l'alliage AA8090. En parallèle, l'URSS développe ses propres versions des alliages 2091 (01430), 8090 (01440) et 2090 (01450, 01460). Cependant en raison de la forte anisotropie de leurs propriétés mécaniques et de leurs faibles ténacité et résistance à la corrosion sous contrainte, les alliages de 2^{nde} génération ne sont pas commercialisés à grande échelle.

La 3^{ème} génération d'alliages d'aluminium contenant du lithium est développée depuis une vingtaine d'années, toujours dans l'objectif de répondre aux besoins d'allègement des structures auquel s'ajoute, en plus de l'aspect économique, un aspect environnemental. Compte-tenu de l'expérience tirée des alliages de 2^{nde} génération, les alliages de la 3^{ème} génération contiennent moins de lithium. Parmi ces nouveaux alliages peuvent être cités le Weldalite 049 (AA2094) et les alliages AA2096, AA2097, AA2098 et AA2197 qui sont pour la plupart des systèmes Al-Cu-Li-Mg-Mn-Ag-Zr. La suite de ce chapitre portera donc sur la description de ces systèmes.

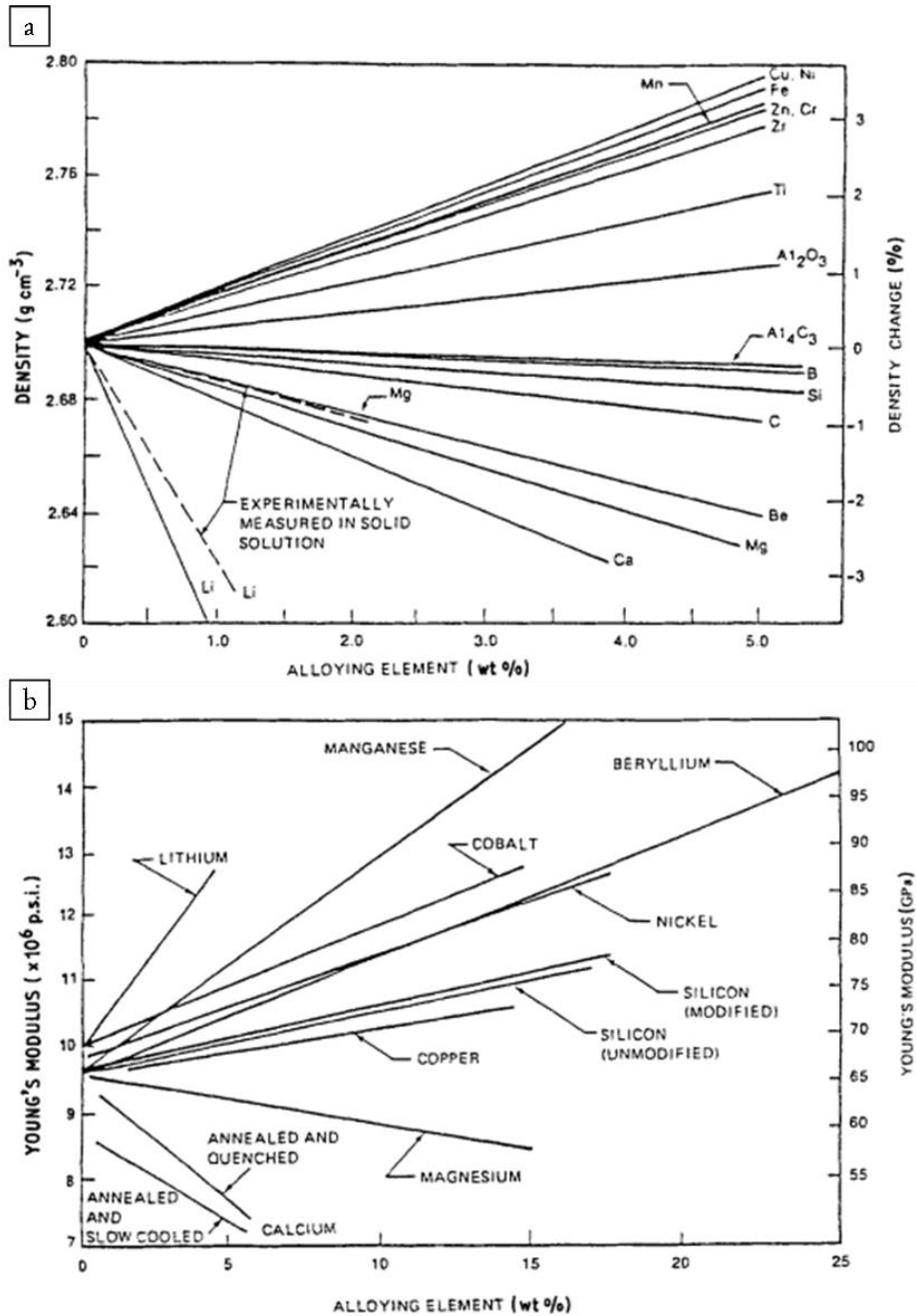


Figure I-2 : Influence de la quantité d'éléments d'addition sur les propriétés des alliages d'aluminium - a) Masse volumique ; b) Module d'élasticité [4].

I.2. Les systèmes Al-Cu-Li-X (X = Mg, Mn, Zn, Zr)

A ce stade de l'étude, l'état de l'art sur les systèmes Al-Cu-Li-X sera limité à la mise en évidence des effets des éléments d'alliage sur les propriétés de ces systèmes et à l'identification des différents précipités participant au durcissement structural susceptibles d'être rencontrés. L'effet des traitements thermomécaniques notamment l'effet de la prédéformation et des traitements thermiques sur la précipitation durcissante sera abordé plus tard au Paragraphe III.2 focalisé sur la description de la microstructure et des propriétés mécaniques du matériau de l'étude.

I.2.1. Effet des éléments d'alliage sur les propriétés des systèmes Al-Cu-Li-X

L'ajout d'éléments d'alliage autres que le lithium a permis d'améliorer considérablement les propriétés des alliages de type Al-Li. Parmi ces éléments d'addition, figure le cuivre ce qui a conduit à la définition des alliages de type Al-Cu-Li-X. Les effets de différents éléments d'addition, et ceux du lithium, sur les propriétés des alliages de type Al-Cu-Li-X sont synthétisés de manière non exhaustive dans le Tableau I-1. Seules les propriétés jugées nécessaires à la compréhension des mécanismes étudiés sont présentées.

Tableau I-1 : Influence des différents éléments d'alliage sur les propriétés des alliages de type Al-Cu-Li-X (X=Mg-Mn-Zn-Zr).

Cuivre	<p>Diminution de la solubilité de Li dans Al ce qui favorise la précipitation de phases durcissantes contenant du Li.</p> <p>Augmentation des propriétés mécaniques liée à la précipitation durcissante.</p> <p>Décalage du seuil de recristallisation vers des températures plus élevées.</p> <p>Diminution de la résistance à la corrosion.</p> <p>Augmentation de la sensibilité à la fissuration à chaud.</p>
Lithium	<p>Réduction de la densité.</p> <p>Augmentation de la raideur.</p> <p>Augmentation du module de Young.</p> <p>Perte de ductilité pour des teneurs supérieures à 1,2 % due à la formation des précipités δ' de type Al_3Li.</p>
Zinc	<p>Augmentation de la résistance à la corrosion [5].</p>
Argent	<p>Augmentation de la densité des zones de Guinier-Preston, sites de germination de la phase T_1 [6].</p>
Manganèse	<p>Prévention de la déformation localisée [7].</p> <p>Résistance à la corrosion.</p> <p>Contrôle de la taille de grain lors des phénomènes de recristallisation (précipitation avec Mn).</p> <p>Contrôle de la texture [5].</p>
Magnésium	<p>Amélioration de la résistance à la corrosion sous contrainte [7].</p> <p>Favorise la germination de la phase T_1 sur les lacunes octaédriques et les zones GP sur les plans $\{111\}$ de la matrice dans les premiers stades du revenu [6].</p> <p>Diminution de la solubilité du lithium dans l'aluminium ce qui favorise la précipitation de phases durcissantes composées de lithium.</p> <p>Réduction de la densité.</p> <p>Amélioration de la résistance à la corrosion.</p>
Zirconium	<p>Formation de dispersoïdes β' de type Al_3Zr stables à la température d'homogénéisation et inhibiteur vis-à-vis de la recristallisation [8].</p> <p>Contrôle de la texture [5], [9].</p>

Fer, Silicium	Impuretés affectant la ténacité, la résistance à la fatigue et à la corrosion [5].
---------------	--

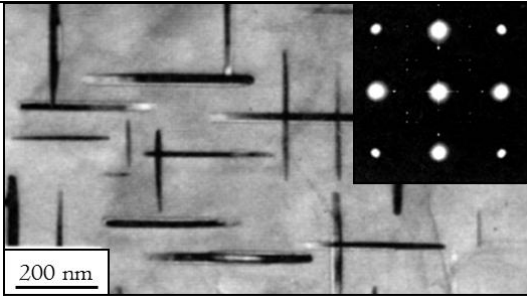
Titane	Affinage des grains pendant la phase de solidification [5], [9].
--------	--

I.2.2. Précipitation durcissante

Les alliages Al-Cu-Li-X sont des alliages à durcissement structural. Le traitement thermique de durcissement structural sera redéfini dans un prochain paragraphe mais ne fera pas l'objet d'une description détaillée dans ce manuscrit. Seules les conséquences du traitement de durcissement structural sur la précipitation dans les alliages d'aluminium-lithium seront décrites ici. Cette précipitation durcissante conditionne, pour une grande partie, les propriétés des alliages Al-Cu-Li-X, telles que les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion et à la corrosion sous contrainte. Il est entendu que les précipités durcissants ne sont pas les seuls éléments microstructuraux contrôlant ces propriétés. Ils jouent toutefois un rôle majeur : c'est la raison pour laquelle une attention particulière leur est portée. Selon la composition de l'alliage et son histoire thermomécanique, différentes phases peuvent être observées. Il a été choisi de ne mentionner ici que les phases susceptibles de précipiter dans le matériau de l'étude compte-tenu de sa composition. Le Tableau I-2 synthétise de manière non exhaustive cette précipitation pour des alliages dont la teneur en cuivre est comprise entre 3 et 4 %, celle en lithium comprise entre 0,5 et 1 % et celle en éléments mineurs (Mg, Mn, Zn, Zr) inférieure à 1 % massique.

Tableau I-2 : Précipitation participant aux mécanismes de durcissement structural dans les alliages de type Al-Cu-Li-X (X = Mg, Mn, Zn, Zr).

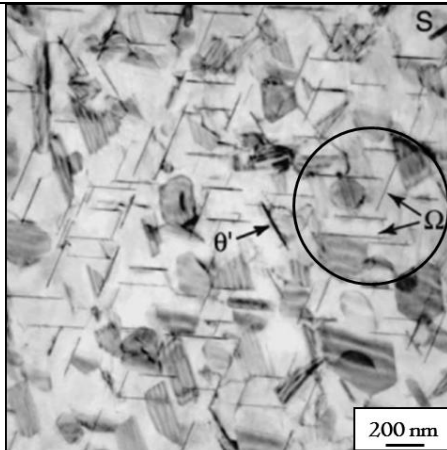
	<p>Zones de Guinier-Preston (zones GP)</p>
<p>Alliage Al-3,97Cu (% massique) [10].</p>	<p>Amas cohérents d'atomes de solutés. Nature chimique dépendante de la nuance étudiée (existence de zones GP Al-Li difficile à prouver). Premier stade de la précipitation durcissante.</p>
	<p>Phase métastable δ' (Al_3Li)</p>
<p>Alliage 2050 à l'état T3 [11].</p>	<p>Précipitation homogène sous forme de sphères cohérentes avec la matrice d'aluminium de structure cubique à faces centrées [12]. Présence pour une teneur en Li > 1,3% massique [13]. Peu de contribution au durcissement.</p>



Alliage Al-4Cu (teneur en % massique) après un revenu de 24 heures à 250 °C [14].

Phase métastable θ' (Al_2Cu)

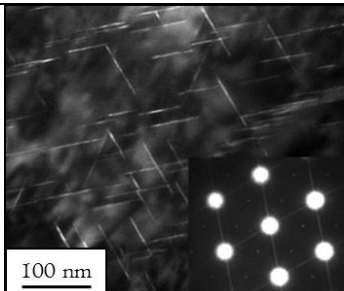
Précipitation sous forme de plaquettes dans les plans $\{100\}$ de la matrice d'aluminium.
Précipités semi-cohérents.
Structure tétragonale.
Contribution moyenne au durcissement.



Alliage Al-4Cu-0,3Mg-0,4Ag (teneur en % massique) après un revenu de 10 heures à 250 °C [15].

Phase Ω (Al_2Cu)

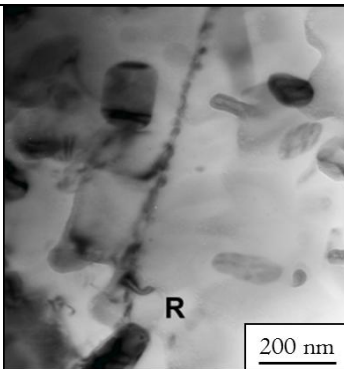
Précipitation sous forme de plaquettes dans les plans $\{111\}$ de la matrice d'aluminium au cours du revenu [15].
Structure orthorombique [15].
Présence pour $\text{Cu}/\text{Mg} > 10$.



Alliage Al-3Cu-1Li (teneur en % massique) à l'état T8 [16].

Phase T_1 (Al_2CuLi)

Précipitation sous forme de plaquettes dans les plans $\{111\}$ préférentiellement sur les dislocations [17].
Structure hexagonale.
Forte contribution au durcissement.
Prédominance de la phase T_1 sur θ' pour $\text{Li}/\text{Cu} > 1$ [18].

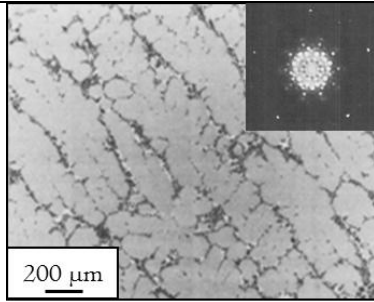


Alliage AF/C458 (Al-2,8Cu-1,8Li-0,6Zn-0,3Mg, teneur en % massique) [19].

Phase R (Al_5CuLi_3)

Structure cubique [19].
Peu d'informations sur cette phase.

Phase T_2 (Al_6CuLi_3)



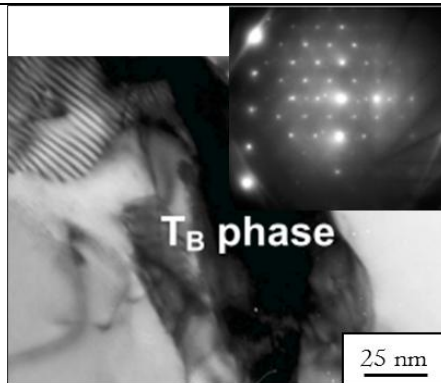
Alliage de type Al-Cu-Li [20].

Précipitation intergranulaire sous formes de cuboïdes ou de bâtonnets due à du micro-clivage. Précipitation accompagnée de la formation d'une PFZ (Precipitate Free Zone).

Structure quasi cristalline [20].

Peut être évitée par une déformation pré-revenu.

Phase T_B ($Al_{7,5}Cu_4Li$) ou T_B'

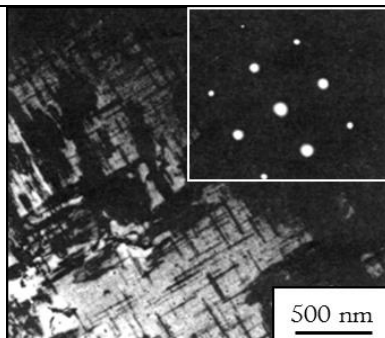


Alliage AF/C458 (Al-2,8Cu-1,8Li-0,6Zn-0,3Mg, teneur en % massique) [19].

Structure CaF_2 ou tétragonale distordue [21].

Plans d'accolement $\{100\}$.

Phases S ou S' (Al_2CuMg)



Alliage 2618 après un revenu de 24 heures à 200 °C [14].

Précipitation sous forme d'aiguilles dans les plans $\{021\}$ de la matrice d'aluminium [22].

Structure orthorhombique.

Phase incohérente.

Probabilité de présence non nulle si $Mg > 0,5\%$ massique [23].

II. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques

II.1. Analyse de la microstructure

Ce paragraphe vise à présenter les différentes méthodes et techniques d'observation et d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude afin de caractériser la microstructure du matériau étudié, une tôle d'alliage AW2050, aux différentes échelles. Comme dit précédemment, différents éléments microstructuraux, parmi lesquels la précipitation, doivent être considérés pour expliquer les propriétés du matériau. Les paragraphes qui suivent décrivent les différentes techniques utilisées pour caractériser ces éléments microstructuraux (grains, joints de grains, précipités...).

II.1.1. Microscopie optique (MO)

La microscopie optique a été utilisée en tant que moyen de caractérisation de la microstructure du matériau. Deux modèles de microscopes optiques ont permis cette caractérisation : un modèle Olympus PMG3 équipé d'un boîtier numérique Canon et un modèle Nikon ECLIPSE MA200 équipé d'une caméra Nikon DS-Fi2. Le logiciel d'analyse d'image Image J a été utilisé pour le traitement des micrographies optiques.

Afin de révéler la microstructure du matériau, deux types d'attaques chimiques ont été réalisées. Au préalable, les échantillons ont été polis mécaniquement, avec de l'eau comme lubrifiant, au papier SiC (du grade 600 au grade 4000) puis polis à la pâte diamantée 3 et 1 μm . Une première attaque au réactif de Keller a été réalisée afin de déterminer la morphologie et la taille de grains dans les différents plans de la tôle. La valeur moyenne de la taille de grain a été mesurée par la méthode des intercepts. L'attaque au réactif de Keller consiste à immerger l'échantillon pendant 30 secondes dans la solution (1 mL HF à 40 % massique, 1,5 mL HCl à 35 % massique, 2,5 mL HNO₃ à 68 % massique et 95 mL H₂O). Une seconde attaque au réactif de Flick a été effectuée afin de révéler l'orientation cristallographique de la tôle. Cette opération est réalisée en immergeant à deux reprises l'échantillon dans la solution de Flick (3,5 mL HBF₄, 96,5 mL H₂O) pendant 45 secondes en appliquant une différence de potentiel de 20 V entre le bécher en inox et l'échantillon. L'observation de l'orientation cristallographique en microscopie optique se fait en lumière polarisée.

II.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée d'une part pour compléter la caractérisation effectuée en microscopie optique et d'autre part, afin d'étudier les faciès de rupture des éprouvettes rompues en traction. Dans le cas d'échantillons plans, un polissage mécanique au papier SiC et à la pâte diamantée 3 et 1 μm a été effectué au préalable. Les observations ont été réalisées sur deux appareils : un microscope électronique à balayage de

modèle LEO-435-VP et un microscope électronique à balayage à effet de champ de modèle JEOL 7000F. Des analyses par spectrométrie à dispersion d’énergie X (EDX) ont souvent été menées pour compléter les observations et notamment pour déterminer semi-quantitativement la composition des précipités observés.

II.1.3. Diffraction d’électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction d’électrons rétrodiffusés a d’abord été utilisée afin de caractériser la texture cristallographique du matériau. Ensuite, au vu des hétérogénéités mises en évidence par l’attaque du matériau au réactif de Flick, des observations complémentaires en EBSD se sont révélées nécessaires pour apprécier au mieux la microstructure de la tôle du point de vue de la taille et de la forme des grains.

Les analyses EBSD ont été effectuées à l’aide d’un microscope électronique à balayage à effet de champ de modèle JEOL 7000F équipé d’une caméra Nordlys II F+, sous une tension d’accélération de 15 kV. Les données relatives à l’orientation cristallographique de la tôle ont été post-traitées à l’aide du logiciel Oxford Channel 5. Les cartographies de Figure de Pôle Inverse (IPF-Z0) représentent la distribution des orientations des cristaux normales à la surface analysée de l’échantillon.

Ces observations ont été réalisées sur des échantillons de plusieurs millimètres de côté et ce pour les différents plans de la tôle. La préparation des échantillons consiste en une succession d’étapes nécessaires à la bonne diffraction des électrons. Une gamme de polissage automatique a été établie et, pour chaque étape, les différents paramètres ont été ajustés (Tableau II-1). Une fois l’état de surface désiré obtenu, l’échantillon subit une attaque au réactif de Keller afin d’atténuer l’écrouissage engendré par le polissage. Afin d’avoir un nombre de grains le plus important possible, les mesures de texture ont été effectuées dans le plan (L-TC) et non dans le plan (L-TL) habituellement utilisé pour définir la texture cristallographique d’une tôle. Les notations L, TL, TC seront employées par la suite pour désigner respectivement les directions de laminage, travers long et travers court.

Tableau II-1 : Gamme de polissage automatique pour les échantillons observés en EBSD.

Etape	Type de support	Lubrifiant	Vitesse de rotation	Force	Durée
1	Papier SiC grade 1200	Eau	150 tr/mn	5 N	10 mn
2	Papier SiC grade 4000	Eau	150 tr/mn	5 N	5 mn
3	Drap MD-mol et suspension diamantée 3 μ m	Eau distillée	150 tr/mn	5 N	15 mn
4	Drap MD-dur et OPS	Eau distillée	100 tr/mn	5 N	15 mn
5	Drap MD-NAP et OPS	Eau distillée	100 tr/mn	2 N	5 mn

II.1.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires a été employée en complément des analyses EDX effectuées au MEB. Cette technique a permis une analyse élémentaire en surface du matériau et la détection d'éléments tels que le lithium, non identifiable avec un détecteur EDX classique. Dans le cadre de la caractérisation de la microstructure de l'alliage, des cartographies en mode balayage ont été tracées à l'aide d'une source d'ions primaires de type O_2^+ . La préparation des échantillons analysés en SIMS est la même que pour les échantillons observés en MO et en MEB à savoir un polissage mécanique au papier SiC jusqu'au papier 4000 suivi d'un polissage à la pâte diamantée 3 et 1 μm .

II.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a permis de caractériser la précipitation fine non visible en MEB. Le microscope utilisé est un modèle JEOL-JEM-2010 équipé d'un détecteur EDX. La méthode de préparation des échantillons comprend plusieurs étapes. L'échantillon parallélépipédique est tout d'abord poli mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 1200 de manière à atteindre une épaisseur de 100 μm . L'échantillon est ensuite découpé en disques de 3 mm de diamètre. Les disques sont ensuite amincis par voie électrolytique afin de rendre une partie de l'échantillon transparente aux électrons. L'appareil utilisé pour l'amincissement est un modèle TenuPol-5 de la marque Struers qui contient un électrolyte composé de méthanol (900 mL) et d'acide nitrique (300 mL) maintenu à une température de -20 °C sous une tension de 20 V.

II.1.6. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet d'obtenir des informations sur les transformations de phase se produisant dans un matériau soumis à un traitement thermique grâce à la différence de flux de chaleur mesurée entre un échantillon et une référence. L'évolution des phases en présence et celle de leurs fractions volumiques sont ainsi mesurées. En ce sens, ce type d'analyse renseigne sur les phases présentes dans le matériau étudié. L'appareillage utilisé dans cette étude est une DSC de modèle Netzsch DCS 204. L'échantillon encapsulé, d'un poids de 10 mg \pm 0,5 mg, et la référence, constituée d'une capsule en aluminium, sont placés dans un four. La différence de flux de chaleur $\Delta Q/\Delta t$ nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température, imposée par le cycle thermique, est enregistrée. Ce cycle comprend un maintien de l'échantillon à 20 °C pendant 10 minutes suivi d'une montée en température jusqu'à 450 °C et d'un refroidissement de 450 °C à 50 °C. La montée en température et le refroidissement s'effectuent à une vitesse de 50 °C/min. Pour chaque type d'échantillons, deux cycles ont été réalisés afin de s'assurer que toutes les réactions soient totales (pour le 2nd cycle, le maintien à 20 °C n'est pas effectué). Les mesures ayant montré que la réaction était totale dès le 1^{er} cycle, seuls les résultats du 1^{er} cycle sont tracés. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel d'analyse Netzsch Proteus Thermal Analysis.

II.2. Caractérisation des propriétés mécaniques

II.2.1. Essais de traction

Des essais de traction, menés sur une machine de traction électromécanique de modèle Instron 5500 R possédant une cellule de force de 10 kN, ont été réalisés afin de caractériser les propriétés mécaniques du matériau. Les essais ont été effectués à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} sur des éprouvettes de traction polies au préalable au papier SiC et à la pâte diamantée 3 et $1 \mu\text{m}$. Pour les essais visant à comparer les propriétés de l'alliage AW2050 selon son état métallurgique, la direction d'application de la force correspond à la direction TL avec des éprouvettes prélevées dans la tôle comme indiqué sur la Figure II-1.

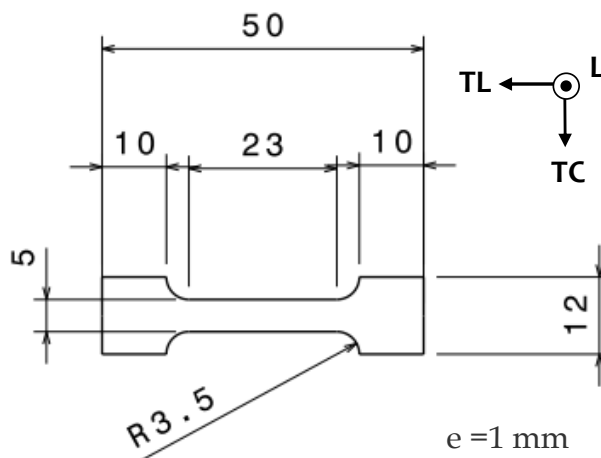


Figure II-1 : Schéma des éprouvettes de traction utilisées dans l'étude.

Notons que des essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes correspondant à d'autres plans de prélèvement et d'autres directions de sollicitation pour mettre en évidence une possible anisotropie de propriétés mécaniques. Lors des essais, la déformation des éprouvettes est calculée à l'aide du déplacement de la traverse sauf cas particulier (le cas échéant, cela sera mentionné). A l'issue des essais, les courbes $\zeta = f(\epsilon)$ ont été tracées en reportant les valeurs vraies de la contrainte et de la déformation. Ce type d'essai ne permet pas une mesure précise des propriétés élastiques du matériau ; néanmoins, la limite d'élasticité à 0,2 % d'allongement a été déterminée à partir des courbes. Les grandeurs mesurées sont notés UTS (Ultimate Tensile Strength) ou R_m pour la contrainte maximale atteinte et ϵ pour la déformation (exprimée en %).

II.2.2. Essais de dureté

Des essais de dureté Vickers ont été réalisés à l'aide d'un microduremètre de marque Zwick sous une charge de 1 et 5 kg afin de compléter la caractérisation des propriétés mécaniques de l'alliage. Au préalable, les échantillons ont été polis au papier SiC et à la pâte diamantée 3 et $1 \mu\text{m}$.

III. Microstructure et propriétés mécaniques du matériau étudié

Le matériau de l'étude se présente sous la forme d'une tôle de 50 mm d'épaisseur fournie par la société Constellium. Sa composition chimique en éléments majeurs d'addition est donnée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition de l'alliage AW2050 en éléments majeurs d'addition (teneur en % massique).

Al	Cu	Li	Mn	Mg
Base	3,86	0,86	0,41	0,34

L'alliage contient également, dans des teneurs très faibles ($< 0,1\%$ massique), du fer, du silicium, du zinc, du titane, du zirconium et de l'argent. Une bonne connaissance du matériau étudié est indispensable à la compréhension des mécanismes de corrosion et de corrosion sous contrainte. Les efforts ont porté sur la caractérisation de la précipitation, de la texture morphologique et cristallographique et sur la détermination des propriétés mécaniques du matériau. Ces caractéristiques et propriétés découlent directement du procédé de fabrication ; chacune d'entre elles peut être influencée par une ou plusieurs étapes d'élaboration de la tôle (Figure III-1).

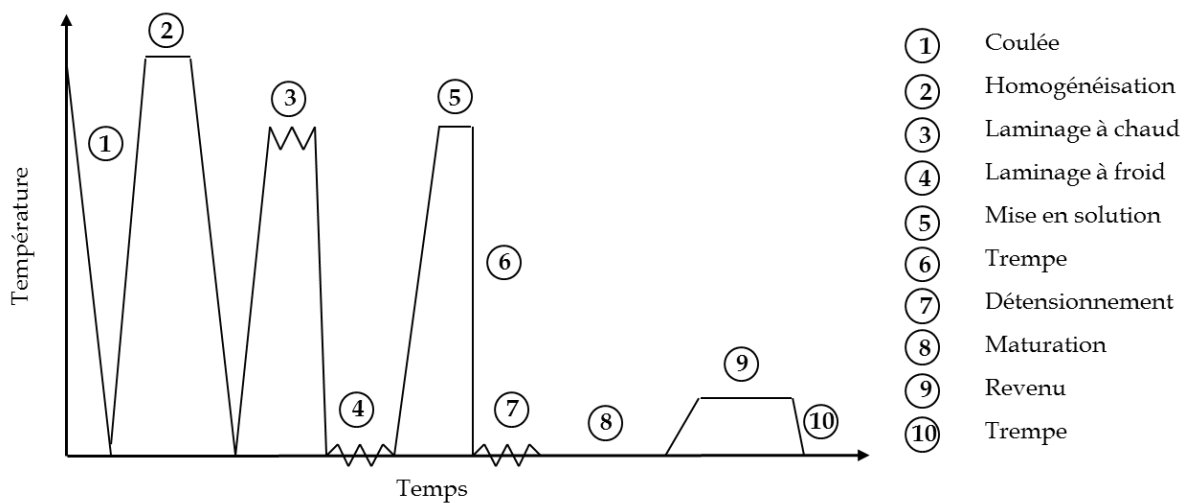


Figure III-1 : Schématisation des étapes de traitements thermomécaniques employés pour la fabrication de la tôle AW2050 de l'étude.

La fabrication de la tôle peut être divisée en deux parties : la mise en forme (étapes 1 à 4) et le traitement thermique de durcissement structural (étapes 5 à 10). Deux états métallurgiques ont été considérés dans cette étude : un état obtenu après trempe et maturation (étape 8), noté T34, et un état revenu, noté T34 revenu obtenu après l'étape 10. Il est important de préciser que le matériau est caractérisé dans ces deux états finaux (T34 après l'étape 8 et T34 revenu après l'étape 10) et non après chacune des étapes du procédé de fabrication. Néanmoins, nous essaierons de décrire comment chaque étape du procédé de fabrication influence les

microstructures observées pour les états T34 et T34 revenu. Pour un certain nombre de propriétés et caractéristiques, les résultats sont identiques pour les échantillons T34 et T34 revenus, l'étape de durcissement structural ne modifiant pas la caractéristique ou propriété étudiée. Cela sera précisé dans le texte et les résultats ne seront donnés que pour un seul état métallurgique (précisé dans les légendes des figures).

III.1. Mise en forme (étapes 1 à 4)

III.1.1. Etape 1 : Coulée

III.1.1.a. Effet sur la précipitation de particules intermétalliques grossières

Dans un premier temps, les constituants de l'alliage sont mélangés dans un four maintenu à une température avoisinant les 700 °C puis la plaque est réalisée par un procédé de coulée continue verticale. Lors de la solidification du mélange, des hétérogénéités structurales et chimiques se forment. En effet, la solubilité des éléments d'alliage à l'état solide étant plus faible qu'à l'état liquide, les atomes de soluté se trouvent ainsi rejetés en avant du front de solidification. Ce phénomène mène à la formation de dendrites d'aluminium pauvres en atomes de soluté et de zones interdendritiques riches en atomes de soluté. Ces zones riches en éléments d'addition sont à l'origine de la formation de particules intermétalliques grossières. Ces particules stables à haute température ne pourront pas être remises en solution par la suite.

Dans l'alliage AW2050 de l'étude, à l'état T34 comme à l'état T34 revenu, des particules intermétalliques grossières ont été observées conformément aux données de la littérature [11], [24], [25], [26]. Les observations MEB et SIMS (Figure III-2) montrent qu'il s'agit de précipités de type Al-Cu-Fe-Mn. A ce stade de l'élaboration de la tôle, ils se forment dans les zones interdendritiques sous forme de précipités intragranulaires. Il est entendu que ces précipités peuvent également se trouver aux joints de grains du matériau. La précipitation intergranulaire de type Al-Cu-Fe-Mn sera abordée dans le Paragraphe III.1.3a consacré aux effets du laminage. Il est néanmoins important de mentionner dès à présent l'effet du laminage sur la morphologie des particules intermétalliques grossières observées en position intragranulaire puisque leur forme et leur taille, telles qu'observées sur l'échantillon T34 ou T34 revenu, sont en partie dépendantes de cette étape. En effet, la Figure III-2a montre que les particules de type Al-Cu-Fe-Mn sont fragmentées et orientées selon la direction de laminage suite à cette opération. Leur dimension et leur forme sont variables mais les précipités ont, pour la plupart, des dimensions de l'ordre du micron à la dizaine de microns. De plus lors de la formation de ces particules, la matrice adjacente est appauvrie en éléments d'alliage ; c'est pourquoi il existe autour de ces particules une zone de quelques microns dénuée de précipités (Figure III-2b). Enfin, la Figure III-2d correspondant à une observation MEB réalisée en électrons rétrodiffusés montre que la composition au sein d'une même particule peut se révéler hétérogène.

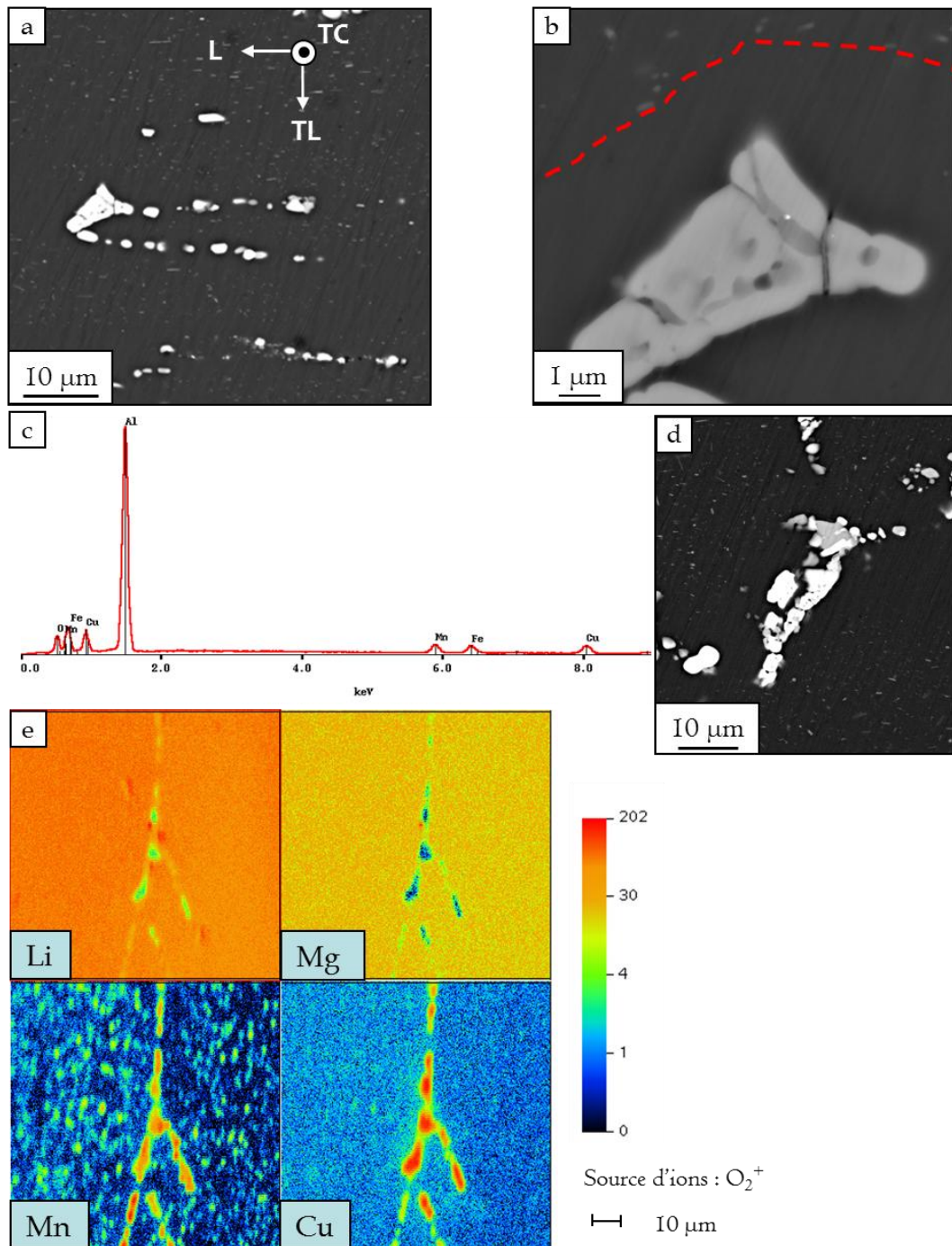


Figure III-2 : Particules intermétalliques grossières de type Al-Cu-Fe-Mn formées lors de la solidification et observées pour l'alliage AW2050 de l'étude à l'état T34 - a) Micrographie MEB ; b) Micrographie MEB de la zone dénuée de précipitation autour d'un précipité représentée en pointillés ; c) Spectre EDX d'un précipité ; d) Micrographie MEB montrant les hétérogénéités de composition au sein d'un précipité ; e) Identification et localisation des éléments chimiques par analyse chimique qualitative SIMS de précipités.

III.1.1.b. Effet sur la macroségrégation des éléments d'alliage

Afin de vérifier que l'étape de solidification n'a pas généré de phénomène de macroségrégation dans l'épaisseur de la tôle, des profils d'analyse EDX ont été tracés pour les éléments cuivre et aluminium. Les résultats sont présentés sur la Figure III-3 pour un

échantillon d'alliage AW2050 de l'étude à l'état T34 (les mêmes résultats sont obtenus pour un échantillon à l'état T34 revenu). On rappellera que le lithium ne peut pas être détecté par EDX, car trop léger, et que les éléments d'addition autres que le cuivre ne sont pas présents en quantité suffisante pour être détectés. Les résultats montrent que les teneurs mesurées sont très proches de la composition nominale. De plus, la répartition en cuivre et en aluminium apparaît comme uniforme dans l'épaisseur de la tôle pour le profil effectué : il est donc raisonnable de supposer qu'aucun phénomène de macroségrégation n'a eu lieu durant la solidification de l'alliage. Toutefois, afin d'éviter toutes erreurs liées à un éventuel appauvrissement en soluté au cœur de la tôle ou de ségrégation de surface lors de traitements de mise en solution, les prélèvements d'échantillons ont tous été effectués à au moins 1 cm de la surface de la tôle.

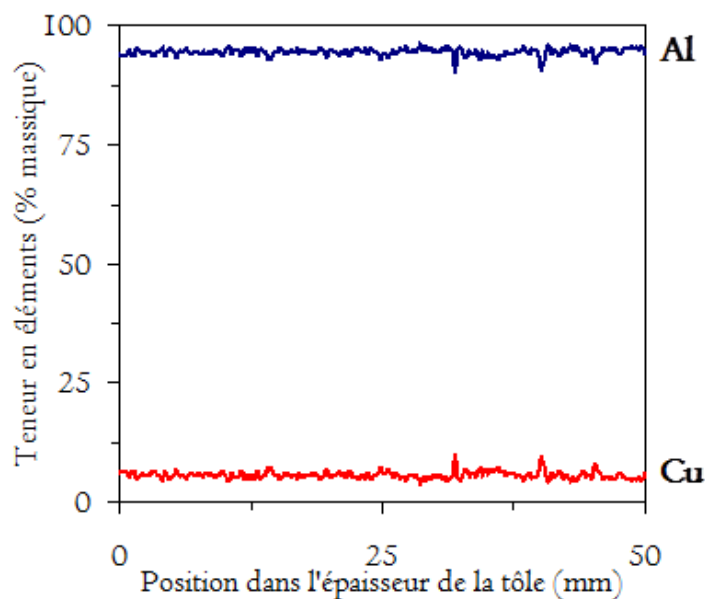


Figure III-3 : Evolution des teneurs en Al et Cu dans l'épaisseur de la tôle.

III.1.2. Etape 2 : Homogénéisation - Effet sur la précipitation des dispersoïdes

Les plaques coulées subissent après refroidissement un traitement d'homogénéisation qui consiste en un maintien à une température de 450 à 600 °C pendant des durées variant de 6 à 48 heures. Le traitement d'homogénéisation a pour objectif de redistribuer de manière homogène les atomes de solutés qui n'ont pas précipité lors de la solidification. Par ailleurs, dans le cas des alliages de type Al-Cu-Li-X de 3^{ème} génération, c'est lors de cette étape que précipitent les dispersoïdes à partir d'éléments d'addition peu solubles dans l'aluminium ajoutés en faible quantité à cet effet. Ces particules dispersées de phases binaires ou ternaires ont pour fonction de contrôler certains processus se produisant lors du phénomène de recristallisation. Deux types de dispersoïdes ont été observés dans l'alliage AW2050 de l'étude quel que soit son état métallurgique : des dispersoïdes de type Al-Cu-Mn et des dispersoïdes de type Al₃Zr (Figure III-4).

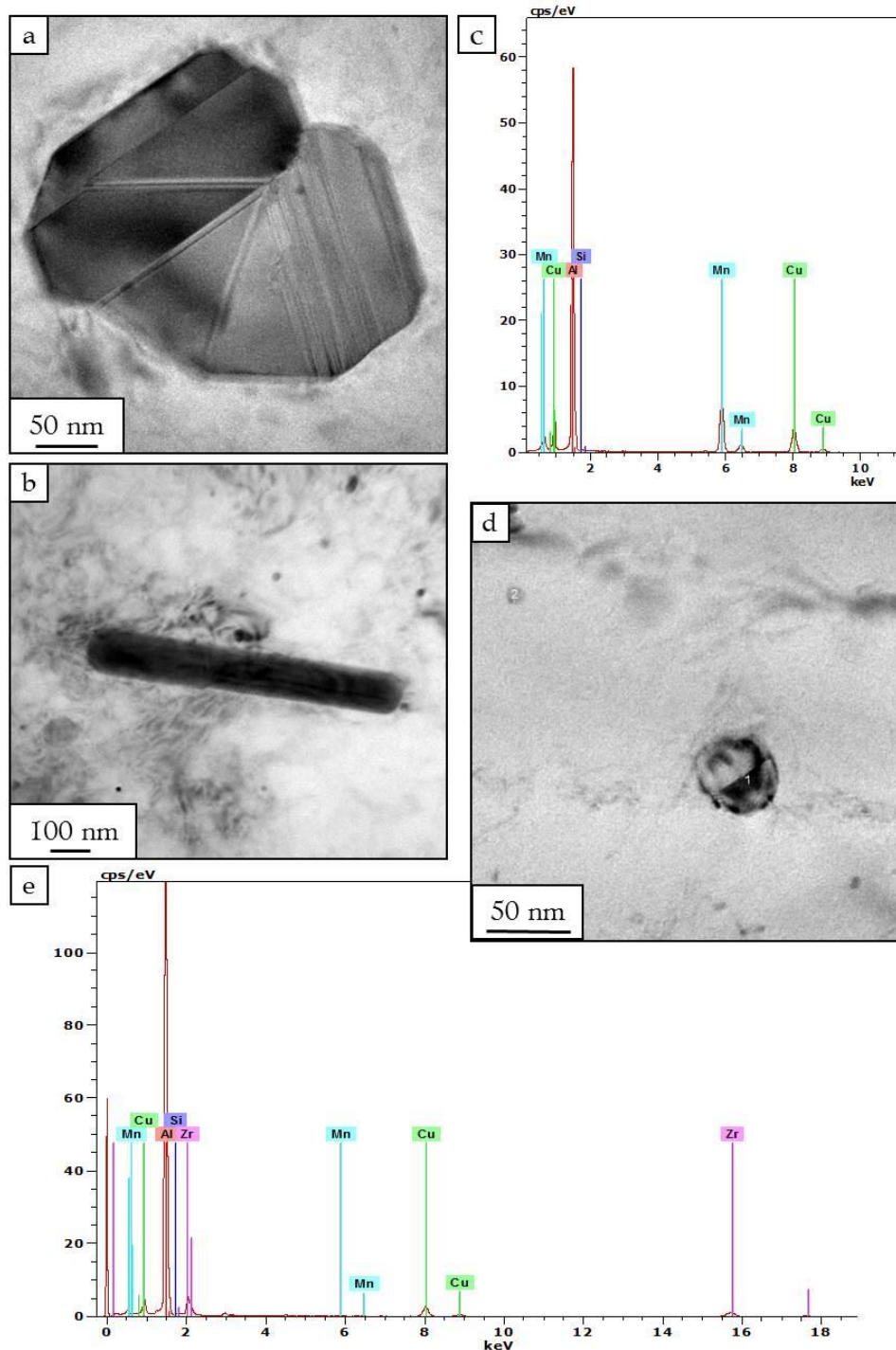


Figure III-4 : Caractérisation de l'alliage AW2050 de l'étude à l'état T34. Dispersoïdes de type Al-Cu-Mn - a), b) Micrographies MET ; c) Spectre EDX ; Dispersoïdes de type Al₃Zr - d) Micrographie MET ; e) Spectre EDX.

Ces observations sont comparables à celles de la littérature [11], [25], [26], [27]. Les phases de type Al-Cu-Mn, incohérentes avec la matrice, présentant des traces de silicium, sont de forme variable et de taille inférieure au micron (Figure III-4a, Figure III-4b et Figure III-4c). Ces phases ont pour fonction de contrôler la taille de grain lors des phénomènes de recristallisation. La phase β' de type Al₃Zr précipite sous forme de sphères de diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Figure III-4d et Figure III-4e). Ces précipités de structure

cubique sont cohérents avec la matrice. Ils remplissent une fonction anti-recristallisante en servant d'ancrage aux dislocations et en bloquant ainsi le mouvement des joints de grains. Outre l'effet sur la précipitation des dispersoïdes décrite ici, le traitement d'homogénéisation a pour effet d'augmenter la ductilité du matériau et de réduire la contrainte d'écoulement.

III.1.3. Etapes 3 et 4 : Laminage

A l'issue des étapes précédentes, une plaque de plusieurs centaines de millimètres d'épaisseur est obtenue ; elle est ensuite laminée à chaud puis éventuellement à froid en une ou plusieurs passes jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée (50 mm pour la tôle de l'étude). Cette étape peut considérablement modifier la microstructure du matériau :

- fragmentation et redistribution des particules intermétalliques grossières dans la direction de laminage de la tôle ;
- modification de la morphologie des grains ;
- introduction d'hétérogénéités de propriétés entre le cœur et la peau de la tôle ;
- introduction d'une texture cristallographique.

III.1.3.a. Effet sur la distribution des particules intermétalliques

Lors des différentes étapes de laminage, des phénomènes de recristallisation ont pu avoir lieu créant ainsi de nouvelles interfaces. De plus, comme évoqué précédemment, le laminage a pour conséquence la fragmentation et la redistribution des particules intermétalliques grossières dans la direction de laminage de la tôle (Figure III-5a et Figure III-5b). Du fait des mouvements des interfaces, ces particules sont susceptibles de se retrouver aux joints de grains du matériau comme annoncé précédemment. De manière générale, peu de précipités intergranulaires ont pu être observés dans la tôle de l'étude, à l'état T34 comme à l'état T34 revenu. De rares particules intermétalliques grossières de type Al-Cu-Fe-Mn (Figure III-5c) et dispersoïdes de type Al-Cu-Mn (Figure III-5d) ont pu être mis en évidence aux joints de grains de l'alliage.

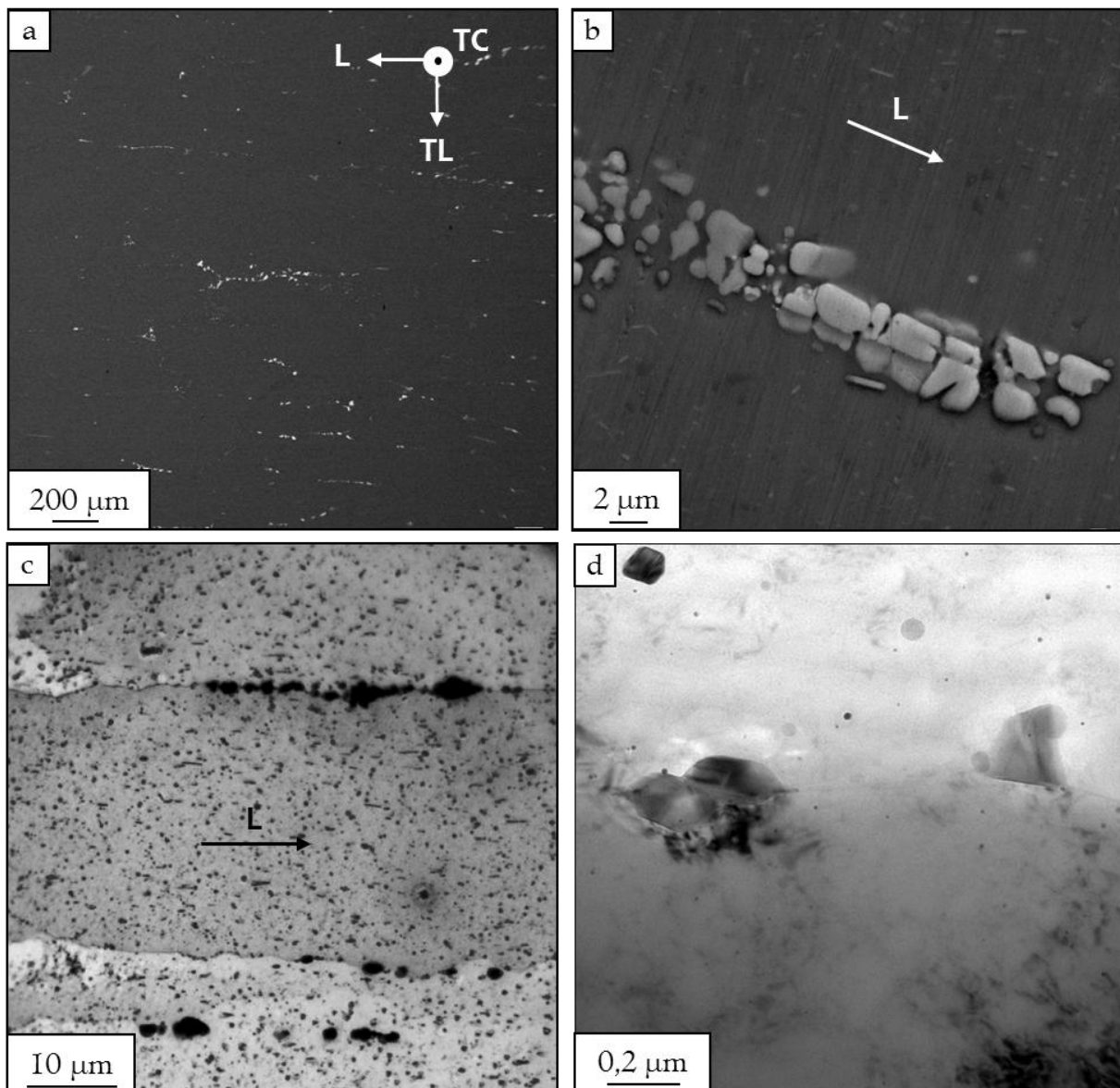


Figure III-5 : Observations de l'alliage AW2050 de l'étude à l'état T34. Particules intermétalliques grossières de type Al-Cu-Fe-Mn formées lors de la solidification - a) Micrographie MEB des particules alignées selon la direction de laminage ; b) Micrographie MEB d'un précipité fragmenté par le laminage ; c) Micrographie MO de précipités aux joints de grains de l'alliage après attaque au réactif de Keller ; d) Micrographie MET de dispersoïdes de type Al-Cu-Mn aux joints de grains de l'alliage.

III.1.3.b. Effet sur l'anisotropie morphologique

Afin d'observer la morphologie des grains, identique pour les états T34 et T34 revenu, des échantillons prélevés dans les trois plans de la tôle, pour un état métallurgique donné, ont été polis jusqu'à obtenir un état de surface dit « miroir » (pâte diamantée 1 μm en polissage de finition) et attaqués au réactif de Keller. La tôle de l'étude présente une structure granulaire caractéristique du procédé de laminage caractérisée par une forte anisotropie (Figure III-6). En effet, les étapes de laminage ont conditionné la morphologie des grains : il s'agit de « galets » allongés dans les directions L et TL et aplatis dans la direction TC.

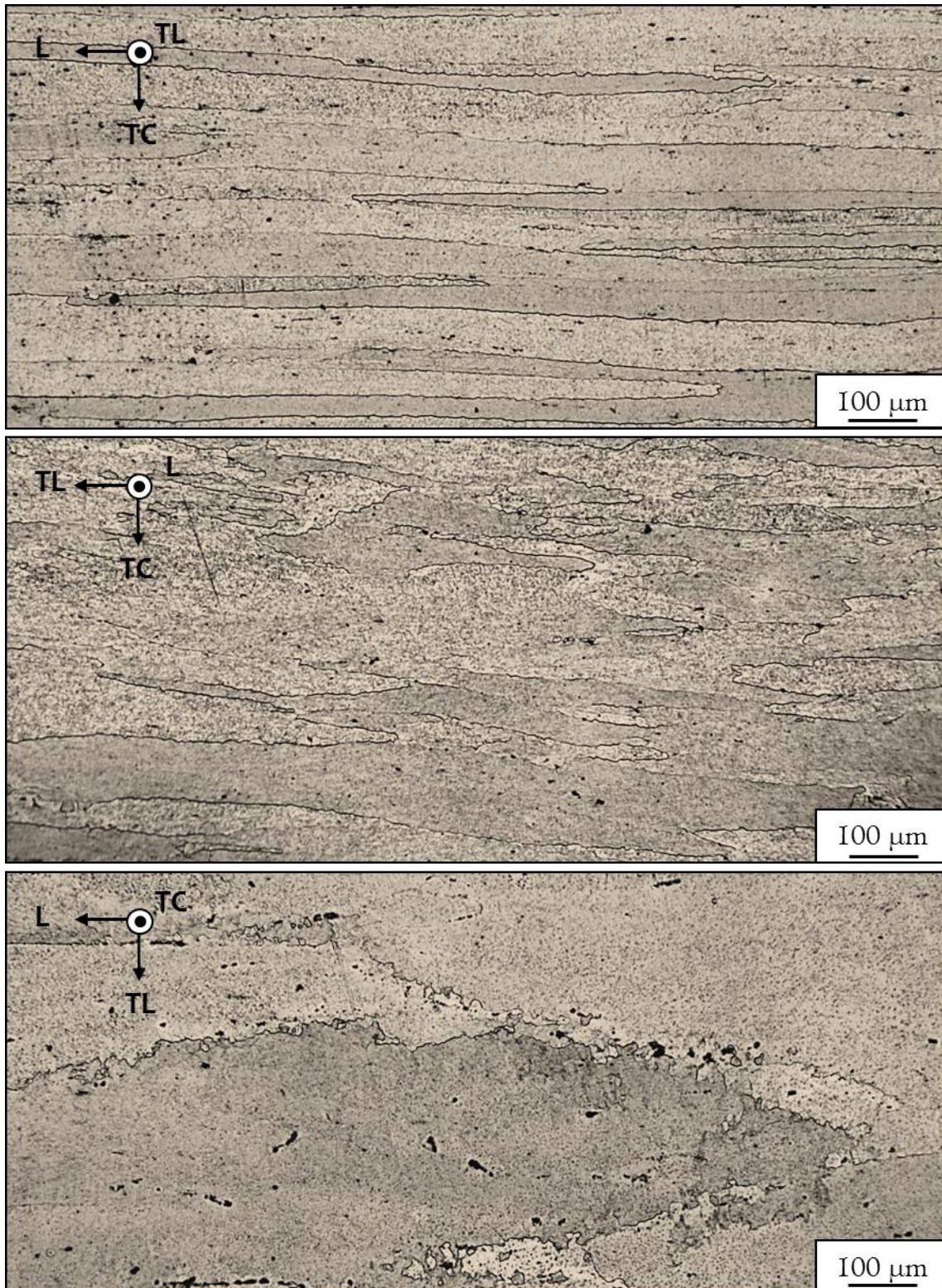


Figure III-6 : Morphologie des grains de l'alliage AW2050 à l'état T34 révélée par une attaque au réactif de Keller.

Cette morphologie particulière s'accompagne donc d'une taille de grains très hétérogène selon le plan observé. Selon la direction L, des grains de taille variant de un à plusieurs millimètres ont pu être observés. Dans les directions TL et TC, la taille de grains est plus réduite avec en moyenne des grains respectivement de l'ordre de 280 μm et 45 μm mais avec une dispersion

néanmoins assez importante : les grains mesurent 80 à 600 μm selon la direction TL et 10 à 150 μm seulement selon TC. Ces dimensions se retrouvent dans la littérature bien que la taille de grains mesurée dans la tôle de l'étude selon la direction L soit nettement supérieure [11], [27], [28].

III.1.3.c. Effet sur les hétérogénéités de taille de grains dans l'épaisseur

Les étapes de laminage ne semblent pas avoir introduit d'hétérogénéités pour ce qui concerne la taille de grains dans l'épaisseur de la tôle. En effet, la Figure III-7 montre une homogénéité de taille de grains selon la direction TC. Néanmoins, par précaution, les échantillons nécessaires à l'étude du comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte seront prélevés à au moins un centimètre de la surface de la tôle.



Figure III-7 : Micrographie optique du plan (L-TC) de la tôle étudiée de l'alliage AW2050 à l'état T34 (épaisseur de la tôle).

III.1.3.d. Effet sur la texture

L'orientation cristallographique au sein de la tôle a dans un premier temps été étudiée pour des échantillons attaqués au réactif de Flick. Comme précédemment, l'orientation cristallographique est la même que l'on considère l'état T34 et l'état T34 revenu. L'attaque de Flick a permis de mettre en évidence des hétérogénéités d'orientation au sein même des grains laissant supposer la présence de sous-grains (Figure III-8a). Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses EBSD ont par la suite été réalisées. Les résultats de ces observations sont reportés sur les Figure III-8b, Figure III-8c, Figure III-8d et Figure III-8e. Les Figure III-8b et Figure III-8d mettent en évidence la présence de désorientations au sein de gros grains : de nombreux sous-grains de tailles et de formes variables y sont présents comme le confirment les cartographies montrant le niveau de désorientation des interfaces (Figure III-8c et Figure III-8e). D'autre part, des amas de petits grains de forte désorientation issus de la recristallisation du matériau sont visibles. Ces nouvelles observations, valables pour les trois plans de la tôle, modifient considérablement les valeurs moyennes de taille de grains données précédemment, valeurs qui avaient été calculées à partir des observations effectuées en MO. En prenant en compte ces nouvelles données d'EBSD, la dispersion de taille de grains dans la tôle est considérablement élevée avec des valeurs variant de quelques microns à plusieurs millimètres.

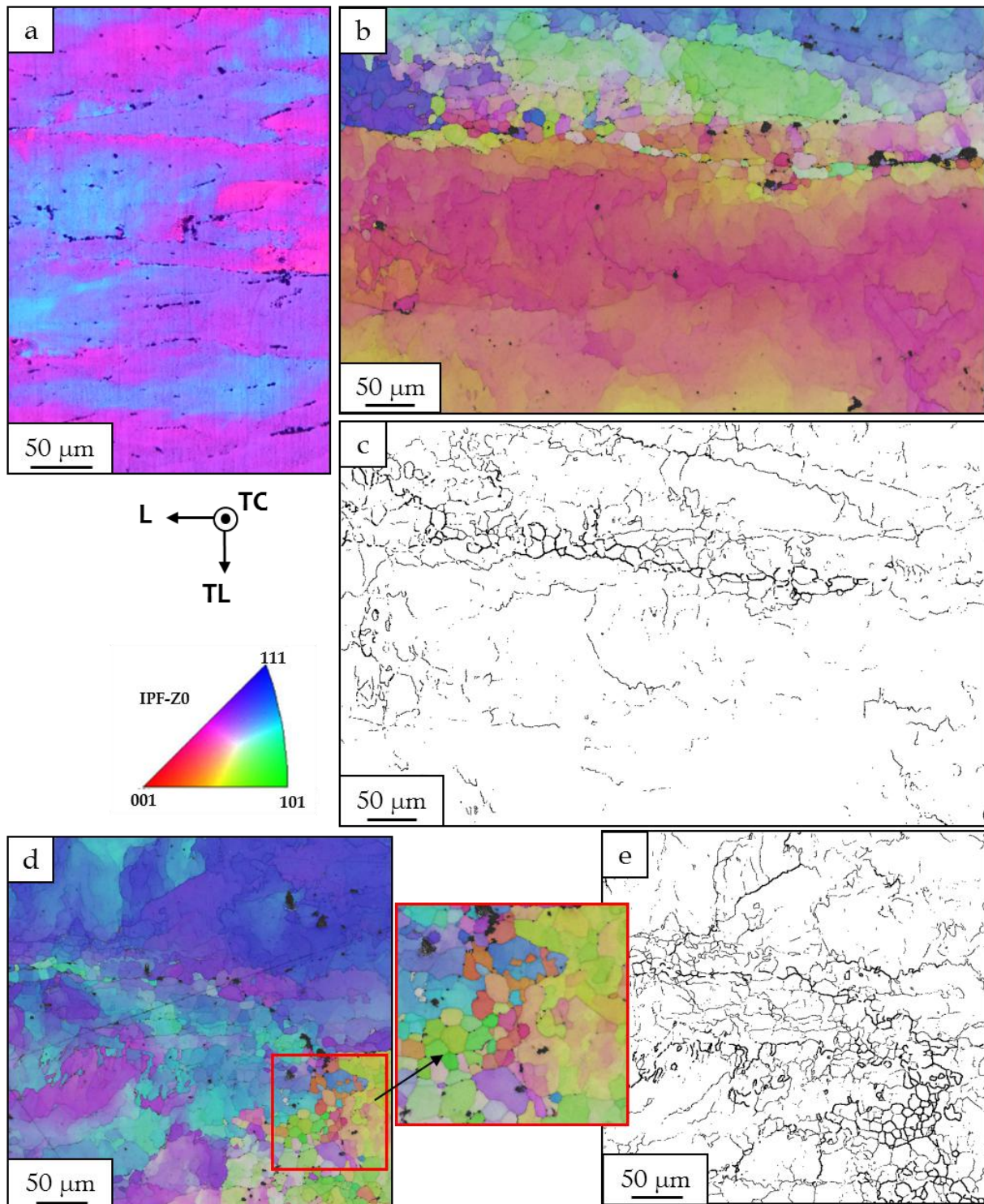


Figure III-8 : Hétérogénéités d'orientations cristallographiques mises en évidence sur l'alliage AW2050 étudié, ici à l'état T34 - a) Observation au MO en lumière polarisée après attaque au réactif de Flick ; b) et d) Cartographies IPF-ZO de deux zones ; c) et e) Identifications des joints de grains (désorientation $> 10^\circ$) et des sous-joints de grains (désorientation $< 10^\circ$) des zones précédentes.

A partir de ces mêmes échantillons, la texture cristallographique du matériau a été étudiée. Compte-tenu de la forme et de la taille des grains dans le plan (L-TL), la caractérisation de la texture a été effectuée dans le plan (L-TC) afin d'analyser le maximum de grains possible.

Les résultats présentés sur la Figure III-9 montrent une structure en bande indiquant un fort taux de corroyage lié aux étapes de laminage de la tôle.

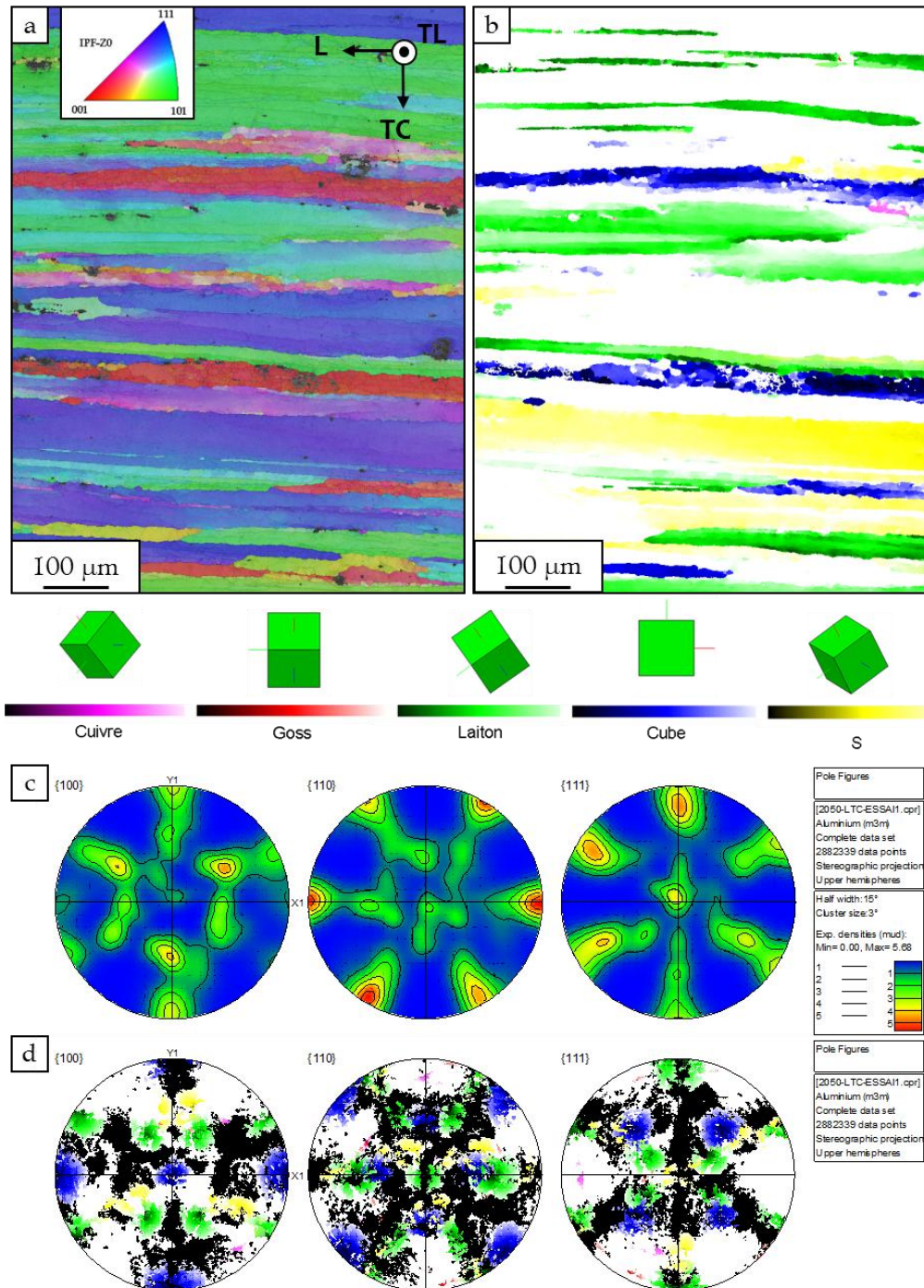


Figure III-9 : Texture cristallographique de la tôle étudiée de l'alliage AW2050 à l'état T34 - a) Cartographie EBSD en IPF-ZO du plan (L-TC) mettant en évidence une structure en bande ; b) Représentation des différentes composantes de texture correspondant à la Figure a) ; c) Figures de pôle ; d) Reconstruction de la figure de pôle à partir des composantes de texture.

Les composantes de texture particulières les plus représentées pour cet échantillon sont les composantes Laiton, Cube et S. Les composantes autres sont de l'ordre de 80 %. Ces résultats sont proches de ceux obtenus sur une autre tôle d'alliage 2050 [28].

III.1.3.e. Effet sur les propriétés mécaniques

Les alliages de type Al-Cu-Li-X laminés ont pour principale caractéristique une forte anisotropie de leurs propriétés mécaniques. Leur comportement mécanique diffère selon le plan et la direction de sollicitation. Cette anisotropie des propriétés mécaniques est principalement liée à la texture cristallographique mais aussi à l'état de précipitation du matériau [29], [30], [31]. En ce sens, les propriétés mesurées vont fortement dépendre de l'état métallurgique, T34 ou T34 revenu. Toutefois, en considérant l'un ou l'autre de ces deux états, et en analysant les résultats obtenus pour différents plans de prélèvement des éprouvettes et différentes directions de sollicitations, l'anisotropie des propriétés mécaniques liée à la texture cristallographique peut être mise en évidence. Sur ce sujet, la littérature est assez abondante. Jata *et al.* ont cherché à corréliser l'intensité de la composante laiton avec l'anisotropie des propriétés mécaniques de différents alliages de type Al-Li. Ils montrent qu'en diminuant l'intensité de la composante laiton par un traitement de recristallisation, il est possible d'atténuer l'anisotropie des propriétés mécaniques [32]. D'autre part, la précipitation de la phase T_1 est plus dense sur les plans $\{111\}$ de la matrice d'aluminium ; or, le nombre de plans $\{111\}$ dépend de la composante de texture. Ainsi selon la direction de sollicitation de la tôle et l'orientation des grains, le mouvement des dislocations sera plus ou moins favorisé [29]. Les deux facteurs jouant sur l'anisotropie du comportement mécanique sont donc intimement liés. L'état de précipitation, et en particulier la distribution hétérogène des précipités T_1 dans les différents plans de la matrice d'aluminium, aurait en effet tendance à amplifier l'anisotropie du comportement mécanique liée à la présence d'une forte texture avec pour conséquence une anisotropie de l'allongement à rupture liée à des modes de glissement différents [29], [31].

A ce propos, la Figure III-10 présente les variations de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture d'un alliage 8090 pour des éprouvettes sollicitées selon différentes directions.

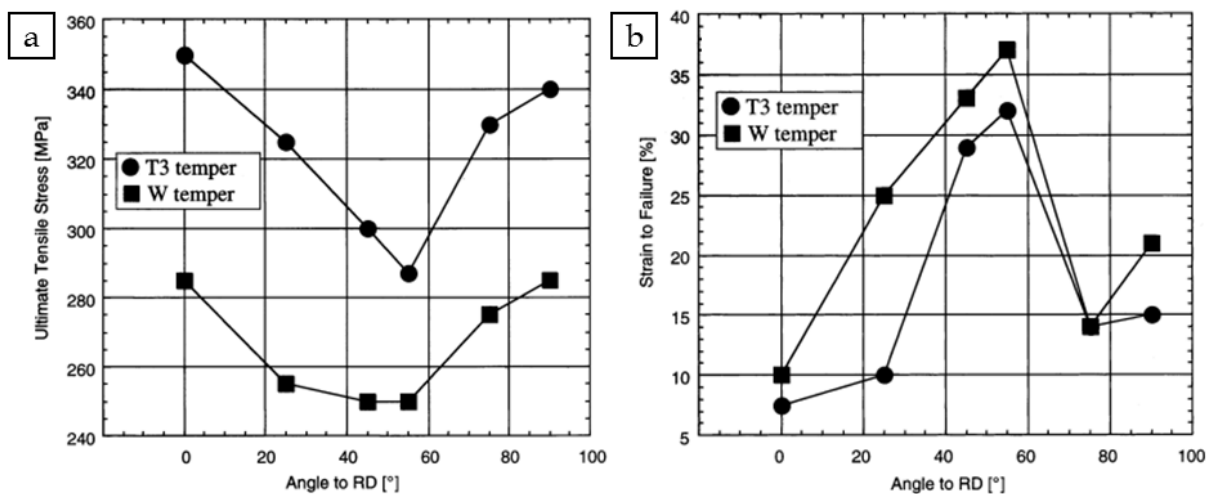


Figure III-10 : Variations des propriétés mécaniques selon l'orientation de la sollicitation mécanique par rapport à la direction de laminage (RD) pour l'alliage 8090 (Al-2,45Li-1,3Cu-0,95Mg-0,12Zr, teneur en % massique) aux états T3 et W (20 min à 530 °C) - a) UTS ; b) Déformation à la rupture [30].

Selon la direction de la sollicitation par rapport à la direction de laminage, les propriétés considérées varient fortement. Notons également que le traitement thermique de revenu n'a pas d'effet notable sur l'anisotropie des propriétés mécaniques du matériau.

Pour ce qui concerne le matériau de l'étude, des essais de traction effectués sur des éprouvettes prélevées dans les différents plans de la tôle et sollicitées selon plusieurs directions mettent en évidence un comportement mécanique anisotrope, en accord avec la littérature. Les résultats présentés au Tableau III-2 correspondent à l'état T34 revenu sollicité dans le plan (L-TL) selon les directions L et TL ainsi que dans le plan (L-TC) selon la direction TC.

Tableau III-2 : Propriétés mécaniques en traction de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu sollicité dans différents plans. Déformation mesurée par un extensomètre à bras.

Plan de l'éprouvette	Direction de sollicitation	ζ_{rupture} (MPa)	$\varepsilon_{\text{rupture}}$ (%)
(L-TL)	TL	498,0 ± 5,0	8,1 ± 0,1
(L-TL)	L	484,0 ± 20,0	10,2 ± 0,1
(L-TC)	TC	504,5 ± 6,5	6,0 ± 1,0

On peut relever une forte dispersion des valeurs de R_m mesurées lorsque le matériau est sollicité dans le plan (L-TL) selon la direction L. Cette forte dispersion est certainement liée à la forte hétérogénéité de taille de grains mise en évidence précédemment. Lorsque le matériau est sollicité selon la direction TL, la dispersion est moindre. Notons aussi que, dans ce dernier cas, la déformation à rupture est en moyenne 20 % inférieure à celle relevée lorsque l'éprouvette est sollicitée selon la direction L. Ces résultats illustrent le comportement mécanique anisotrope de la tôle de l'étude, en accord avec la littérature même si les différents travaux que l'on peut trouver sur ce sujet mettent en évidence une grande variabilité. On pourra citer par exemple les travaux de Romhanji *et al.* [30] qui montrent, à l'inverse de ces travaux de thèse, qu'une éprouvette sollicitée dans la direction TL a un allongement à rupture plus élevé que dans la direction L.

Il faut noter, par ailleurs, que la littérature montre aussi que la forme et la taille de grains peuvent avoir un fort impact sur l'anisotropie des propriétés mécaniques. En effet, lorsque le matériau est sollicité en traction, la propagation des dislocations est plus facile si la contrainte de cisaillement maximale dans le grain est appliquée parallèlement aux joints de grains les plus longs [33]. Ainsi, si le matériau est sollicité selon la direction TC, dans laquelle les joints de grains sont plutôt courts, la limite d'élasticité mesurée est plus faible par rapport aux valeurs mesurées si le matériau est sollicité selon les directions L ou TL. Dans le cas de l'alliage de l'étude, la dispersion des résultats des essais mécaniques ne permet pas une étude comparative de l'effet de la direction de sollicitation sur la limite d'élasticité. En revanche, il est nettement observé que la déformation à rupture est fortement influencée par la morphologie des grains. En effet, lorsque le matériau est sollicité dans le plan (L-TC) selon la

direction TC, la déformation à rupture est réduite en moyenne de 25 à 40 % par rapport aux autres conditions de sollicitation. Ce résultat, en accord avec la littérature, s'explique par la forte anisotropie morphologique de la tôle. De plus, la reproductibilité des résultats dans la direction TC est également en accord avec la taille de grains relativement homogène selon cette direction bien qu'il soit certain que les différents paramètres cités précédemment, notamment la densité de précipités T_1 selon le plan sollicité, sont à prendre en compte. Enfin, dans l'hypothèse de l'existence d'un gradient de texture cristallographique dans l'épaisseur de la tôle laminée, on pourrait s'attendre à un gradient des propriétés mécaniques dans l'épaisseur de la tôle. Pour estimer la validité de cette hypothèse, des mesures de dureté dans l'épaisseur de la tôle ont donc été effectuées. Pour s'affranchir d'un potentiel effet du traitement de durcissement structural, comme par exemple une distribution des précipités durcissants hétérogène dans l'épaisseur de la tôle, ces essais ont été réalisés pour les états T34 et T34 revenu. Les résultats présentés sur la Figure III-11 montrent que la dureté Vickers sous une charge de 1 et 5 kg est relativement constante dans l'épaisseur de la tôle pour les deux états métallurgiques. La tôle de l'étude ne semble donc pas présenter d'hétérogénéités des propriétés mécaniques dans l'épaisseur de la tôle. Cependant, par précaution, les échantillons seront prélevés à au moins un centimètre de la surface de la tôle.

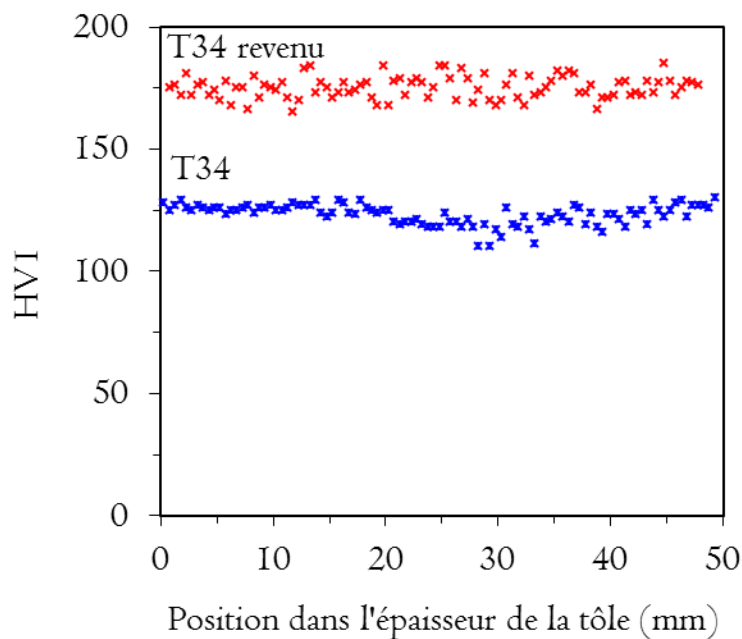


Figure III-11 : Evolution de la dureté Vickers de l'alliage pour les états T34 et T34 revenu dans l'épaisseur de la tôle (plan (L-TC)).

III.2. Traitement thermique de durcissement structural (Etapas 5 à 10)

Cette seconde partie du procédé d'élaboration du matériau comprend quatre phases : la mise en solution, la trempe, le détensionnement et la maturation/revenu, le tout constituant le traitement thermique de durcissement structural. L'accent est porté sur l'effet des traitements thermiques de maturation et de revenu puisque, comme nous l'avons expliqué précédemment,

dans le cadre de cette étude, l'alliage est étudié pour deux états de précipitation différents, l'un correspondant à une maturation (T34) et l'autre à un revenu (T34 revenu). Le principe général de ces traitements est rappelé ici.

III.2.1. Etapes 5 et 6 : Mise en solution et trempe

L'alliage est tout d'abord chauffé à une température supérieure à la température de solvus pendant une durée suffisamment longue pour permettre la mise en solution solide des éléments d'addition et la création de lacunes favorables aux processus de diffusion et donc à une homogénéisation des éléments d'addition. L'alliage est ensuite refroidi suffisamment rapidement pour empêcher la décomposition de la solution solide avec formation de précipités d'équilibre grossiers. Cette opération de trempe permet en outre de piéger les nombreuses lacunes stables à haute température. Immédiatement après la trempe, une solution solide sursaturée en solutés et en lacunes est obtenue.

III.2.2. Etape 7 : Détensionnement

Le détensionnement est une opération consistant à appliquer à la tôle une contrainte de traction dans le sens de laminage de manière à la déformer, de l'ordre de quelques pourcents. L'objectif est d'obtenir une tôle parfaitement plane et de relaxer les contraintes résiduelles générées au sein du matériau lors de l'opération de trempe. De plus, cette étape conditionne la microstructure obtenue lors du durcissement structural en favorisant la précipitation des phases germant préférentiellement sur les dislocations. Il sera vu au Paragraphe III.2.3a que, dans le cas de la tôle de l'étude, cette étape joue un rôle non négligeable sur la précipitation de la phase T_1 .

III.2.3. Etapes 8 et 9 : Maturation et revenu

Industriellement, l'étape de détensionnement est suivie d'un vieillissement naturel à température ambiante appelée maturation, l'état résultant étant appelé T34, puis d'un vieillissement artificiel appelé revenu (noté T34 revenu). Ces étapes de maturation et de revenu sont fondamentales pour le durcissement structural de l'alliage. Bien entendu, à partir d'ici, les résultats qui seront donnés seront très différents selon que l'on considère l'état T34 ou l'état T34 revenu.

III.2.3.a. Effet sur la précipitation

De manière générale, au cours de la phase de maturation, schématisée sur la Figure III-12a, l'alliage durcit progressivement car la solution solide se décompose pour donner naissance à la formation de petits amas d'atomes de cuivre et de lithium appelés zones de Guinier-Preston (zones GP). Ces amas d'atomes sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichis en atomes de soluté.

Dans le cas des alliages Al-Cu-Li-X et, en particulier dans le cas de l'alliage AW2050, il est possible d'observer déjà à ce stade du vieillissement une précipitation autre que les zones GP.

L'état T34 n'étant pas l'état métallurgique d'utilisation de l'alliage, peu d'auteurs se sont attachés à étudier sa microstructure. Cependant, Bousquet a pu observer la phase métastable intragranulaire δ' (Al_3Li) tandis que Proton note l'existence de quelques joints de grains décorés de la phase T_1 (Al_2CuLi) ainsi que la présence de rares précipités T_1 dans la matrice [11], [27].

Dans l'alliage AW2050 de l'étude, aucune précipitation n'a été observée à l'état T34 (Figure III-12b). Pour ce qui concerne la phase δ' , cette observation paraît logique et irait dans le sens des travaux de Kumar *et al.* qui montrent que la phase δ' précipite pour des teneurs en lithium plutôt élevées ($> 1,3$ % massique) [13], alors que l'alliage étudié ici n'en contient que 0,86 %. Ce sont ces considérations-là qui pourraient également expliquer les résultats de Bousquet. Effectivement, même si la composition exacte de l'alliage 2050 de l'étude de Bousquet n'est pas donnée, on pourrait envisager que sa teneur en lithium soit plus élevée que celle de l'alliage de la présente étude ce qui expliquerait la présence de la phase δ' .

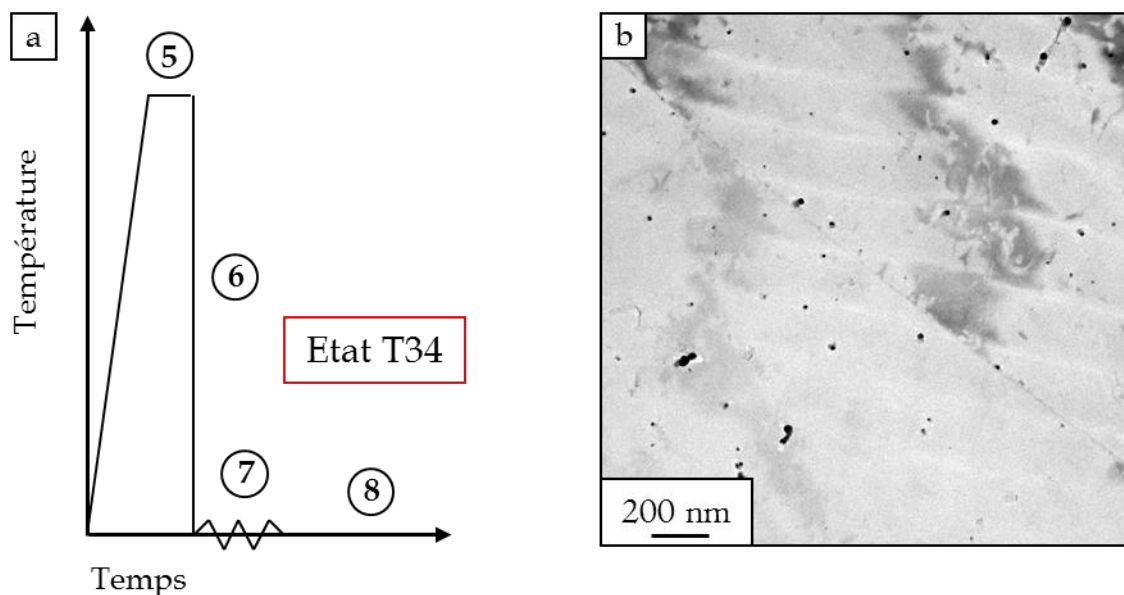


Figure III-12 : a) Schématisation du traitement thermomécanique menant à l'état T34 ; b) Micrographie MET d'un joint de grains de l'alliage AW2050 de l'étude à l'état T34 exempt de précipitation. On rappelle ici : (5) mise en solution, (6) trempe, (7) détensionnement et (8) maturation.

Concernant l'absence de précipités T_1 aux joints de grains de l'alliage de l'étude à l'état T34 contrairement aux observations de Proton, plusieurs hypothèses peuvent être avancées en se basant sur les travaux de la littérature. La première est relative au taux de déformation de la tôle. En effet, il est montré qu'une déformation plastique effectuée avant le traitement de revenu des alliages de type Al-Cu-Li-X améliore la résistance mécanique et la ductilité du matériau après revenu par rapport à un matériau non déformé par l'introduction de dislocations, sites préférentiels de germination de la phase T_1 [21]. Gable *et al.* ont ainsi étudié l'influence du taux de déformation « pré-revenu » pour un alliage AF/C 458 de type Al-Cu-Li-X revenu pendant 24 heures à 150 °C sur la précipitation de la phase T_1 [18]. Ils montrent que, lorsque le taux de déformation augmente de 0 à 8 %, la densité et la fraction

volumique de la phase T_1 sont respectivement multipliées par 10 et 5. Cassada *et al.* montrent également que la fraction volumique de phases T_1 dans la matrice augmente avec le taux de déformation plastique pour un alliage 2090 revenu à 190 °C [17]. De plus Crooks *et al.* ont montré pour un alliage Al-3Li-2Cu-0,2Zr (% massique) non déformé qu'après un revenu de 10 heures à 193 °C, la précipitation était uniquement intergranulaire et de type T_2 , précipitation de type Al_6CuLi_3 [34]. Ainsi, ces études montrent bien l'influence de la pré-déformation sur la précipitation des phases durcissantes (intragranulaires) aux états revenus : en absence de pré-déformation, la cinétique de précipitation de la phase T_1 est plus lente, la taille des précipités est plus faible et la précipitation peut s'avérer uniquement intergranulaire. Notons toutefois que le travail de Decreus *et al.* semble indiquer que la prédéformation antérieure au revenu n'a au contraire pas d'influence sur la précipitation intergranulaire [35]. Quoi qu'il en soit, on remarquera aisément que l'effet de la pré-déformation sur l'état de précipitation à l'état T34 (maturé et non revenu) n'est pas abordé dans ces études qui ne concernent que des états revenus et traitent essentiellement de la précipitation intragranulaire. On pourrait, pour aborder la question de la précipitation intergranulaire, citer Moran *et al.* qui montrent que l'étape de détensionnement introduit des dislocations au niveau des sous-joints de grains de l'alliage [36] mais il n'en reste pas moins que la littérature est quand même peu abondante pour ce qui concerne l'influence du taux de déformation sur la précipitation dans ce type d'alliage après maturation et non pas après revenu, et en particulier sur la précipitation intergranulaire. Il est donc difficile de se positionner quant à l'effet de la déformation sur l'état de précipitation à l'état T34. Malgré tout, comme dit précédemment, des hypothèses peuvent être proposées. Dans l'étude actuelle, compte-tenu de la forte épaisseur de la tôle (50 mm) par comparaison avec la tôle de 20 mm de l'étude de Proton [27], il est fortement possible que le taux de déformation admis par le matériau soit moins important. Par conséquent, le taux de dislocations dans le matériau, et donc le nombre de sites potentiels de germination de la phase T_1 , serait plus faible. Il est donc très probable que la précipitation ait été retardée ce qui expliquerait qu'aucune précipitation de phase T_1 intragranulaire n'ait été observée alors que Proton avait observé une rare précipitation intragranulaire pour l'état obtenu après maturation. Ainsi, pour ce qui concerne la précipitation intragranulaire, les résultats semblent logiques. Par ailleurs, de manière assez classique, la précipitation aux joints de grains est favorisée par rapport à la précipitation homogène et l'on observe très souvent des précipités intergranulaires alors qu'aucune précipitation intragranulaire n'est mise en évidence. On s'attend donc à observer des précipités T_1 aux joints de grains même avant le revenu, ce qui est le cas pour la tôle de Proton, mais pas pour celle de l'étude. On peut alors imaginer que la déformation, et en particulier la densité de dislocations qui pourraient s'accumuler sur les joints de grains, influence aussi la précipitation aux joints de grains expliquant l'absence de T_1 aux joints de grains de la tôle étudiée ici alors que Proton avait observé de nombreux précipités T_1 intergranulaires dans la tôle qu'il avait étudiée à l'état T34.

Un autre paramètre qui pourrait être pris en compte est la vitesse de trempe. En effet, la forte épaisseur de la tôle de l'étude (50 mm) induit probablement une vitesse de trempe moins importante que pour la tôle de 20 mm d'épaisseur étudiée par Proton. Le refroidissement aurait pu ne pas être homogène et conduire à une précipitation grossière notamment le long des joints de grains. Decreus montre en effet que, pour des vitesses de trempe très lentes, la proportion de rupture intergranulaire est bien supérieure à celle observée pour des vitesses de trempe classiques [35]. Les fractographies de l'étude de Decreus montrent que pour les vitesses de trempe les plus lentes, le faciès présente un mélange de rupture intergranulaire et ductile transgranulaire. La rupture intergranulaire semble être causée par le développement de cavités autour de précipités grossiers situés aux joints de grains. La nature de ces précipités n'est pas spécifiée mais on peut raisonnablement penser qu'il s'agit de la phase T_1 compte-tenu de la séquence de précipitation de l'alliage. Or, comme dit précédemment, les observations MET de la tôle de l'étude ne mettent pas en évidence la présence de tels précipités aux joints de grains si ce ne sont les rares précipités intermétalliques grossiers et les dispersoïdes présentés au Paragraphe III.1.2. La prise en compte de cet autre paramètre, la vitesse de trempe, n'aide donc pas à la compréhension des résultats observés. L'hypothèse d'un taux de déformation faible semble donc la plus pertinente pour expliquer l'absence de précipitation de type T_1 aux joints de grains de l'alliage étudié.

Après la maturation, un vieillissement artificiel, dit revenu, est souvent réalisé. De manière générale, le traitement de revenu permet de poursuivre la séquence de précipitation initiée pendant la phase de maturation par la dissolution des zones GP formées lors de cette première phase et la précipitation de fines particules durcissantes, comme cela a déjà été évoqué précédemment. Les effets du revenu sur la microstructure de l'alliage dépendent de la température et de la durée de ce traitement. La Figure III-13 montre l'évolution de la dureté au cours d'un revenu à 155 °C pour un alliage 2050.

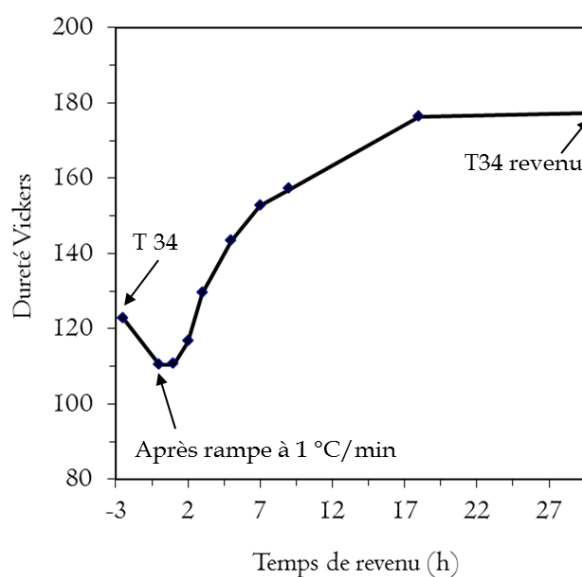


Figure III-13 : Evolution de la dureté de l'alliage 2050 en fonction du temps de revenu à 155 °C d'après les travaux de Proton *et al.* [37].

Ces mesures de micro-dureté sont tirées des travaux de Proton *et al.* et traduisent l'évolution de l'état de précipitation dans le matériau en fonction du temps de revenu [37]. Lors des premiers stades du traitement, la dissolution des zones GP entraîne une chute de dureté. Pour des durées de revenu plus longues, la dureté de l'alliage augmente, en relation avec la formation de nombreux précipités T_1 intragranulaires (et intergranulaires aussi d'ailleurs), et passe ensuite par un maximum appelé pic de dureté. Dans le cadre du travail présenté ici, le pic de dureté définit l'état T34 revenu de l'alliage qui correspond au second état métallurgique étudié. Il est obtenu par un revenu à 155 °C d'une durée de 30 heures qui a été effectué au laboratoire sous air dans un four Carbolite avec une montée en température relativement lente de 1 °C/min. A la fin du palier à 155 °C, l'alliage a été trempé dans une eau à température ambiante afin de figer la microstructure de précipitation résultante (Figure III-14a).

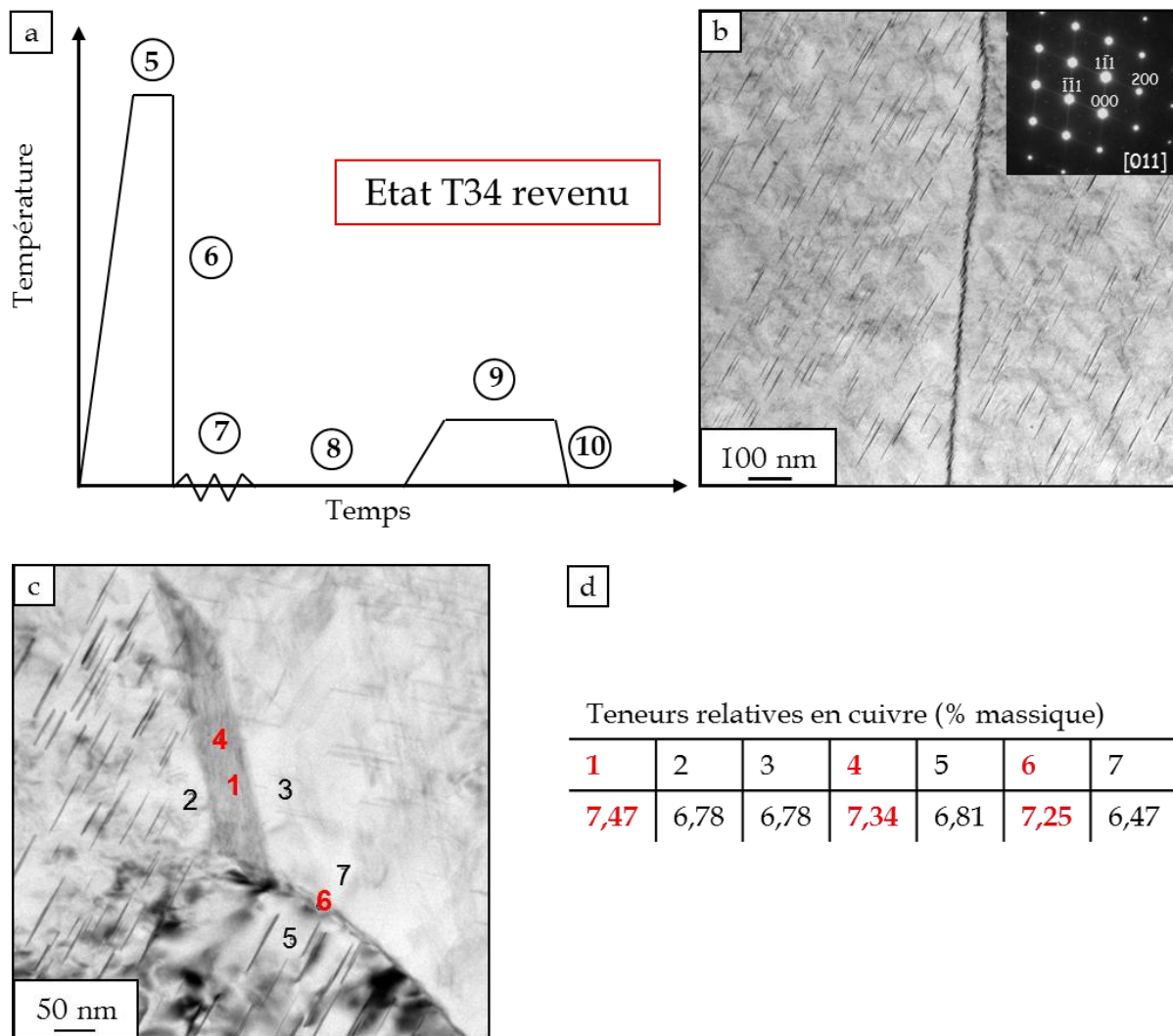


Figure III-14 : a) Schématisation du traitement thermomécanique menant à l'état T34 revenu ; b) Micrographie MET de la précipitation dans l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu, alliage de l'étude ; c) Zoom sur un joint de grains ; d) Quantification de la teneur en Cu dans le joint de grains et dans la matrice adjacente par analyse EDX.

Ainsi, dans l'alliage AW2050 de l'étude à l'état T34 revenu, des précipités sous forme de plaquettes ont été observés dans la matrice et aux joints/sous-joints de grains de l'alliage (Figure III-14b) Ils pourraient être identifiés comme des précipités T_1 , en accord avec les travaux que nous avons déjà cités précédemment lors de la discussion portant sur la précipitation observée dans l'alliage à l'état T34, notamment ceux de Proton. En outre, un enrichissement en cuivre par rapport à la matrice (Figure III-14c et Figure III-14d) est mesuré aux joints de grains de l'alliage par analyse EDX (on notera que cela ne se traduit pas par la présence d'une PFZ, Precipitate Free Zone). Or, la phase T_1 est composée à 52,8 % en cuivre et à 5,4 % en lithium (teneur en % massique) [38]. Toutefois, il existe de nombreuses autres phases pouvant précipiter dans les alliages Al-Cu-Li-X (Tableau I-2) ; aussi, avant de conclure définitivement sur la nature de ces précipités, il semble quand même pertinent de se poser quelques questions. Par exemple, sachant qu'il a été montré dans la littérature que les précipités Ω (Al_2Cu) et T_1 précipitent tous deux dans les plans $\{111\}$ de l'aluminium sous forme de plaquettes de quelques couches atomiques d'épaisseur, leur différenciation est difficile en MET. Il est donc difficile d'identifier les précipités sur la base des seules observations MET. Pour y arriver, nous avons cherché à déterminer les transformations susceptibles d'avoir lieu lors du revenu. Nous nous sommes donc référés aux diagrammes Transformation-Temps-Température (TTT) d'un alliage de composition chimique proche de celui de l'étude (Figure III-15). Ces diagrammes proposés par Chen *et al.* indiquent, pour un alliage 2195 (Al-4Cu-1Li-0,3Ag-0,3Mg-0,1Zr, teneur en % massique), les phases en présence selon la température et la durée du traitement thermique [39].

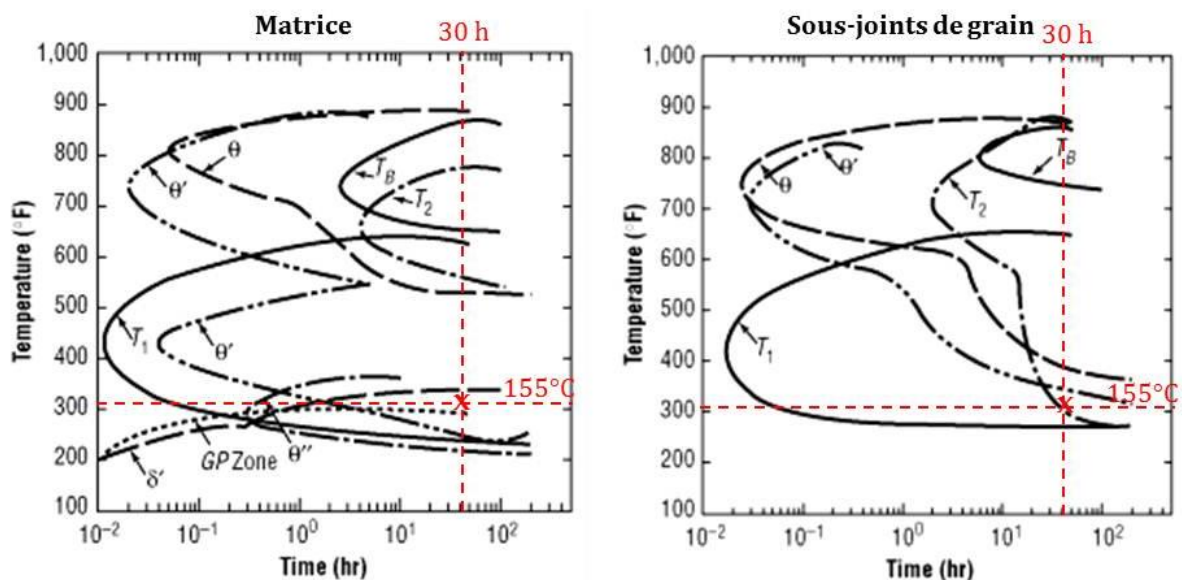


Figure III-15 : Diagrammes Transformation-Temps-Température d'un alliage 2195 dans la matrice et aux sous-joints de grains de l'alliage [39].

D'après ces deux diagrammes, après un revenu de 30 heures à 155 °C, les phases T_1 sont bien présentes. En revanche, il n'est pas fait état de la phase Ω . Ainsi, pour l'alliage de l'étude, même si d'après sa composition, la phase Ω serait susceptible de précipiter, sa présence semble peu probable : en effet, la présence de lithium est plutôt favorable à la précipitation de

la phase T_1 et le rapport Cu/Mg n'est que légèrement supérieur à 10 alors qu'un rapport franchement supérieur à 10 est nécessaire pour observer la phase Ω . Par ailleurs, aucune donnée de la littérature n'a pu confirmer la présence de cette phase dans des alliages de composition proche de celle du matériau de l'étude même si, une fois de plus, cette phase est considérée comme pouvant être présente.

La confusion est aussi possible avec les phases T_B et T_2 . Toutefois, il est admis que la présence des phases T_B et T_2 dans la matrice et aux sous-joints de grains est difficilement envisageable compte-tenu des températures élevées nécessaires à leur précipitation [39]. En outre, les diagrammes TTT indiquent que la nucléation des précipités T_1 est assez rapide (40 min à 155 °C) et que leur croissance est plus aisée aux sous-joints de grains qu'à l'intérieur de la matrice. Or, les observations MET réalisées dans cette étude mettent en évidence la présence de précipités à la fois le long des joints/sous-joints de grains et dans la matrice ce qui semble corroborer le fait que ces particules sont de type T_1 . Enfin, les analyses par diffraction électronique effectuées sur ces précipités mettent en évidence un schéma de diffraction caractéristique de la phase T_1 (Figure III-16). On considèrera donc qu'il ne fait plus de doute sur la nature de la précipitation durcissante dans l'alliage de l'étude.

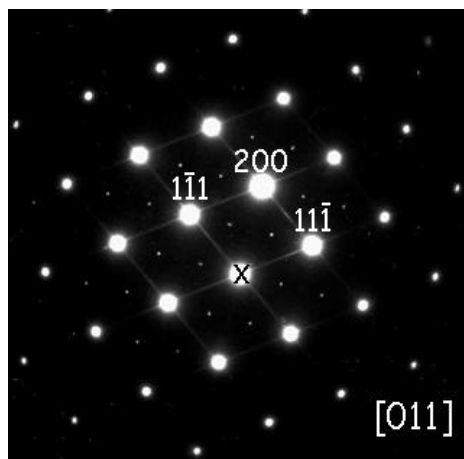


Figure III-16 : Diagramme de diffraction en axe de zone [011] de l'aluminium CFC de paramètre de maille $a = 4,0488 \text{ \AA}$ (spots intenses). Les traînées de diffusion et les spots, de faible intensité, correspondent aux différents variants des précipités T_1 .

Comme évoqué précédemment, la germination de la phase T_1 est assistée par la présence de dislocations dans la matrice [18]. Le mécanisme de germination, proposé par Cassada *et al.*, consiste dans un premier temps en la dissociation d'une dislocation parfaite de la matrice en deux dislocations partielles de Shockley [17] (Figure III-17). Cette dissociation crée une faute d'empilement dont la propagation transforme les plans $\{111\}$ de la structure c.f.c. en structure hexagonale. Le super-cran créé par glissement des dislocations forme une plaquette hexagonale d'aluminium de quatre couches atomiques (0001), pouvant ensuite évoluer chimiquement en germe de plaquette T_1 . Les deux dislocations partielles se retrouvent à l'interface de croissance entre les bords de la plaquette et la matrice. Puis ce germe croît dans les plans $\{111\}$ par diffusion des atomes de cuivre et de lithium [40]. Sur la base de ces

explications, le laminage subi par le matériau de l'étude est favorable à la présence de cette phase, en particulier dans la matrice de l'alliage à l'état revenu. Pour ce qui concerne la présence de T_1 aux joints de grains de l'alliage à l'état revenu toujours, ce résultat est tout à fait conforme à ce que l'on sait des phénomènes de précipitation, la précipitation sur les joints de grains étant généralement très favorable. Cela est d'ailleurs en accord avec les résultats de Chen [39]. En revanche, la littérature ne donne pas d'information particulière sur le mécanisme de germination des précipités T_1 aux joints de grains de l'alliage.

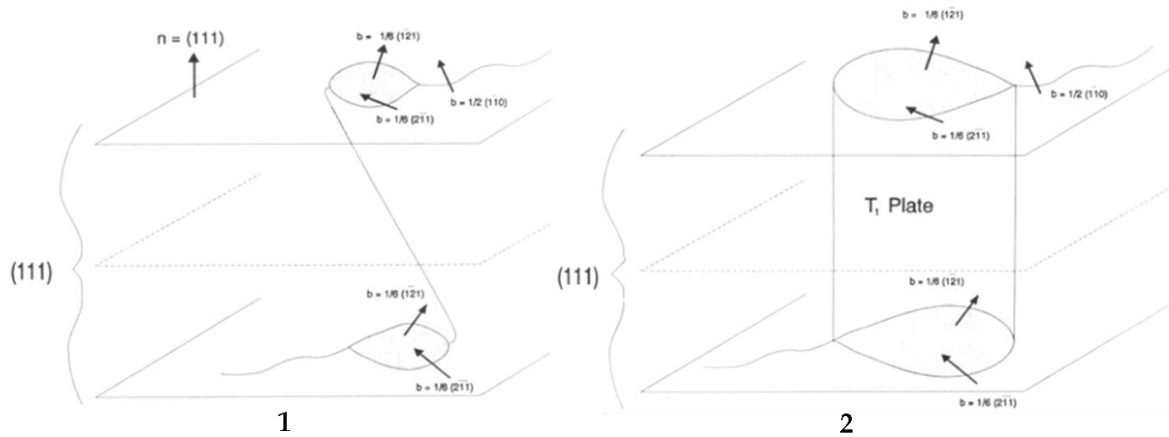


Figure III-17 : Représentation schématique du mécanisme de germination de la phase T_1 sur les crans des dislocations [17].

A ce propos, même si nous avons admis précédemment, que le faible taux de déformation de la tôle de l'étude pouvait expliquer l'absence de précipités T_1 aux joints de grains de l'alliage à l'état T34, des interrogations subsistent. Aussi, pour tenter de confirmer ce résultat, des analyses par DSC ont été effectuées. Tous les échantillons sont chauffés à partir de l'ambiante jusqu'à une température de 450 °C à une vitesse de 50 °C/min. Les résultats de cette analyse, représentés sur la Figure III-18, mettent en évidence, pour un échantillon à l'état T34, un pic endothermique autour de 270 °C correspondant, d'après la littérature, à la précipitation de la phase T_1 [41]. Des états de revenu intermédiaires entre l'état T34 et l'état T34 revenu ont également été analysés. On montre que l'aire sous le pic à la température de 270 °C diminue lorsque le temps de revenu de l'échantillon augmente. Pour les échantillons T34 + 9 h, T34 + 12 h et T34 + 30 h (T34 revenu), le pic de précipitation de la phase T_1 n'apparaît plus. Ces résultats sont en accord avec la littérature et sont directement corrélés à la quantité de précipités T_1 présents dans l'alliage [41]. Sachant cela, il est possible d'imaginer qu'entre deux échantillons présentant une différence de densité de précipités T_1 même très faible, il soit possible d'observer une variation de l'aire sous le pic de précipitation caractéristique. A l'aide de cette méthode, nous avons donc comparé les résultats d'analyses par DSC réalisées pour des échantillons à l'état T34 issus de notre étude à ceux de l'étude de Proton, qui présentaient déjà à l'état T34 une précipitation de type T_1 aux joints de grains (et même une rare précipitation intragranulaire). Les résultats de ces analyses montrent que l'aire des pics est relativement comparable entre les échantillons des deux études : $12,0 \pm 0,6$ J/g dans le cas

des échantillons de cette étude et $12,9 \pm 0,3$ J/g dans le cas de l'étude de Proton sachant que l'incertitude sur la mesure peut atteindre ± 1 J/g. Or, si l'on considère que les observations au MET font foi, même si le volume analysé est faible, l'alliage AW2050 à l'état T34 de notre étude ne présente aucun précipité T_1 , ni intergranulaire ni intragranulaire et les résultats de l'analyse DSC s'expliquent alors en considérant que la différence de précipitation entre l'échantillon de cette étude ne présentant pas de précipités T_1 et l'échantillon de l'étude de Proton n'est pas suffisamment importante pour induire une différence en terme de puissance calorifique.

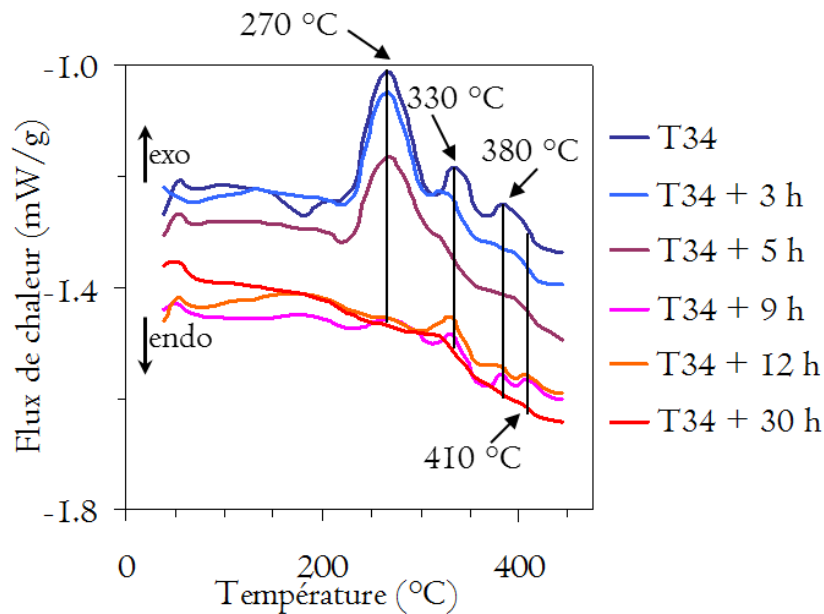


Figure III-18 : Analyse DSC de l'alliage AW2050 pour différents temps de revenu à 155 °C.

Pour terminer, il faut préciser que, dans le cadre de cette étude, la caractérisation de l'évolution de la précipitation durcissante au cours du maintien de l'alliage à 155 °C n'a pas été réalisée même si, comme cela apparaît précédemment avec les analyses DSC et dans la suite de ce manuscrit (Partie II), en plus d'échantillons à l'état T34 et T34 revenu, des échantillons revenus à 155 °C, pour des durées inférieures à 30 heures ont également été testés. Aussi, pour aider à la compréhension des résultats qui seront présentés dans la Partie II de ce manuscrit, il a paru intéressant d'évoquer ici deux travaux sur ce sujet, celui de Decreus *et al.* [41] et celui de Proton *et al.* [27], [37]. Les premiers ont réalisé des analyses au SAXS (Small Angles X Ray) pour étudier l'évolution de la fraction volumique des précipités T_1 présents au cours du traitement de revenu d'un alliage 2198 en étudiant l'évolution de l'intensité intégrée Q_0 . La Figure III-19, issue de leurs travaux, montre que lors de la montée en température de l'alliage, la fraction volumique de précipités chute. Cela est en adéquation avec la chute de la dureté mise en évidence sur la Figure III-13 et qui correspond à la dissolution des amas d'atomes formés lors de la phase de maturation. La fraction volumique de précipités T_1 augmente à partir du début de la phase de maintien à 155 °C et ce jusqu'à la fin du palier d'environ 14 heures. Les seconds auteurs se sont attachés à quantifier par

analyse d'images MET la densité et la taille des précipités T_1 présents aux joints de grains et dans la matrice de l'alliage 2050. La Figure III-20 synthétise les résultats de cette étude et montre que la densité et la taille des précipités T_1 augmentent avec le temps de revenu.

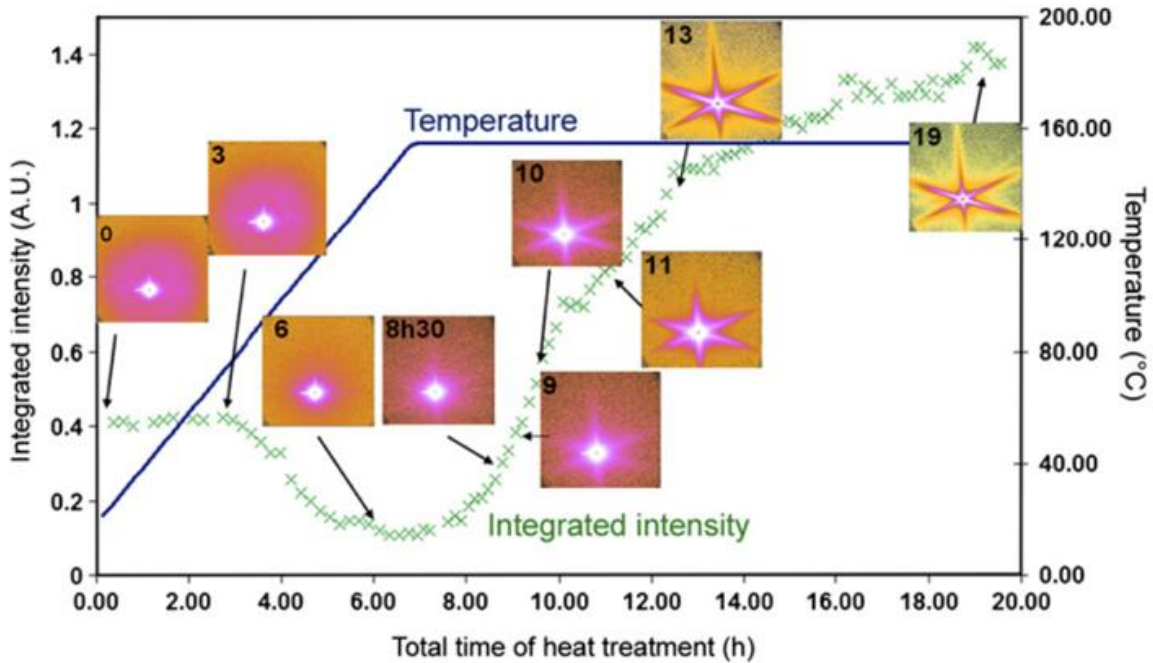


Figure III-19 : Résultats d'une analyse au SAXS réalisée sur un alliage 2198 - Evolution de l'intensité intégrée Q_0 , pouvant être reliée à la fraction volumique de précipités T_1 présents dans la matrice, et de la température en fonction de la durée de traitement thermique [41].

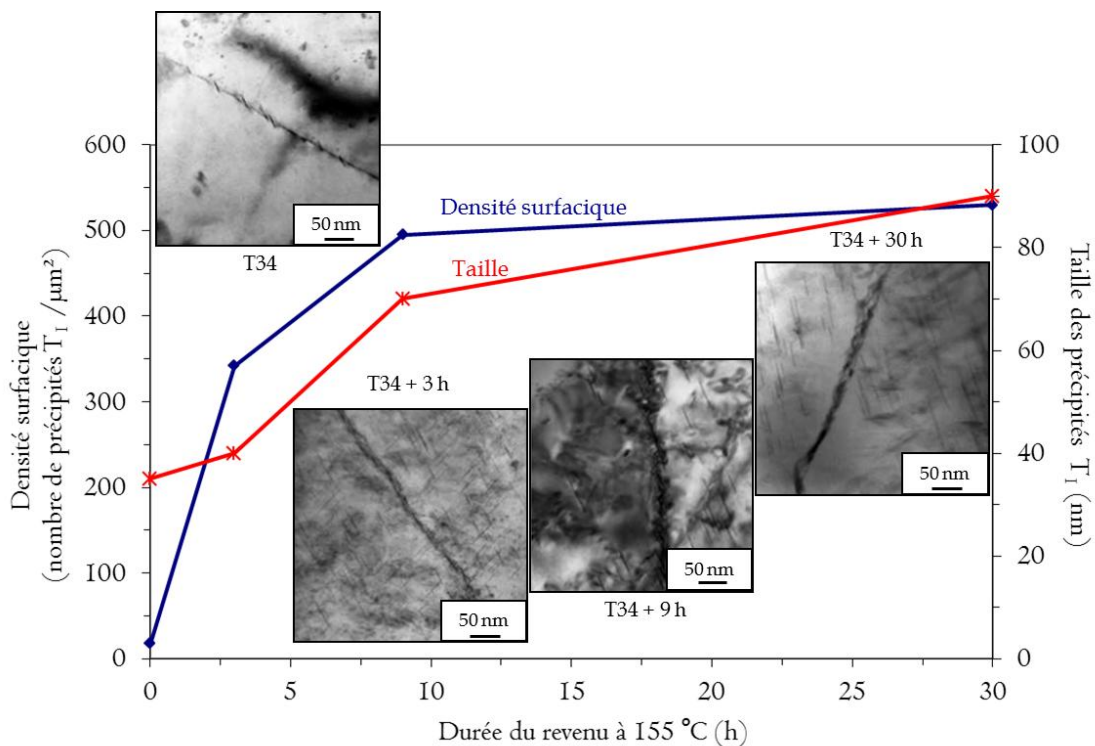


Figure III-20 : Evolution de la taille et de la densité surfacique de précipités T_1 dans l'alliage 2050 en fonction de la durée du revenu (d'après les résultats des travaux de Proton *et al.* [27], [37]).

III.2.3.b. Effet sur les propriétés mécaniques

Comme vu précédemment, lors du revenu, la dureté du matériau augmente du fait de la formation de précipités durcissants. Pour compléter cette première analyse des propriétés mécaniques de l'alliage de l'étude, des essais de traction ont été réalisés dans le plan (TL-TC) de la tôle selon la direction TL pour les états métallurgiques T34 et T34 revenu. Les résultats (Figure III-21) mettent en évidence des caractéristiques mécaniques différentes selon l'état de précipitation dans le matériau. L'augmentation de la dureté de l'alliage avec le revenu est corrélée à une augmentation de la résistance maximale. Ainsi à l'état T34 revenu, R_m est de l'ordre de 595 MPa contre 480 MPa à l'état T34. La formation des précipités durcissants entraîne également une baisse de la ductilité du matériau, l'allongement à rupture mesuré pour l'état T34 revenu étant divisé par deux par comparaison avec l'état T34. L'évolution des propriétés mécaniques est en accord avec les données de la littérature [28], [37], [42], [43].

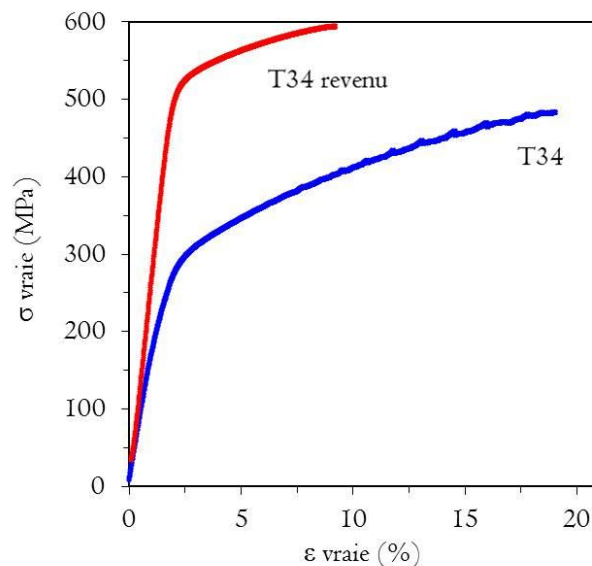


Figure III-21 : Courbes de traction de l'alliage AW2050 de l'étude pour les états T34 et T34 revenu. Les éprouvettes de traction sont sollicitées dans la direction TL.

Par ailleurs, l'observation des faciès de rupture d'éprouvettes à l'issue des essais de traction met en évidence un fort effet de la microstructure du matériau avec un phénomène de délaminage dans le plan (L-TC) de la tôle à l'état T34 (Figure III-22a et Figure III-22b) comme à l'état T34 revenu. Ce phénomène, lié à des incompatibilités de déformation grain à grain, génère par endroit une rupture intergranulaire. Il met clairement en évidence l'anisotropie cristallographique et/ou morphologique du matériau héritée de l'étape de laminage. La Figure III-22c complète ces observations en révélant différentes orientations de cupules selon le grain observé. On mentionnera que les faciès de rupture sont de type ductile avec des cupules germant préférentiellement sur des précipités intermétalliques de type Al-Cu-Mn. La présence de ces précipités a été observée en fond de ces cupules.

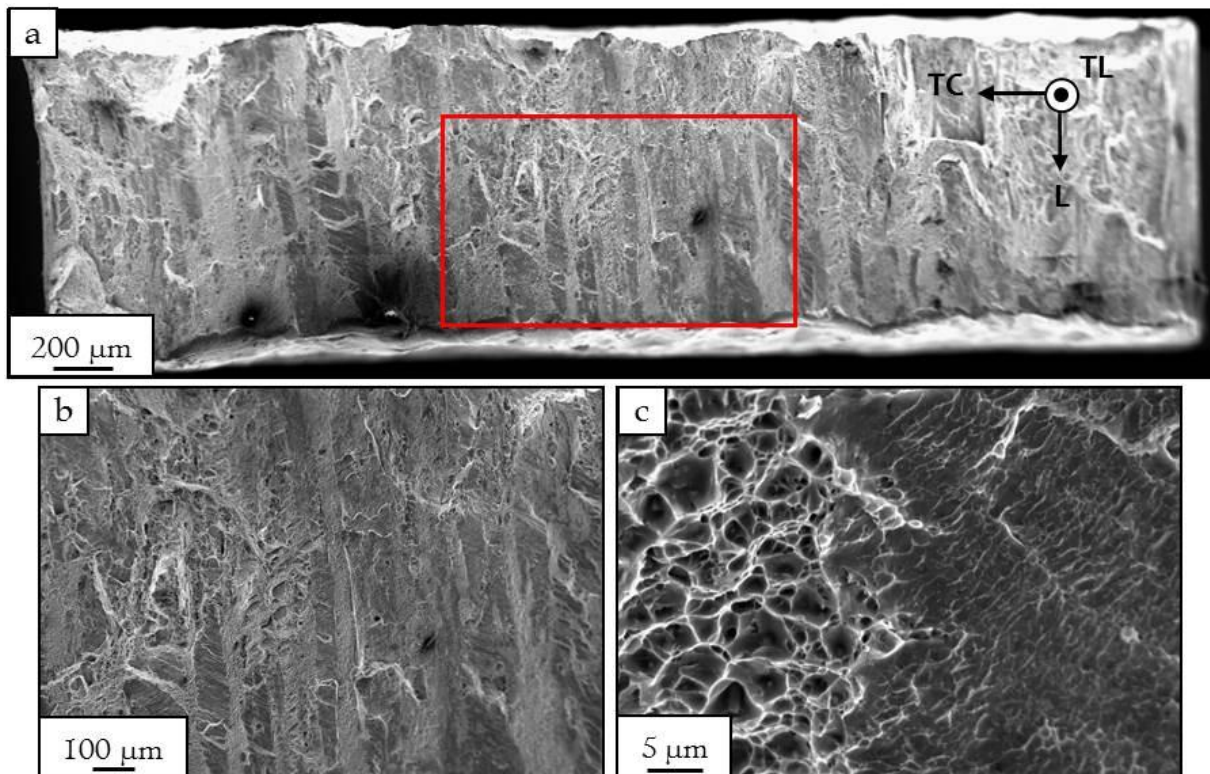


Figure III-22 : Faciès de rupture observé en MEB de l'alliage AW2050 à l'état T34 - a) Vue globale du faciès mettant en évidence un phénomène de délaminage ; b) Zoom correspondant à l'encadré rouge ; c) Interface entre deux grains désorientés l'un par rapport à l'autre, mise en évidence de la présence de cupules.

Synthèse

Les points importants à retenir, à l'issue de ce travail de caractérisation du matériau, sont rappelés ci-dessous. Ils sont considérés en prenant en compte, de manière très rapide, et en se référant à quelques travaux de la littérature, la problématique de la tenue à la corrosion de l'alliage, qui constitue le point central de ce travail de thèse, de façon à apporter quelques éléments sur la façon dont sera menée cette étude dans les chapitres qui suivent.

Contrairement aux observations de la littérature et plus généralement aux propriétés des tôles laminées, aucune hétérogénéité dans l'épaisseur de la tôle n'a été observée : ni phénomène de macroségrégation d'éléments d'addition ni variation de la taille des grains, ni encore d'évolution de la dureté.

En revanche, la caractérisation approfondie de la microstructure de l'alliage de l'étude a permis de mettre en évidence des hétérogénéités microstructurales très importantes dans toute la tôle. Ces hétérogénéités sont présentes à différentes échelles : elles sont détaillées dans les points qui suivent.

De nombreux précipités intermétalliques grossiers, considérés classiquement comme indésirables et localisés principalement au sein de la matrice, ont été observés. Leur présence est susceptible de générer des couplages galvaniques avec la matrice ce qui devrait

avoir un impact sur le comportement en corrosion de l'alliage. En effet, ces particules sont souvent associées à la formation de piqûres et jouent un rôle dans l'amorçage et la propagation de la corrosion intergranulaire [44]. La littérature a également souvent montré que leur impact sur l'amorçage des fissures de fatigue était de premier ordre [45].

Des dispersoïdes, nécessaires au contrôle des phénomènes de recristallisation, ont également été observés ; ils sont majoritairement présents dans la matrice. Peu d'études ont mis en évidence l'impact de ces particules sur les processus de corrosion mais il semble néanmoins qu'elles jouent un rôle même si, par rapport à d'autres particules, leur rôle ne soit pas prédominant [46]. Elles participent également aux mécanismes de déformation. Dans la suite de cette étude, nous ne chercherons pas à étudier l'influence de ces dispersoïdes sur les propriétés électrochimiques et mécaniques du matériau. La précipitation de phases durcissantes au cours du revenu à 155 °C a été clairement mise en évidence. Il s'agit de la phase T_1 qui participe au durcissement structural de l'alliage lorsqu'elle précipite au sein de la matrice. Elle a également été observée aux joints de grains de l'alliage revenu. En revanche, il a été remarqué l'absence de cette phase T_1 aux joints de grains de l'alliage comme au sein de la matrice à l'état T34. La littérature a montré que cette phase de composition et de potentiel de corrosion différents de ceux de la matrice joue un rôle prépondérant dans les processus de corrosion, de corrosion sous contrainte et de fatigue-corrosion [47]. De plus, son aptitude à piéger l'hydrogène devra être considérée dans l'analyse des résultats lors des essais de corrosion.

Une forte texture cristallographique et une structure en bandes ont été relevées. Les résultats ont mis en évidence l'effet de la texture sur les propriétés mécaniques de l'alliage avec une forte anisotropie de ces propriétés et des faciès de rupture très impactés par les phénomènes se produisant aux joints de grains. Compte-tenu, en particulier, du fait que la précipitation de la phase T_1 est fortement influencée par la texture de la tôle et que ces précipités jouent un rôle important sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050, le comportement électrochimique du matériau de l'étude devrait être affecté par cette texture. On n'oubliera pas non plus que la nature des interfaces est primordiale sur la sensibilité d'un alliage à la corrosion intergranulaire. Ainsi, la présence de nombreux sous-joints de grains et de grains issus de la recristallisation qui participent à l'hétérogénéité de la tôle devrait conduire à des comportements électrochimiques et mécaniques singuliers [48].

La forte anisotropie morphologique de la tôle liée aux étapes de laminage a été clairement mise en évidence. Les hétérogénéités de taille de grains d'un plan à l'autre de la tôle sont très marquées : les dimensions varient d'une soixantaine de micron en moyenne dans la direction TC contre plus du millimètre dans la direction L. L'anisotropie du comportement mécanique qui en découle a pu être appréciée. D'autre part, ces hétérogénéités devraient contribuer à une forte anisotropie du comportement en corrosion [49], [50].

Références bibliographiques

- [1] R. Balmuth, E.S. Schmidt, A perspective on the development of aluminum-lithium alloys., in: T.H. Sanders Jr., E.A. Starke Jr., (Ed.), Proc. First Int. Conf. Aluminum-Lithium Alloy. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, 1981: pp. 69–88.
- [2] O. Reuleaux, Scleron alloys, *J. Inst. Met.* 33 (1924) 346.
- [3] N.A.T. Organization, New light alloys, Agard Lect, 1990.
- [4] E.J. Lavernia, N.J. Grant, Review Aluminium-lithium alloys, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1521–1529.
- [5] R.J. Rioja, J. Liu, The Evolution of Al-Li Base Products for Aerospace and Space Applications, *Metall. Mater. Trans. A.* 43 (2012) 3325–3337.
- [6] G. Itoh, Q. Cui, M. Kanno, Effects of a small addition of magnesium and silver on the, *Mater. Sci. Eng. A.* 211 (1996) 128–137.
- [7] J.C. Williams, E.A. Starke, Progress in structural materials for aerospace systems, *Acta Mater.* 51 (2003) 5775–5799.
- [8] H. Flower, P. Gregson, Solid state phase transformations in aluminum alloys containing lithium., *Mater. Sci. Technol.* 3 (1987) 81–90.
- [9] V.K. Jain, K.V. Jata, R.J. Rioja, J.T. Morgan, A.K. Hopkins, Processing of an experimental aluminum–lithium alloy for controlled microstructure, *J. Mater. Process. Technol.* 73 (1998) 108–118.
- [10] H. Yoshida, Some aspects on the structure of Guinier-Preston zones in Al-Cu alloys based on high resolution electron microscope observations, 22 (1988) 947–951.
- [11] E. Bousquet, Durabilité des assemblages soudés par Friction Stir Welding (FSW), Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2011.
- [12] F. Livet, P. Gomiero, F. Bley, The structure of Li-rich precipitates in Al-Li, *Scr. Mater.* 23 (1989) 1937–1942.
- [13] K.S. Kumar, S.A. Brown, J.R. Pickens, Microstructural evolution during aging of an Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloy, *Acta Mater.* 44 (1996) 1899–1915.
- [14] B. Dubost, P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, in: *Tech. L'ingénieur, Trait. Matériaux Métalliques*, 1991: pp. 1–37.
- [15] C.R. Hutchinson, X. Fan, S.J. Pennycook, G.J. Shiflet, On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag Alloys, *Acta Mater.* 49 (2001) 2827–2841.
- [16] P. Donnadiou, Y. Shao, F. de Geuser, G.A. Botton, S. Lazar, M. Cheynet, et al., Atomic structure of T1 precipitates in Al-Li-Cu alloys revisited with HAADF-STEM imaging and small-angle X-ray scattering, *Acta Mater.* 59 (2011) 462–472.
- [17] W.A. Cassada, G.J. Shiflet, E.A. Starke, Mechanism of Al₂CuLi (T1) Nucleation and Growth, *Metall. Trans. A.* 22 (1991) 287–297.
- [18] B.M. Gable, A.W. Zhu, A.A. Csontos, E.A. Starke Jr, The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Li-Cu-X alloy, *J. Light Met.* 1 (2001) 1–14.
- [19] B. Buchheit, D. Mathur, P.I. Gouma, Grain boundary corrosion and stress corrosion cracking studies of Al-Li-Cu alloy AF/C458, in: *Light Alloy. Aerosp. Appl.*, 2001: pp. 109–118.
- [20] P. Sainfort, B. Dubost, The T2 compound : a stable quasi-crystal in the system Al-Li-Cu-(Mg), *J. Phys.* 47 (1986) 321.
- [21] J.M. Silcock, The structural ageing characteristics of aluminum-copper-lithium alloys, *J. Inst. Met.* 88 (1959) 357–364.

- [22] D. Khireddine, R. Rahouadj, M. Clavel, The influence of δ' and S' precipitation on low cycle fatigue behaviour of an aluminium alloy, *Acta Metall.* 37 (1989) 191–201.
- [23] J.D. Kim, J.K. Park, Effect of Stretching on the Precipitation Kinetics of an Al-2.0Li-2.8Cu-0.5Mg(-0.13Zr) Alloy, *Metall. Trans. A.* 24A (1993) 2613–2621.
- [24] V. Proton, J. Alexis, E. Andrieu, J. Delfosse, M.-C. Lafont, C. Blanc, Characterisation and understanding of the corrosion behaviour of the nugget in a 2050 aluminium alloy Friction Stir Welding joint, *Corros. Sci.* 73 (2013) 130–142.
- [25] S. Richard, Fissuration par fatigue d'alliages d'aluminium au lithium de troisième génération, Thèse de Doctorat, ENSMA, Poitiers, 2011.
- [26] F. Viejo, Z. Aburas, A.E. Coy, F.J. Garcia-Garcia, Z. Liu, P. Skeldon, et al., Performance of Al alloys following excimer LSM-anodising approaches, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 252–257.
- [27] V. Proton, Caractérisation et compréhension du comportement en corrosion de structures en alliage d'aluminium-cuivre-lithium 2050 assemblées par Friction Stir Welding (FSW), Thèse de Doctorat, INP Toulouse, 2012.
- [28] Q. Contrepois, Texture et anisotropie du comportement mécanique après laminage à chaud d'un alliage léger d'aluminium cuivre lithium pour l'aéronautique, Thèse de Doctorat, ENSM, Saint-Etienne, 2010.
- [29] N.J. Kim, E.U. Lee, Effect of T1 precipitate on the anisotropy of Al-Li alloy 2090, *Acta Met.* 41 (1993) 941–948.
- [30] E. Romhanji, D. Mitlin, V. Radmilovic, Deformation pattern and strain hardening in a highly textured 8090 Al-Li alloy sheet, *Mater. Sci. Eng. A.* 291 (2000) 160–167.
- [31] A.K. Vasudevan, M.A. Przystupa, J.W.G. Fricke, Texture-microstructure effects in yield strength anisotropy of 2090 sheet alloy, *Scr. Metall.* 24 (1990) 1429–1434.
- [32] K. Jata, A. Hopkins, R. Rioja, The anisotropy and texture of Al-Li alloys, *Mater. Sci. Forum.* 217-222 (1996) 647–652.
- [33] K.K. Cho, Y.H. Chung, C.W. Lee, S.I. Kwun, M.C. Shin, Effects of grain shape and texture on the yield strength anisotropy of Al-Li alloy sheet, *Scr. Mater.* 40 (1999) 651–657.
- [34] R.E. Crooks, E.A. Kenik, E.A. Starke Jr, HVEM in situ on Al-Li-X alloys, *Scr. Metall.* 17 (1983) 643–647.
- [35] B. Decreus, Etude de la précipitation dans les alliages Al-Li-Cu de troisième génération – Relations entre microstructures et propriétés mécaniques, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [36] J.P. Moran, E.A. Starke Jr, G.E. Stoner, G.L. Cahen Jr, The influence of composition and microstructure of the corrosion behavior of two Al-Li-X alloys, *Corrosion.* 43 (1987) 374–382.
- [37] V. Proton, J. Alexis, E. Andrieu, J. Delfosse, A. Deschamps, F. De Geuser, M.-C. Lafont, C. Blanc, The influence of artificial ageing on the corrosion behaviour of a 2050 aluminium-copper-lithium alloy, *Corros. Sci.* 80 (2014) 494–502.
- [38] L.F. Mondolfo, Aluminum alloys : structure and properties, Butterworth, 1976.
- [39] P.S. Chen, Time-Temperature-Precipitation Behavior in Al-Li Alloy 2195, NASA/TM, (2002) 1–21.
- [40] M. Ahmad, T. Ericsson, Coarsening of δ' , T1, S' phases in an Al-Li-Cu-Mg alloy, *Scr. Metall.* 19 (1985) 457–462.
- [41] B. Decreus, A. Deschamps, F. de Geuser, P. Donnadieu, C. Sigli, M. Weyland, The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al-Cu-Li-X alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 2207–2218.
- [42] P. Lequeu, K.P. Smith, A. Daniélou, Aluminum-Copper-Lithium Alloy 2050 Developed for Medium to Thick Plate, *J. Mater. Eng. Perform.* 19 (2009) 841–847.

- [43] G. Pouget, A.P. Reynolds, Residual stress and microstructure effects on fatigue crack growth in AA2050 friction stir welds, *Int. J. Fatigue*. 30 (2008) 463–472.
- [44] F. Viejo, A.E. Coy, F.J. Garcia-Garcia, Z. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2179–2187.
- [45] J. Payne, G. Welsh, R.J. Christ Jr., J. Nardiello, J.M. Papazian, Observations of fatigue crack initiation in 7075-T651, *Int. J. Fatigue*. 32 (2010) 247–255.
- [46] J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit, D.E. Peebles, Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys, *Corros. Sci.* 35 (1993) 185–195.
- [47] J.G. Rinker, M. Marek, Microstructure, toughness and stress corrosion cracking behavior of aluminum alloy 2020, *Mater. Sci. Eng.* 64 (1984) 203–221.
- [48] S.H. Kim, U. Erb, K. Aust, G. Palumbo, Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum, *Scr. Mater.* 44 (2001) 835–839.
- [49] S. Zhao, D.A. Wolfe, T.-S. Huang, G.S. Frankel, Generalized model for IGC growth in aluminum alloys, *J. Stat. Plan. Inference*. 137 (2007) 2405–2412.
- [50] K.D. Ralston, D. Fabijanec, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 1729–1736.

PARTIE 2

COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE

AW2050 :

COUPLAGE

MICROSTRUCTURE/ENVIRONNEMENT

AGRESSIF

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction à l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050 - 57 -

I. Etat de l'art sur les mécanismes de corrosion dans les alliages Al-Cu-Li-X	57 -
I.1. Mécanismes d'amorçage et de propagation des défauts de corrosion localisée	58 -
I.2. Mécanismes de corrosion par piqûres dans les alliages Al-Cu-Li-X	59 -
I.3. Mécanismes de corrosion intergranulaire dans les alliages Al-Cu-Li-X	61 -
I.3.1. 1 ^{er} mécanisme basé sur la dissolution sélective des précipités T ₁	62 -
I.3.2. 2 nd mécanisme basé sur le couplage entre les précipités T ₁ et la PFZ	62 -
I.3.3. 3 ^{ème} mécanisme basé sur la dissolution alternée de la PFZ et des précipités T ₁	64 -
I.4. Mécanismes de corrosion intragranulaire dans les alliages Al-Cu-Li-X	65 -
Synthèse I	66 -
II. Contexte et plan de l'étude	67 -
III. Techniques et méthodes expérimentales spécifiques	69 -
III.1. Nature des échantillons et préparation de surface	69 -
III.2. Essais de corrosion	69 -
III.3. Méthodes électrochimiques	70 -
III.4. Caractérisation de l'endommagement en corrosion	71 -
III.4.1. Observation et analyse statistique de la corrosion	71 -
III.4.2. Caractérisation de l'abattement des propriétés mécaniques après corrosion	71 -

Chapitre 2 : Influence du traitement de revenu sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 - 73 -

I. Morphologie et cinétique de propagation de la corrosion dans l'alliage AW2050	73 -
I.1. Brève description de la corrosion par piqûres dans l'alliage AW2050	73 -
I.2. Analyse de la morphologie et de la cinétique de propagation des défauts de corrosion pour l'alliage AW2050 à l'état T34	74 -
I.3. Influence du revenu sur la morphologie et les cinétiques de propagation des défauts de corrosion	80 -
I.4. Influence de la morphologie de la corrosion sur l'abattement des propriétés mécaniques dans l'alliage AW2050	83 -
Synthèse I	88 -
II. Comportement électrochimique de l'alliage AW2050	89 -
II.1. Comportement électrochimique de l'alliage AW2050 à l'état T34	89 -
II.2. Evolution du comportement électrochimique de l'alliage AW2050 en fonction du temps de revenu appliqué	96 -
Synthèse II	103 -
Synthèse du chapitre	104 -

Chapitre 3 : Influence des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 _____ - 105 -

I. Etude de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 à l'état T34 - 105 -

I.1. Focus sur le joint de grains et sa chimie _____ - 105 -

I.1.1. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en STEM par analyse EDX _____ - 106 -

I.1.2. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en SIMS et XPS _____ - 106 -

I.1.3. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en Nano-Auger _____ - 107 -

I.1.4. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en STEM/HAADF par analyse EELS _____ - 108 -

I.2. A l'échelle du polycristal _____ - 111 -

I.2.1. Méthodologie _____ - 112 -

I.2.2. Désorientation grain à grain _____ - 114 -

I.2.3. Type de joints de grains _____ - 116 -

I.2.4. Taille et morphologie des grains _____ - 118 -

I.2.5. Désorientation interne des grains _____ - 121 -

Synthèse I _____ - 125 -

II. Etude de la sensibilité à la corrosion intragranulaire _____ - 126 -

II.1. A l'échelle du polycristal _____ - 126 -

II.1.1. Méthodologie _____ - 126 -

II.1.2. Taille et morphologie des grains _____ - 126 -

II.1.3. Désorientation interne _____ - 127 -

II.1.4. Orientation des grains par rapport au plan exposé _____ - 128 -

Synthèse II _____ - 130 -

Synthèse du chapitre _____ - 130 -

Chapitre 4 : Influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 _____ - 131 -

I. Influence des conditions d'exposition sur la morphologie de l'endommagement en corrosion de l'alliage AW2050 _____ - 131 -

Synthèse I _____ - 139 -

II. Influence des conditions d'exposition sur l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage AW2050 _____ - 141 -

Synthèse II _____ - 145 -

III. Influence des conditions d'exposition et rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050 _____ - 146 -

Synthèse III _____ - 151 -

IV. Influence des conditions d'exposition sur le comportement électrochimique de l'alliage AW2050 _____ - 152 -

Synthèse IV _____ - 155 -

V. Influence des conditions d'exposition et impact des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'échelle du polycristal	- 156 -
V.1. Analyse pour un échantillon à l'état T34	- 156 -
V.1.1. Niveau de désorientation des interfaces	- 156 -
V.1.2. Type de joints de grains	- 158 -
V.1.3. Taille de grain	- 158 -
V.1.4. Désorientation interne des grains	- 161 -
V.2. Analyse d'un échantillon à l'état T34 revenu	- 162 -
V.2.1. Taille et morphologie des grains	- 162 -
V.2.2. Désorientation interne	- 163 -
V.2.3. Orientation des grains par rapport au plan de coupe	- 164 -
Synthèse V	- 165 -
Synthèse du chapitre	- 166 -
Références bibliographiques	- 167 -

Chapitre 1 : Introduction à l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050

I. Etat de l'art sur les mécanismes de corrosion dans les alliages Al-Cu-Li-X

De manière générale, il est possible de distinguer deux grandes formes de corrosion en milieux aqueux : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

La corrosion généralisée se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent sur toute la surface considérée, les sites anodiques et cathodiques étant indifférenciés. Si les produits de corrosion sont solubles, une perte de matière est observée. S'ils ne le sont pas, un dépôt plus ou moins uniforme se forme à la surface du matériau. Cette forme de corrosion ne sera pas décrite plus en détail dans ce manuscrit car dans les alliages d'aluminium, la présence d'éléments d'addition mène généralement à des défauts de corrosion localisée.

Les phénomènes de corrosion localisée interviennent par définition lorsqu'une importante dissolution anodique apparaît sur une zone restreinte de la surface, le reste de la surface étant protégé par un film passif, l'alumine de formule Al_2O_3 pour les alliages d'aluminium. La tenue à la corrosion localisée de ces alliages dépend donc de la stabilité chimique, voire mécanique, du film passif et de la capacité du matériau à se repasser. Ces deux propriétés sont fortement influencées par le pH et les espèces chimiques présentes dans le milieu. Pour des pH proches de la neutralité, cette couche est stable mais la présence combinée d'ions chlorures et d'hétérogénéités dans la couche peut conduire à un endommagement localisé.

Ainsi la corrosion localisée est généralement liée à la présence d'hétérogénéités du film passif souvent liées à des hétérogénéités de la microstructure sous-jacente. Ce chapitre sera orienté sur la description de l'effet des hétérogénéités microstructurales, et plus particulièrement l'effet des différentes particules intermétalliques, sur les processus de corrosion des alliages Al-Cu-Li-X. Il ne sera pas fait état des facteurs environnementaux bien que ceux-ci jouent un rôle important dans le comportement en corrosion des matériaux en général.

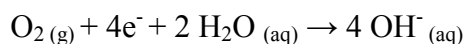
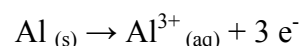
Comme évoqué dans la partie consacrée à la caractérisation de la microstructure du matériau de l'étude, deux principaux types de particules jouent un rôle important dans ces processus de corrosion : les particules intermétalliques grossières de type Al-Cu-Fe-Mn et les particules fines de type T_1 . Les premières sont les principales responsables de la corrosion par piqûres alors que les secondes participent aux phénomènes de corrosion intergranulaire et intragranulaire. Afin d'étudier les mécanismes de corrosion associés à ces particules, ce chapitre sera articulé en quatre volets :

- 1) un premier volet s'attachant à décrire, dans le cas général des alliages d'aluminium, les mécanismes d'amorçage et de propagation des défauts de corrosion localisée ;
- 2) un second volet portant sur les mécanismes de corrosion par piqûres dans les alliages de type Al-Cu-Li-X ;
- 3) une troisième partie portant sur les différents mécanismes de corrosion intergranulaire dans les alliages de type Al-Cu-Li-X ;
- 4) une dernière partie portant sur les processus de corrosion intragranulaire dans les alliages de type Al-Cu-Li-X.

Les phénomènes décrits ci-après concernent les milieux chlorurés, l'étude bibliographique ayant été restreinte dans ce manuscrit à ce milieu-là qui est le milieu défini pour l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050. Les différentes formes de corrosion énoncées précédemment peuvent être décrites selon deux étapes : amorçage et propagation. Un certain nombre de points communs existent dans les mécanismes d'amorçage et de propagation de ces différents défauts de corrosion localisée. Ceux-ci seront décrits dans un premier temps avant de traiter plus précisément les mécanismes propres à chaque forme de corrosion.

I.1. Mécanismes d'amorçage et de propagation des défauts de corrosion localisée

L'amorçage d'une piqûre, d'un défaut de corrosion intergranulaire ou intragranulaire est lié à la rupture locale du film passif naturellement présent sur la surface de l'alliage dans les conditions étudiées. Les ions chlorures présents dans le milieu interagissent avec le film passif selon différents mécanismes. Les principaux mécanismes retenus sont le mécanisme de rupture du film d'oxyde et le mécanisme d'adsorption des ions chlorures à l'interface oxyde/électrolyte. Le premier suppose des modifications locales de potentiel liées à la présence à la surface du matériau de particules de composition différente de celle de la matrice. Ces particules telles que les intermétalliques grossiers de type Al-Cu-Fe-Mn ou les particules T_1 de type Al_2CuLi entraînent la rupture localisée du film passif permettant un accès direct des ions chlorures à la surface nue du métal. Dans le second mécanisme, les ions chlorure adsorbés à la surface oxyde/électrolyte conduisent à la formation d'un complexe alumino-chloruré. Ce complexe, plus soluble que le film d'oxyde naturel, favorise le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Il en résulte un amincissement de la couche d'oxyde jusqu'à sa rupture. Les réactions électrochimiques mises en jeu lors du phénomène de rupture du film passif sont les suivantes :



Une fois le défaut de corrosion amorcé, sa propagation peut avoir lieu uniquement si la dissolution anodique est entretenue. En surface, la formation d'ions OH^{-} lors de la réaction

cathodique de réduction de l'oxygène modifie localement le pH vers des valeurs alcalines. La dissolution de l'aluminium en fond de défaut en ions Al^{3+} crée un champ électrique qui draine les ions Cl^- vers le fond du défaut de corrosion. Il s'ensuit la formation de chlorures d'aluminium qui, en s'hydrolysant, entraînent une acidification du fond du défaut et l'auto-propagation du défaut de corrosion. Les ions Al^{3+} formés diffusent ensuite vers la surface et précipitent sous forme d'hydroxydes d'aluminium (Figure I-1).

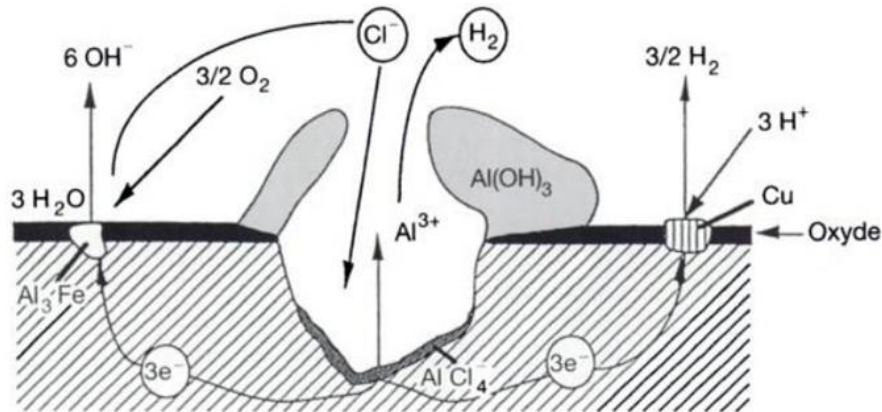


Figure I-1: Schématisation de l'amorçage et de la propagation d'un défaut de corrosion en milieu chloruré [1].

Ces mécanismes généraux d'amorçage et de propagation s'appliquent aux alliages d'aluminium de type Al-Cu-Li-X mais les propriétés microstructurales de ces alliages leur confèrent des propriétés en corrosion qui leur sont propres. Ainsi les parties suivantes s'attacheront à décrire le comportement en corrosion des alliages de type Al-Cu-Li-X en fonction de leur microstructure.

I.2. Mécanismes de corrosion par piqûres dans les alliages Al-Cu-Li-X

Avant de détailler les processus de corrosion par piqûres propres aux alliages de type Al-Cu-Li-X, rappelons le mécanisme général. Comme évoqué dans l'introduction, la corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la formation de cavités à partir de la surface du matériau. Les particules intermétalliques présentes dans les alliages d'aluminium sont des sites préférentiels pour la germination de ces piqûres en raison de leur capacité à fragiliser le film passif. Elles peuvent en effet engendrer la formation de microdéfauts dans le film passif qui facilitent sa rupture. D'autre part, la présence de ces particules induit un gradient dans la composition du film passif et peut entraîner sa rupture. Enfin, ces particules sont des sites préférentiels d'adsorption des ions chlorures, ce qui constitue un mécanisme possible de rupture du film passif. Une fois le film protecteur rompu, le phénomène de corrosion par piqûres est alimenté par la création de micro-couplages galvaniques entre ces particules et la matrice adjacente qui présentent 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. Par la suite soit la

dissolution anodique de l'aluminium s'arrête et l'intérieur de la piqûre se repassive, soit elle continue et la piqûre se propage. Lorsqu'il y a propagation de la piqûre, ce phénomène est largement influencé par la densité et la répartition des particules en volume en raison des interactions électrochimiques pouvant avoir lieu entre particules.

Dans l'alliage de l'étude, les particules à l'origine de la corrosion par piqûres sont de type Al-Cu-Fe-Mn. Elles présentent un potentiel de corrosion en milieu chloruré plus noble que celui de la matrice adjacente ce qui entraîne la dissolution de cette dernière et mène parfois au déchaussement de la particule [2], [3]. C'est ce qu'ont mis en évidence Viejo *et al.* par des mesures de potentiel Volta de la surface d'un alliage 2050 [4]. Ils montrent que la différence de potentiel entre les précipités de type Al-Cu-Fe-Mn et la matrice est de l'ordre de 300 mV (Figure I-2). Ils montrent également une différence de potentiel de 60 mV entre les dispersoïdes de type Al_3Zr et la matrice mais la contribution de ces phases à l'endommagement en corrosion de l'alliage est faible par rapport à celle des particules de type Al-Cu-Fe-Mn. Le phénomène de couplage galvanique entre ces particules intermétalliques et la matrice peut être amplifié par différents facteurs. D'une part, la présence d'une zone dénudée en précipités fins de type Al-Cu-Mn et Al_3Zr autour des particules intermétalliques grossières augmente la différence de potentiel entre la matrice et le précipité ce qui entraîne un couplage galvanique encore plus intense. En effet, si l'on considère que cette zone dénudée de précipités est très pauvre en cuivre, son potentiel de corrosion se rapproche de celui de l'aluminium pur, potentiel inférieur au potentiel de l'alliage de l'étude. D'autre part, bien que la matrice soit dissoute préférentiellement par rapport aux précipités, les hétérogénéités de composition au sein des précipités et un maintien suffisamment long dans une solution agressive peuvent mener à une dissolution sélective de ces précipités. Ainsi, la dissolution sélective de l'aluminium, du fer et du manganèse, composants principaux de ces particules, induit un enrichissement en cuivre des précipités [5]. Ce phénomène, appelé « dealloying », accentue ainsi le comportement cathodique des particules par rapport à la matrice et par conséquent amplifie les phénomènes de couplage galvanique avec la matrice adjacente.

La seconde forme de corrosion localisée bien connue dans les alliages Al-Cu-Li-X est la corrosion intergranulaire dont les différents mécanismes sont décrits dans le paragraphe suivant.

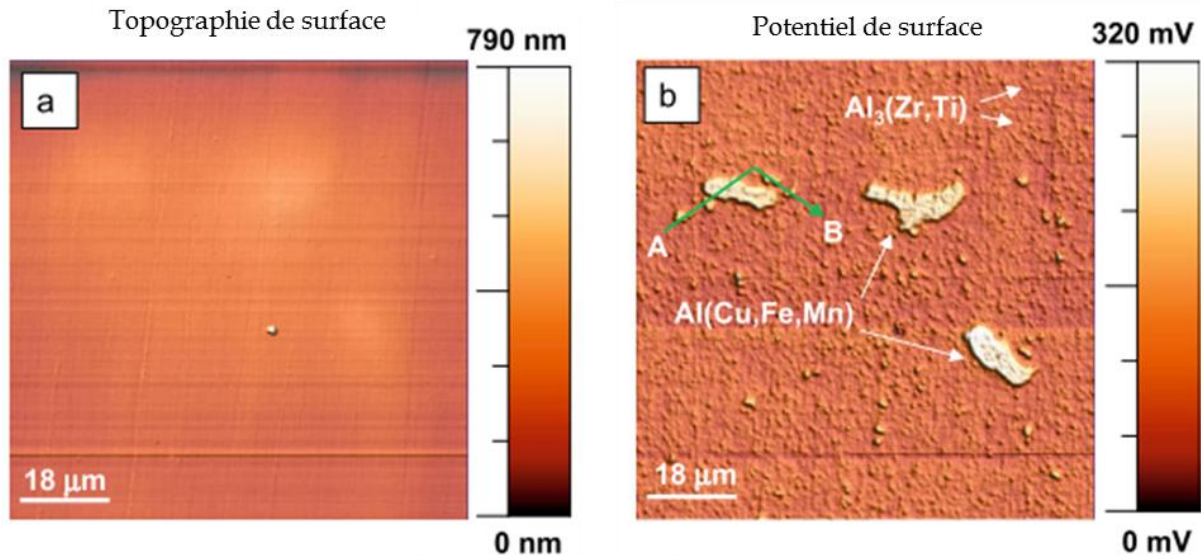


Figure I-2 : Analyse SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) de la surface d'un alliage 2050 à l'état T8 - a) Cartographie en topographie d'une zone ; b) Cartographie de potentiel de surface correspondant à la même zone [4].

I.3. Mécanismes de corrosion intergranulaire dans les alliages Al-Cu-Li-X

De manière générale, la corrosion intergranulaire résulte de la présence aux joints de grains de l'alliage d'une zone anodique par rapport à la matrice. Elle nécessite donc la présence d'hétérogénéités de phase ou de composition aux joints de grains ou à proximité de celui-ci et dépend fortement du comportement électrochimique de ces phases ou zones présentes au niveau ou de part et d'autre des joints de grains de l'alliage.

Dans le cas des alliages à durcissement structural de type Al-Cu-Li-X et plus largement dans le cas des alliages d'aluminium, la sensibilité à la corrosion intergranulaire est principalement expliquée par trois mécanismes (Figure I-3) :

- le premier mécanisme se base sur le couplage galvanique entre des particules de seconde phase présentes au niveau des joints de grains et la matrice environnante [6], [7], [8], [9], [10] ;
- le second mécanisme décrit un couplage galvanique entre les particules de seconde phase présentes aux joints de grains et la zone adjacente à ce joint dénuée de précipités et appelée PZF (Precipitate Free Zone), zone induite par la précipitation des particules de seconde phase [11], [12], [13] ;
- le dernier mécanisme suggère la combinaison des deux premiers [14].

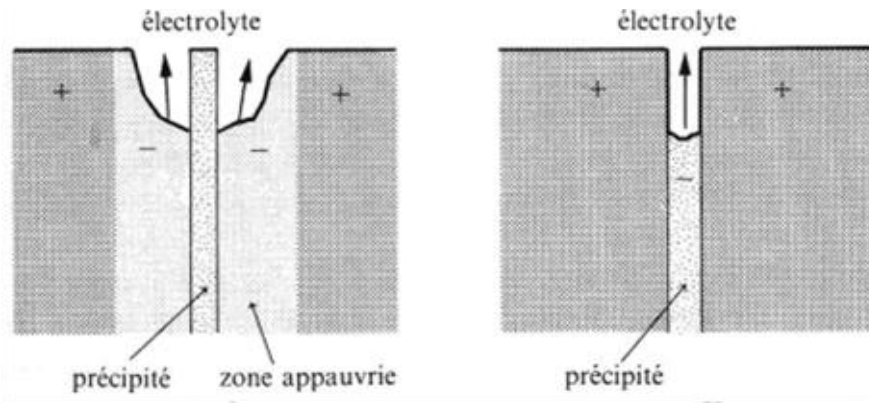


Figure I-3 : Schématisation des mécanismes de corrosion intergranulaire pouvant affecter un alliage d'aluminium.

Dans les trois cas, la présence de particules de seconde phase est nécessaire. Dans les alliages de type Al-Cu-Li-X, la présence des précipités intergranulaires de type T_1 est généralement mise en avant dans les mécanismes de corrosion intergranulaire de ces alliages.

I.3.1. 1^{er} mécanisme basé sur la dissolution sélective des précipités T_1

Rinker *et al.* sont parmi les premiers à avoir proposé un mécanisme de corrosion intergranulaire se basant sur la dissolution sélective de la phase T_1 [6]. Dans une étude sur l'alliage 2020 (Al-4,45Cu-1,21Li, teneur en % massique), les auteurs avancent l'hypothèse que les précipités T_1 présents aux joints de grains de l'alliage sont anodiques par rapport à la matrice environnante. Ainsi, lorsque le matériau est exposé à un environnement agressif, une cellule galvanique constituée d'un réseau de petites anodes (précipités T_1 aux joints de grains) intégré dans une large cathode (intérieur des grains libres de précipités T_1) se forme. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode fournit une force motrice à la dissolution préférentielle des précipités présents aux joints de grains de l'alliage. Les travaux de Buchheit *et al.* sur l'alliage 2090 confirment le mécanisme proposé par Rinker *et al.*. En mesurant le potentiel de la phase T_1 préparée à partir d'un mélange (99,99 Al + 99,9 Cu + 99,5 Li) en quantité stœchiométrique, ils montrent que la phase T_1 a un potentiel de corrosion plus cathodique que l'alliage en milieu NaCl à 0,6 M (respectivement - 1,10 V/ECS et - 0,720 V/ECS) [10]. De plus, dans ces conditions, le courant de corrosion mesuré pour la phase T_1 est fortement supérieur à celui de l'alliage. Les précipités T_1 sont donc des particules très actives possédant un comportement électrochimique moins noble que celui de la matrice. Il en résulte un couplage galvanique et la dissolution sélective des précipités T_1 au profit de la matrice environnante.

I.3.2. 2nd mécanisme basé sur le couplage entre les précipités T_1 et la PFZ

Le second mécanisme se réfère aux travaux de Kumai *et al.* [15]. Ces auteurs suggèrent que la corrosion intergranulaire des alliages Al-Cu-Li-X est liée à la dissolution préférentielle de la PZF pauvre en cuivre. Leur étude se base en particulier sur la comparaison du comportement en corrosion de deux nuances d'alliages revenus pendant 32 heures à 200 °C : un alliage A de

composition (Al-2,49Cu-2,37Li-0,13Zr, teneur en % massique), composition proche de celle d'un alliage 2090, et un alliage B d'une teneur similaire en lithium et zirconium mais sans cuivre. La nature de la précipitation observée n'a pas été rigoureusement identifiée. Il apparaît néanmoins que, dans le premier alliage, la précipitation soit de type T_1 et δ' alors que dans le second, seule la phase δ' a pu précipiter compte-tenu de la composition de l'alliage. D'autre part, les deux alliages présentent une PFZ de part et d'autre des joints et/ou sous-joints de grains. Dans l'alliage A, cette PZF est pauvre en cuivre alors que, dans le second, elle ne l'est pas, toujours compte-tenu de la composition de l'alliage. Afin de supporter le mécanisme de dissolution préférentielle de la PFZ pauvre en cuivre, Kumai *et al.* montrent que, malgré la précipitation de phases riches en cuivre aux joints de grains et dans le grain de l'alliage A, la sensibilité à la corrosion est uniquement intergranulaire. D'autre part, l'alliage B qui ne comporte pas de PFZ pauvre en cuivre ne présente pas de corrosion intergranulaire ce qui semble confirmer que la sensibilité à cette forme de corrosion est liée à la précipitation de particules riches en cuivre et surtout à la présence d'une PFZ pauvre en cuivre. De plus, les auteurs suggèrent que l'ajout de lithium n'affecte pas la sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire [15].

Le mécanisme de corrosion intergranulaire via le couplage entre la PFZ et le joint de grains riche en cuivre est soutenu par Buchheit *et al.* même si ces auteurs amènent quelques modifications par rapport à ce qui est proposé par Kumai *et al.* Afin de mettre en évidence les phénomènes de couplage entre les différentes zones du matériau (joint de grains, PFZ et matrice), les auteurs ont synthétisé des matériaux modèles [13]. Le joint de grains riche en précipités T_1 a été préparé à partir d'un mélange en quantité stœchiométrique d'aluminium, de cuivre et de lithium purs, la PFZ à partir d'un lingot d'aluminium pur et la matrice α -Al à partir de l'alliage 2090 mis en solution à 545 °C pendant 45 minutes puis trempé à l'eau. Les résultats obtenus à partir du tracé des courbes de polarisation en milieu NaCl concentré à 0,6 mol/L pour chacun des matériaux modèles montrent que globalement la matrice α -Al est la zone la plus noble suivie de la PFZ et de la phase T_1 , bien que, selon si le milieu est aéré ou non, la polarité entre la PFZ et la matrice soit inversée. De plus, la très forte réactivité de la phase T_1 se traduit par une vitesse de dissolution très supérieure à celle des deux autres zones (10^{-4} A/cm² contre 10^{-6} A/cm²). Contrairement au cas général des alliages d'aluminium de la série 2XXX et aux conclusions de Kumai *et al.*, le couplage galvanique entre la PFZ, appauvrie en cuivre avec par conséquent un potentiel de corrosion très cathodique, et les particules de seconde phase présentes aux joints de grains, n'entraîne pas la dissolution de la PFZ, mais celle des particules T_1 malgré leur forte teneur en cuivre. La présence du lithium dans la composition de ces particules leur procurerait cette forte réactivité et expliquerait les changements de mécanisme par rapport aux autres alliages de la série 2XXX. Ce mécanisme est cependant soumis à controverse. Wall *et al.*, remettent en cause l'action de la phase T_1 dans les mécanismes de corrosion intergranulaire des alliages Al-Cu-Li-X et supportent, comme Kumai *et al.*, le mécanisme basé sur la dissolution de la PFZ [16].

I.3.3. 3^{ème} mécanisme basé sur la dissolution alternée de la PFZ et des précipités T₁

Le dernier mécanisme de corrosion intergranulaire possible dans les alliages de type Al-Cu-Li-X se réfère aux travaux de Li *et al.* [14], [17]. A l'instar des travaux de Buchheit *et al.* [13], des alliages modèles permettant de reproduire les précipités T₁ et la PFZ ont été synthétisés : pour les premiers, à partir d'un lingot de l'alliage 2195 revenu à 270 °C pendant 24 heures, pour la seconde à partir d'aluminium pur. Le tracé des courbes de polarisation en milieu NaCl montre que le potentiel de corrosion de la phase T₁ est plus cathodique que celui de la PFZ : la phase T₁ se dissout alors que le reste du matériau est protégé (Figure I-4a). Ces résultats coïncident avec les résultats de Buchheit *et al.* mais le mécanisme proposé par Li *et al.* diffère du précédent par le fait que ces derniers auteurs observent une inversion des polarités au cours de l'immersion en milieu NaCl. Au fur et à mesure de l'immersion en milieu NaCl, le potentiel de corrosion de la phase T₁ devient anodique par rapport à celui de la PZF ce qui entraîne la dissolution de cette dernière pour des temps longs d'immersion (Figure I-4b). L'anoblissement des précipités T₁ est lié à la dissolution préférentielle du lithium, élément très actif dans l'eau, et à l'enrichissement consécutif en cuivre du précipité [13], [14]. Finalement, ce dernier mécanisme proposé par Li *et al.* consiste en une sorte de compromis entre les mécanismes de Kumai *et al.* et de Buchheit *et al.* basés sur le couplage galvanique entre la PFZ et les précipités T₁.

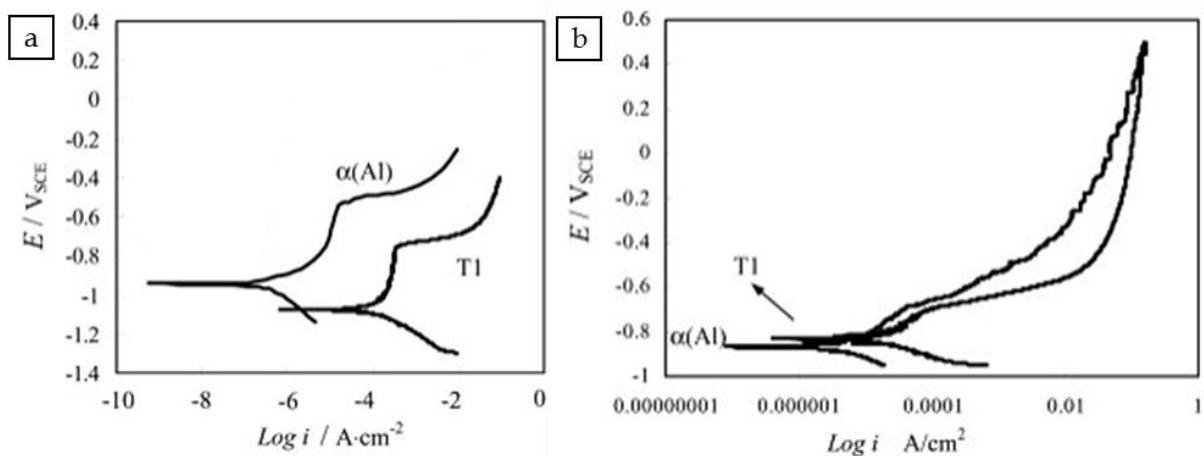


Figure I-4 : Courbes de polarisation en milieu NaCl 4 % de la phase T₁ et de la phase $\alpha(\text{Al})$ - a) Au début de l'essai d'immersion ; b) Après 10 jours d'immersion [14].

En résumé, il semble que, malgré la diversité des mécanismes proposés, la présence des précipités T₁ aux joints de grains de l'alliage soit nécessaire aux mécanismes de corrosion intergranulaire des alliages Al-Cu-Li-X. Certains auteurs incriminent la PZF pauvre en cuivre, d'autres les précipités T₁, d'autres encore les deux à la fois. Quel que soit le cas de figure, le couplage galvanique entre les phases T₁ et la matrice / PFZ environnante est à l'origine de la sensibilité des alliages Al-Cu-Li-X à la corrosion intergranulaire.

I.4. Mécanismes de corrosion intragranulaire dans les alliages Al-Cu-Li-X

Afin de désensibiliser certains alliages Al-Cu-Li-X à la corrosion intergranulaire, un revenu est effectué. Ce traitement thermique a pour effet la précipitation de la phase T_1 à la fois au niveau des dislocations réparties dans l'ensemble des grains et aux joints de grains. La phase T_1 est alors présente aussi bien dans la matrice qu'aux joints de grains de l'alliage [6], [9]. Proton *et al.* ont étudié l'influence du revenu sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage 2050 et montrent qu'après un revenu de 30 heures à 155 °C, la précipitation de la phase T_1 est abondante dans le matériau autant dans le grain qu'au niveau des joints de grains [9]. Au niveau des joints de grains, la précipitation des T_1 est continue et mène à la formation d'une zone dépourvue de précipités de part et d'autre du joint de grains. Cette zone relativement peu étendue, d'une largeur maximale de 100 nm, ne semble cependant pas être uniforme le long des joints de grains de l'alliage et n'est pas prise en compte dans le mécanisme proposé par les auteurs. Cette évolution de microstructure par rapport à l'état non revenu se traduit par une évolution du comportement électrochimique de l'alliage. Le potentiel de corrosion de l'alliage à l'état revenu est nettement inférieur à celui de l'alliage à l'état non revenu (T34) comme pour d'autres alliages d'aluminium au lithium [18]. Cette chute de potentiel est liée en partie à la précipitation dans la matrice de la phase T_1 qui possède un potentiel de corrosion plus cathodique que celui de la matrice à l'état T34. De plus, la teneur en cuivre de la solution solide à l'état revenu diminue du fait du « pompage » du cuivre lié à la précipitation de la phase T_1 . Par conséquent, le potentiel de corrosion de la solution solide à l'état revenu est décalé vers des valeurs plus cathodiques. Le mécanisme de corrosion proposé par Proton *et al.* repose sur ces deux phénomènes. De la même manière que dans les mécanismes de corrosion intergranulaire, la présence de précipités T_1 moins nobles que la matrice induit des micro-couplages galvaniques entre la matrice et la phase T_1 . Ces couplages conduisent à la dissolution des précipités au profit de la matrice. L'endommagement est alors réparti de manière homogène sur l'ensemble du grain. De plus, la plus faible teneur en cuivre de la solution solide induit une plus forte sensibilité à la corrosion de cette dernière et favorise la dissolution homogène du grain. La désensibilisation de l'alliage à la corrosion intergranulaire est expliquée par le couplage galvanique moins intense entre le grain et le joint de grains compte-tenu des évolutions de potentiel expliquées précédemment [6], [9]. D'ailleurs les auteurs ne font pas mention de la présence de corrosion intergranulaire pour l'alliage à l'état revenu. En résumé, le phénomène de corrosion intragranulaire de l'alliage 2050, aussi appelé corrosion transgranulaire, semble suivre le même mécanisme que pour la corrosion intergranulaire à savoir les micro-couplages entre les particules T_1 et la matrice environnante. La transition entre la corrosion intergranulaire et la corrosion intragranulaire résulte de la précipitation uniforme de la phase T_1 dans le matériau induite par le traitement thermique de revenu et de l'homogénéisation consécutive des potentiels de corrosion du joint de grains et du grain.

Il est important de mentionner que les mécanismes de corrosion par piqûres et de corrosion intergranulaire / intragranulaire sont fortement dépendants les uns des autres. En effet, au cours de la formation d'un défaut de corrosion par piqûres, l'électrolyte contenu dans le défaut devient agressif vis-à-vis de la microstructure environnante [10]. Le développement d'un milieu confiné acidifié facilite l'attaque des précipités T_1 présents au niveau des joints de grains ou de la matrice adjacente à la particule. Inversement, lorsqu'une particule intermétallique grossière est située sur le chemin de propagation d'un défaut de corrosion intergranulaire/intragranulaire, la matrice adjacente à cette particule est à son tour dissoute. Ces interactions entre corrosion par piqûres et corrosion intergranulaire sont illustrées à la Figure I-5.

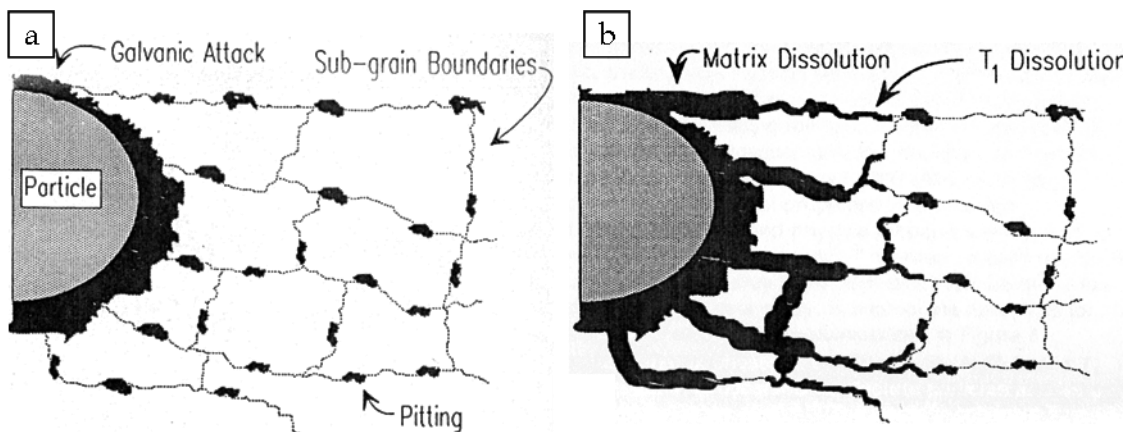


Figure I-5 : Schématisation des interactions entre un défaut de corrosion par piqûres et les particules T_1 présentes au niveau des joints de grains adjacents - a) Dissolution de la matrice adjacente à la particule intermétallique grossière ; b) Dissolution des précipités T_1 aux joints de grains puis de la matrice (ici le terme « pitting » désigne la dissolution sélective des précipités T_1 répartis de manière non uniforme sur la longueur du joint de grains) [10].

Synthèse I

Les principales informations tirées de la littérature sur la sensibilité à la corrosion des alliages de type Al-Cu-Li-X montrent que la microstructure, et en particulier l'état et la nature de la précipitation, joue un rôle essentiel. Nous retiendrons que le mécanisme de corrosion intergranulaire de ces alliages est très controversé bien que les auteurs s'accordent sur un mécanisme de couplage galvanique au niveau de la zone du joint de grains. De plus, que la phase T_1 présente aux joints de grains soit l'anode sacrificielle ou pas, sa présence semble nécessaire aux processus de corrosion intergranulaire dans les alliages de type Al-Cu-Li-X. Retenons également que le traitement de revenu désensibilise l'alliage à la corrosion intergranulaire du fait de l'homogénéisation de la précipitation et des potentiels entre le joint de grains et le grain.

II. Contexte et plan de l'étude

L'objectif de cette partie du manuscrit est d'étudier le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 en relation avec sa microstructure de façon à identifier les variables métallurgiques qui contrôlent la résistance à la corrosion de ce matériau. L'alliage a donc été étudié non seulement dans son état métallurgique d'utilisation, à savoir un état T34 revenu au pic de dureté, mais également dans son état T34 obtenu après trempe et maturation. L'objectif a été de compléter les données de la littérature relatives à la sensibilité des alliages de type Al-Cu-Li-X à la corrosion en relation avec la présence de précipités T_1 . Ces données renseignent sur le fait qu'à l'état T34 l'alliage est sensible à la corrosion intergranulaire et qu'en subissant un traitement de revenu, il est désensibilisé à cette forme de corrosion pour ne présenter qu'un endommagement en corrosion de type intragranulaire. Les explications avancées pour expliquer cette évolution du comportement en corrosion au cours du revenu reposent sur la précipitation des particules de type T_1 aux joints de grains de l'alliage à l'état T34 alors que ces précipités sont observés aussi bien aux joints de grains que dans les grains à l'état revenu. Cependant, compte-tenu des éléments apportés par la caractérisation microstructurale de l'alliage étudié ici, en particulier l'absence de précipités T_1 aux joints de grains à l'état T34, les mécanismes de corrosion proposés dans la littérature, à savoir le couplage galvanique entre ces particules et la matrice adjacente, laissent supposer une insensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire à l'état T34 ; dans le cas contraire, les mécanismes proposés dans la littérature devront, au moins en partie, être rediscutés pour l'alliage de l'étude. De plus, la littérature montre que d'autres paramètres peuvent influencer la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'un tel matériau. On peut citer notamment, pour ce qui concerne les variables métallurgiques, des phénomènes de ségrégation aux joints de grains ou encore la nature des joints de grains d'un point de vue physique. Toutefois, il ne faut pas oublier l'influence indéniable des conditions d'exposition au milieu agressif.

La suite de l'étude s'articule ainsi en trois grands axes qui suivent une démarche chronologique liée aux questions qui se sont posées au cours de cette étude :

- un premier chapitre s'attache à étudier l'influence du traitement de revenu sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050. Les différences de comportement d'un point de vue morphologique, cinétique, mécanique et électrochimique en fonction de la microstructure de l'alliage seront mises en évidence ;
- le second chapitre aura pour objectif de comprendre par quels mécanismes opèrent les processus de corrosion intergranulaire et intragranulaire dans l'alliage AW2050. Une attention particulière sera portée sur les éventuels phénomènes de ségrégation aux joints de grains de l'alliage, en particulier à l'état T34. De plus, une analyse sera réalisée à l'échelle du polycristal pour identifier quelles variables métallurgiques autres que la précipitation influent sur le comportement en corrosion de l'alliage à l'état T34 et T34 revenu ;

- dans un troisième chapitre, l'influence des conditions d'exposition à l'environnement agressif sur le comportement en corrosion de l'alliage sera étudiée via des essais alternant des phases d'immersion et d'émersion. Ces essais, plus représentatifs des conditions réelles du matériau en service, ont déjà montré leur intérêt sur l'étude du comportement en corrosion de l'alliage 2024 [19].

Il faut noter ici qu'au-delà de la compréhension des mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050, l'intérêt de travailler sur différents états métallurgiques est relatif au procédé de Friction Stir Welding (FSW), procédé de soudage utilisé dans le cas de l'alliage AW2050. Ce procédé génère une microstructure hétérogène avec des zones de microstructures très différentes au fur et à mesure que l'on s'écarte du cordon soudé du fait des traitements thermomécaniques subis par ces différentes zones. Il a été montré que la sensibilité à la corrosion variait le long de la soudure et que certaines zones étaient sensibles à une forme de corrosion intergranulaire alors que d'autres étaient sensibles à une forme de corrosion intragranulaire. Ainsi, l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050 en fonction de son état métallurgique apportera également des éléments de compréhension pour ce qui concerne la résistance à la corrosion des joints soudés FSW de cet alliage.

III. Techniques et méthodes expérimentales spécifiques

Cette partie s'attache à décrire les différentes techniques et méthodes expérimentales employées lors de l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050. Certaines techniques ont déjà été présentées dans la Partie I ; le lecteur pourra s'y référer si besoin. La démarche expérimentale présentée ici correspond à une démarche systématique suivie tout au long de l'étude. L'inventaire des techniques et méthodes d'élaboration et de caractérisation présenté ici n'est pas exhaustif. Au besoin, des précisions seront apportées dans le texte lorsque ponctuellement des techniques se sont avérées pertinentes pour compléter l'analyse du comportement en corrosion de l'alliage AW2050.

III.1. Nature des échantillons et préparation de surface

Selon la nature de l'essai réalisé, différents types d'échantillons ont été employés. La préparation de surface est la même pour tous les types d'échantillons. Un polissage mécanique au papier SiC jusqu'au grade 4000 est effectué avant de réaliser un polissage de finition à la pâte diamantée de granulométrie 3 et 1 μm . L'ensemble du polissage est effectué en utilisant l'eau comme lubrifiant. Une fois l'étape de polissage terminée, les échantillons sont rincés à l'eau distillée et directement immergés dans l'électrolyte.

Pour les essais de corrosion, des échantillons parallélépipédiques avec une surface exposée à l'électrolyte d'environ 1 cm^2 ont été utilisés. La surface exposée correspond au plan (TL-TC), les autres plans sont quant à eux recouverts d'un vernis.

Afin d'effectuer des mesures électrochimiques, des électrodes ont été réalisées à partir de ces mêmes échantillons parallélépipédiques qui ont alors été enrobés dans une résine à froid. Le contact électrique est assuré par un fil de cuivre.

Pour la détermination de l'abatement des propriétés mécaniques après corrosion, des éprouvettes de traction ont été utilisées (pour la géométrie des éprouvettes, se référer à la Partie I). Seul le plan (TL-TC) est exposé au milieu agressif dans la zone utile ; les têtes des éprouvettes sont quant à elles entièrement recouvertes d'un vernis.

III.2. Essais de corrosion

Dans un premier temps, des essais conventionnels d'immersion continue, nommés ici « CI » ont été réalisés. Dans ce cas, les échantillons sont immergés dans une solution corrosive de chlorure de sodium concentrée à 0,7 M. Cette concentration en ions chlorures est conforme au test de Mastmaasis Wet Bottom, un test de corrosion utilisé dans l'industrie, notamment par la société Constellium. L'électrolyte est maintenu sous agitation constante (200 tr/min) et sa température est régulée à une valeur de 22 °C à l'aide d'un thermostat-cryostat (Julabo ED-F12). Différentes durées d'immersion ont été expérimentées (24 h, 72 h, 168 h), les essais correspondants étant notés respectivement CI 24 h, CI 72 h, CI 168 h. Il faut noter que l'électrolyte n'est jamais renouvelé au cours d'un même essai de corrosion.

Dans un second temps, des essais de corrosion avec cyclage ont été effectués. Dans ce cas, les échantillons sont soumis à des phases d'immersion en milieu NaCl 0,7 M alternées avec des phases d'émersion à l'air. L'électrolyte est maintenu sous agitation et température constante dans les mêmes conditions que lors des essais CI. Les essais de corrosion avec cyclage consistent en 3 heures d'immersion suivies de 5 heures d'émersion puis de 2 heures d'immersion et enfin de 14 heures d'émersion. Ce cycle de 24 heures est répété trois fois afin d'atteindre une durée totale d'essais de 72 heures. Deux types d'essais de corrosion avec cyclage, qui se distinguent par la température des phases d'émersion, ont été expérimentés. Dans le premier nommé « CR », la phase d'émersion s'effectue à la température du laboratoire régulée à 22 °C. Dans le second type nommé « CF », la phase d'émersion est réalisée à une température de - 25 °C.

III.3. Méthodes électrochimiques

Différentes mesures électrochimiques ont été réalisées au cours de certains essais de corrosion dans le but de caractériser la résistance à la corrosion de l'alliage AW2050 : mesure du potentiel libre (OCP pour « Open Circuit Potential »), tracé des courbes de polarisation ($i = f(E)$), mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Pour cela un montage à trois électrodes a été utilisé avec pour électrode de référence une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), pour contre électrode une électrode de platine et enfin l'alliage de l'étude comme électrode de travail. Tous les potentiels mentionnés au cours de ces travaux sont relatifs à l'électrode au calomel saturée. Lors des essais CI, le potentiel libre est mesuré en continu ; lors des essais de corrosion avec cyclage, le potentiel est mesuré pendant toute la durée de chacune des phases d'immersion.

Avant d'effectuer le tracé des courbes de polarisation, l'échantillon est laissé à son potentiel libre pendant environ 10 minutes. L'échantillon est ensuite soumis à différents types de balayage en potentiel à une vitesse de 500 mV/h. Dans certains cas, le balayage est réalisé en partant des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques. Dans d'autres cas, les balayages anodiques et cathodiques sont menés de manière indépendante sur des échantillons distincts en partant du potentiel libre de l'alliage. Les mesures d'impédance ont été réalisées en appliquant une perturbation sinusoïdale en potentiel d'amplitude limitée à 10 mV (rms) autour de la valeur de l'OCP. La gamme de fréquence de travail varie entre 3 kHz et 0,1 Hz, avec 10 points de mesure par décade. Les paramètres d'acquisition ont été adaptés en fonction de la gamme de fréquence utilisée. Tous les spectres ont été obtenus au potentiel libre de l'alliage. Chaque mesure électrochimique a été répétée un minimum de trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

III.4. Caractérisation de l'endommagement en corrosion

III.4.1. Observation et analyse statistique de la corrosion

A l'issue des essais de corrosion, les échantillons sont rincés à l'eau distillée et séchés. Des observations en microscopie optique (cf. Partie I) sont ensuite réalisées en surface. Ces observations permettent de déterminer le type de corrosion auquel l'alliage est sensible. Des coupes de l'échantillon corrodé sont ensuite réalisées dans le plan (L-TC) tous les millimètres environ. Les sections transverses sont enrobées, polies et observées en microscopie optique. Ces observations permettent de décrire quantitativement l'endommagement en corrosion par une analyse statistique des défauts de corrosion. Pour cette analyse, trois caractéristiques propres aux défauts de corrosion ont été déterminées : leur profondeur, leur largeur et leur densité. La profondeur et la largeur d'un défaut correspondent à la propagation maximale mesurée en coupe respectivement selon les directions L et TC. Il faut noter que la valeur mesurée selon TC tient compte de la totalité des joints de grains / grains corrodés si le défaut présente des ramifications. L'ensemble de ces mesures ont été effectuées en microscopie optique à l'aide du logiciel NiS-Element D 4.00. Le troisième critère de caractérisation de l'endommagement en corrosion, à savoir la densité de défauts de corrosion, correspond au nombre total de défauts observés en coupe divisé par la somme des longueurs de sections transverses analysées pour un même échantillon. Cette analyse statistique a été réalisée sur un nombre suffisant de sections transverses pour obtenir pour chaque échantillon une moyenne pondérée stable. Néanmoins la dispersion des résultats liée au caractère aléatoire du phénomène de corrosion montre pour certains essais le caractère limitant de cette méthode, en particulier pour des échantillons présentant peu de défauts de corrosion. C'est pourquoi cette caractérisation a été complétée par des essais de traction après corrosion, essais qui se veulent plus représentatifs de l'endommagement global de l'échantillon.

III.4.2. Caractérisation de l'abattement des propriétés mécaniques après corrosion

L'abattement des propriétés mécaniques après corrosion apporte des informations complémentaires à l'étude statistique en particulier une réponse globale du matériau vis-à-vis de sa sensibilité à la corrosion. Avant de procéder à l'essai de traction dont la procédure expérimentale a déjà été détaillée dans la Partie I, des éprouvettes de traction sont soumises à des essais de corrosion CI, CR ou CF. Les éprouvettes rompues sont ensuite observées en MEB afin d'analyser leur faciès de rupture. Ces essais ont été répétés au moins trois fois sur des éprouvettes saines servant de référence et sur des éprouvettes corrodées pour une condition donnée.

Chapitre 2 : Influence du traitement de revenu sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050

I. Morphologie et cinétique de propagation de la corrosion dans l'alliage AW2050

I.1. Brève description de la corrosion par piqûres dans l'alliage AW2050

L'alliage AW2050 est sensible à la corrosion par piqûres en milieu NaCl 0,7 M quel que soit l'état métallurgique considéré (Figure I-1). Pour cet alliage, la corrosion par piqûres est liée au couplage galvanique entre les précipités intermétalliques grossiers de type Al-Cu-Fe-Mn et la matrice adjacente qui conduit, de manière générale, à la dissolution de la matrice.

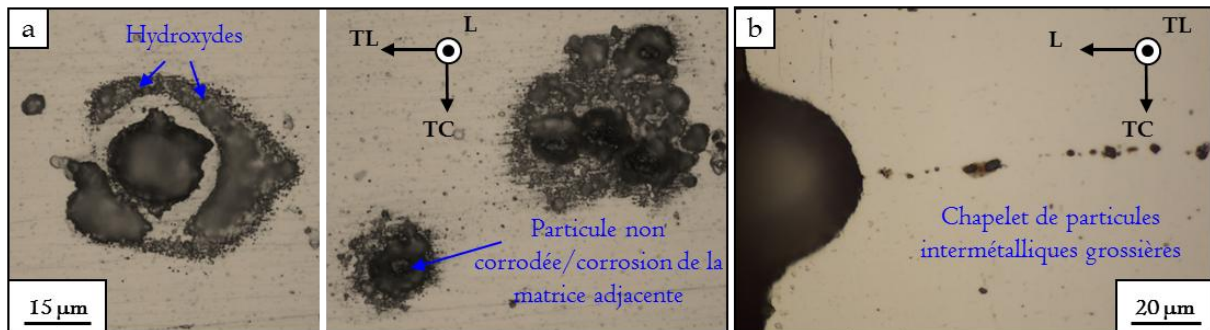


Figure I-1 : Micrographies optiques de la morphologie des piqûres de corrosion dans l'alliage AW2050 après 72 heures d'immersion en milieu NaCl 0,7 M - a) En surface ; b) En coupe.

Toutefois, compte-tenu des hétérogénéités de composition et donc de potentiel au sein de ces particules (cf. Partie I), les zones les moins nobles de ces particules peuvent aussi être préférentiellement dissoutes. La corrosion par piqûres ne fait pas l'objet de cette étude ; cependant, il est important d'apporter quelques précisions étant donné les interactions pouvant exister entre différentes formes de corrosion, en particulier ici entre corrosion par piqûres et corrosion intergranulaire et/ou intragranulaire. Effectivement, au potentiel de corrosion, la cinétique de corrosion est limitée par la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène. Ainsi, le développement de piqûres limitera la propagation de la corrosion intergranulaire/intragranulaire, la disponibilité de l'oxygène étant limitée. La corrosion par piqûres pourra également avoir des conséquences sur l'évolution des paramètres électrochimiques de l'alliage au cours des essais de corrosion. Il est donc nécessaire de préciser que selon le plan de la tôle exposé à l'électrolyte, la corrosion par piqûres sera plus ou moins sévère. En effet, il a été observé que, dans le plan (L-TL), la densité de précipités intermétalliques grossiers de type Al-Cu-Fe-Mn était plus importante que dans le plan (TL-TC) ; le phénomène de corrosion par piqûres sera donc plus sévère dans le plan (L-TL). Par ailleurs, la distribution des particules intermétalliques grossières peut également s'avérer hétérogène au sein d'un même plan de la tôle ; par conséquent la densité de piqûres pourra

varier d'un échantillon à l'autre ce qui pourra avoir un impact fort sur la densité de défauts de corrosion intergranulaire. Notons également que les piqûres de corrosion vont jouer un rôle important dans les phénomènes de corrosion intergranulaire et intragranulaire de l'alliage de l'étude puisqu'elles peuvent constituer des zones d'amorçage pour ces défauts de corrosion. En effet, il a été observé, par exemple, que la corrosion intergranulaire pouvait s'amorcer au niveau du joint de grains lui-même mais aussi au niveau d'une particule intermétallique grossière présente à proximité d'un joint de grains.

I.2. Analyse de la morphologie et de la cinétique de propagation des défauts de corrosion pour l'alliage AW2050 à l'état T34

L'observation de la surface des échantillons à l'issue des essais d'immersion continue (Figure I-2a), et cela pour toutes les durées d'immersion testées, montre que l'alliage AW2050 à l'état T34 est sensible à la corrosion intergranulaire, malgré l'absence de précipités T_1 aux joints de grains. Ce résultat soulève des questions quant au rôle des précipités T_1 sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 ; effectivement, contrairement à ce qui est avancé dans la littérature, la présence de précipités T_1 ne semble pas obligatoire pour observer une sensibilité à la corrosion intergranulaire pour les alliages Al-Cu-Li-X. Il est possible d'imaginer que des éléments d'alliage ségrégués aux joints de grains seraient à l'origine de ce comportement en corrosion. Ce point sera discuté plus tard dans cette partie du manuscrit. Ces observations mettent en évidence plusieurs caractéristiques pour ce qui concerne les défauts de corrosion développés sur l'alliage AW2050 à l'état T34. Tout d'abord, la répartition des joints de grains corrodés n'est pas homogène. Plusieurs joints de grains peuvent être corrodés dans une même zone alors que la surface avoisinante ne présente que des piqûres de corrosion (Figure I-2b). D'autre part, des halos plus ou moins circulaires sont observés autour des zones de corrosion intergranulaire (Figure I-2a et Figure I-2b).

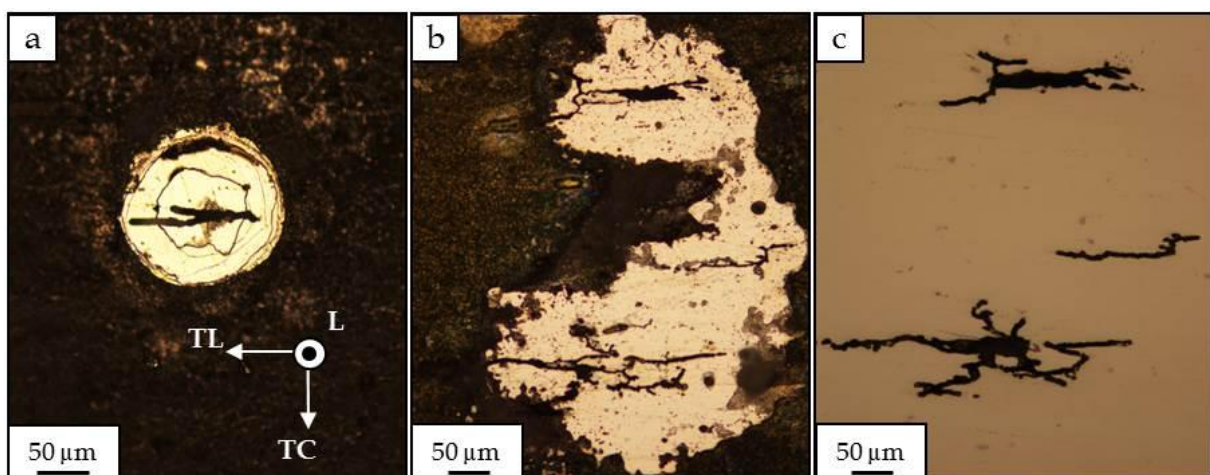


Figure I-2 : Micrographies optiques de halos formés autour de défauts de corrosion intergranulaire pour l'alliage AW2050 à l'état T34 après CI 72 h - a) et b) Halos circulaires et de forme variable ; c) Micrographie b) après polissage de la surface exposée.

Ces halos, aussi appelés « rings » dans la littérature, seraient associés à la localisation des réactions anodiques et cathodiques sur des sites différents [20], [21]. Les réactions anodiques

ont lieu à l'intérieur des halos comme en témoigne la présence de défauts de corrosion intergranulaire. L'extérieur des halos est le siège de réactions cathodiques menant à la formation d'ions OH^- , donc à une légère augmentation du pH sur l'ensemble de la zone où la réaction cathodique est localisée et entraînant ainsi la précipitation d'hydroxydes d'aluminium sous forme de produits de corrosion. Sous ce dépôt d'hydroxydes, seules des piqûres de corrosion sont observées (Figure I-2c).

Ainsi, ces observations pourraient signifier qu'après un temps donné d'immersion, la majorité de la surface recouverte de produits de corrosion est « protégée » et que, par conséquent, les phénomènes de corrosion intergranulaire sont fortement ralentis en surface. En revanche, à l'intérieur des halos, c'est-à-dire au niveau des zones anodiques, les défauts de corrosion intergranulaire peuvent se propager dans l'épaisseur de la tôle. De façon à vérifier ces hypothèses, des sections transverses d'échantillons corrodés pendant des durées d'immersion différentes ont été observées. La Figure I-3 montre l'évolution de la morphologie de défauts de corrosion intergranulaire après des essais CI 24 h, CI 72 h et CI 168 h. Ces observations en coupe ont été effectuées sur des échantillons différents mais une attention particulière a été portée à la sélection d'observations représentatives de l'évolution de l'endommagement en corrosion au cours du temps d'immersion. Certes, comme nous le verrons juste après, la distribution de la profondeur et de la largeur des défauts de corrosion intergranulaire peut s'avérer très hétérogène pour un même temps d'immersion et pour un même échantillon. Néanmoins, l'observation en coupe (plan (L-TC)) d'échantillons corrodés montre que globalement, au cours de l'immersion, les défauts de corrosion intergranulaire ont tendance à s'élargir dans la direction TC. Ces observations sont en bon accord avec l'analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion effectuée sur ces mêmes échantillons. En effet, lorsque l'on trace la distribution de la largeur des défauts de corrosion (direction TC, plan (L-TC)) pour différentes durées d'immersion, on note que ces distributions tendent à se déplacer vers des valeurs plus élevées pour des temps d'immersion plus longs (Figure I-4a). On retrouve ce résultat lorsque l'on calcule les valeurs moyennes des largeurs des défauts de corrosion dans la direction TC pour les trois durées d'immersion avec des largeurs qui augmentent quand la durée d'immersion augmente (Figure I-5a). La largeur moyenne dans la direction TC des défauts de corrosion intergranulaire calculée pour chaque temps d'immersion semble donc assez représentative de l'endommagement en corrosion observé. Pour des temps courts d'immersion, le défaut de corrosion se limite à la zone du joint de grain. Puis le défaut de corrosion se propage à l'intérieur du grain pour parfois mener jusqu'à la corrosion d'un grain entier si deux joints de grains suffisamment proches sont corrodés. Lorsqu'un défaut de corrosion intergranulaire se propage jusqu'à une particule intermétallique grossière, les mêmes processus que ceux présentés précédemment opèrent : la matrice adjacente à la particule intermétallique est dissoute (Figure I-6). Après le passage de la particule, le défaut de corrosion intergranulaire continue à se propager selon le chemin préférentiel constitué par le joint de grain.

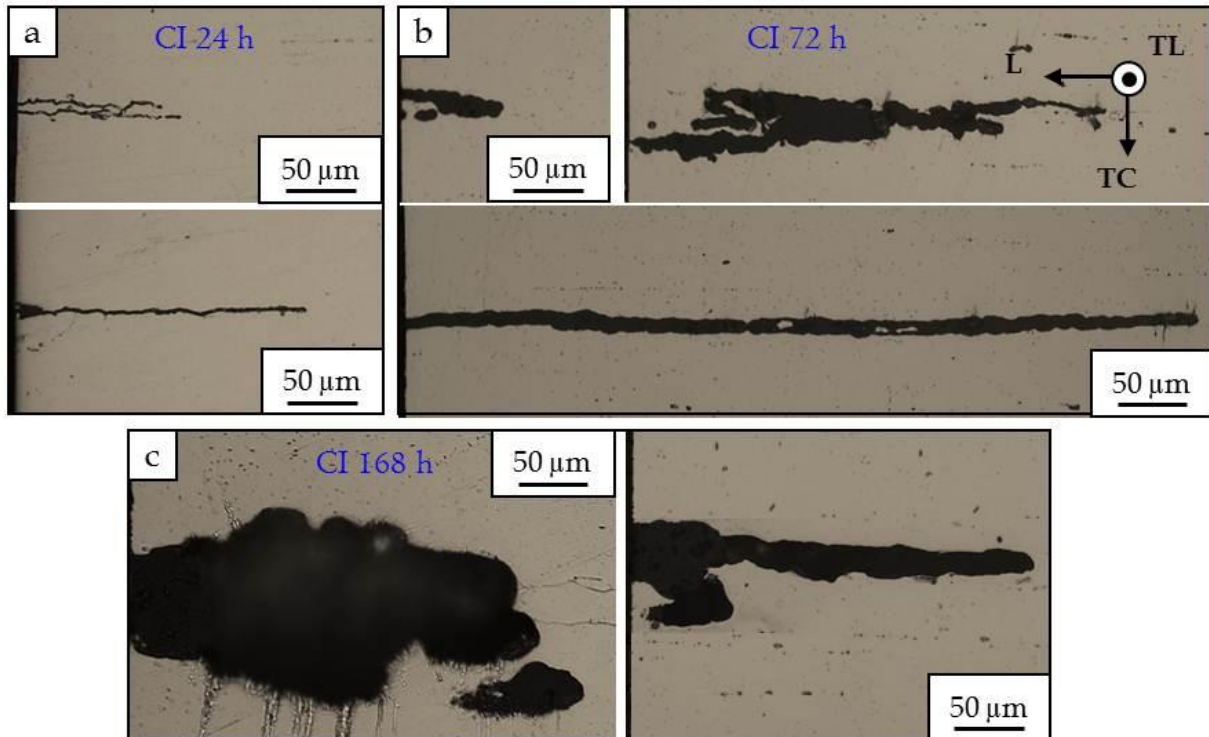


Figure I-3 : Micrographies optiques montrant l'évolution de la morphologie de la corrosion intergranulaire pour l'alliage AW250 à l'état T34 en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 0,7 M - a) Après CI 24 h ; b) Après CI 72 h ; c) Après CI 168 h.

L'observation des distributions des profondeurs (direction L, plan (L-TC)) des défauts de corrosion (Figure I-4b) montre qu'il est plus difficile d'établir une corrélation entre la propagation en profondeur des défauts de corrosion et le temps d'immersion. Ce résultat peut être considéré comme inhérent au caractère très aléatoire du phénomène de corrosion. Cependant, des éléments peuvent être apportés pour interpréter ces résultats. Comme attendu, l'échantillon CI 24 h ne présente pas, sur la base des observations effectuées, de défauts très longs contrairement à l'échantillon CI 72 h (Figure I-4b). Ce dernier échantillon présente une distribution des profondeurs de défauts relativement homogène mais il est difficile de statuer sur ce cas puisque la densité linéaire de défauts intergranulaires y est très faible en raison d'un nombre important de piqûres de taille conséquente ($> 10 \mu\text{m}$) ce qui n'est pas le cas pour les deux autres échantillons (Figure I-5c). Pour l'échantillon CI 168 h, beaucoup de défauts de faible profondeur ont été observés ainsi que des défauts plus profonds mais avec des profondeurs voisines de celles relevées pour l'échantillon CI 24 h (Figure I-4b). Il en résulte que la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire (direction L, plan (L-TC)) est inférieure après 168 heures d'immersion par rapport à une immersion de 24 heures (Figure I-5b).

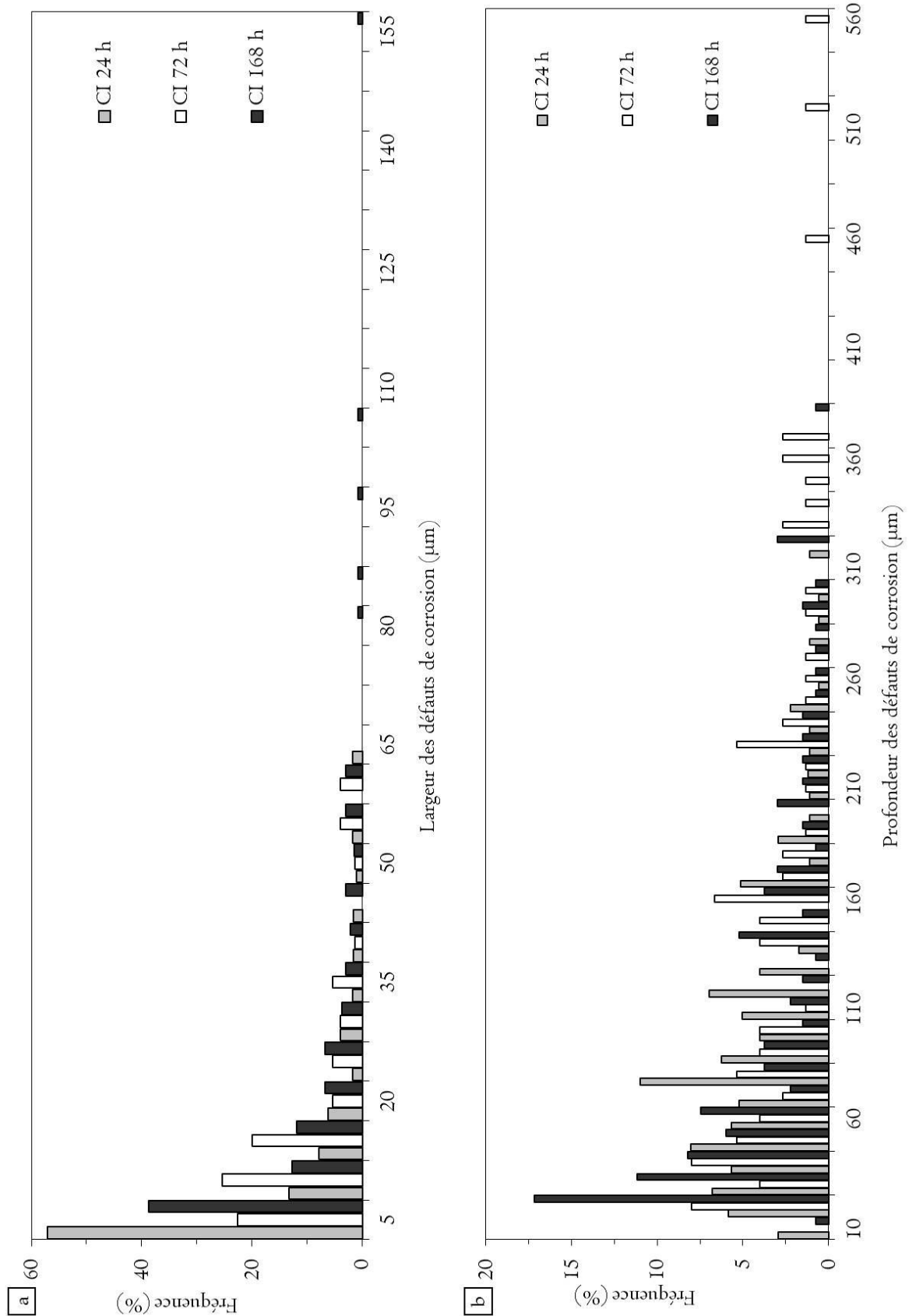


Figure I-4 : Etude de la propagation des défauts de corrosion intergranulaire pour l'alliage AW2050 à l'état T34 (plan L-TC) pour différentes durées d'immersion – a) Selon la direction TC (distribution des largeurs des défauts de corrosion) ; b) Selon la direction L (distribution des profondeurs des défauts de corrosion).

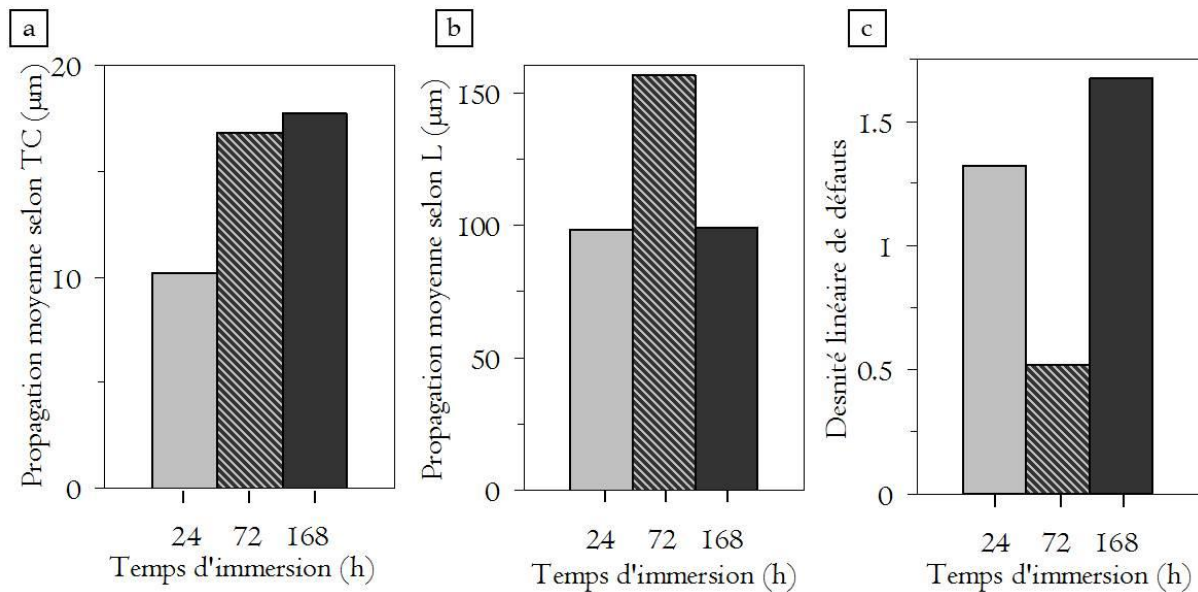


Figure I-5 : Analyse statistique quantitative de l'endommagement en corrosion après CI 24 h, CI 72 h et CI 168 h pour l'alliage AW2050 à l'état T34 - a) Propagation moyenne des défauts de corrosion intergranulaire selon TC (largeur des défauts) ; b) Propagation moyenne des défauts de corrosion intergranulaire selon la direction L (profondeur des défauts) ; c) Densité linéaire représentant le nombre de défauts de corrosion intergranulaire par millimètre observé en coupe.

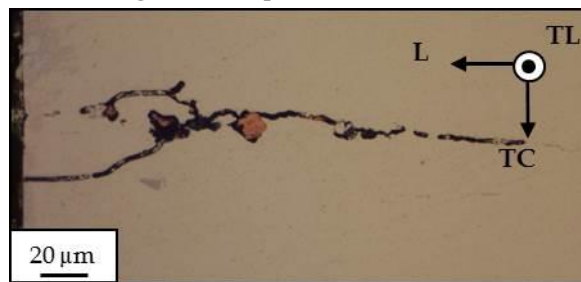


Figure I-6 : Micrographie optique d'une particule intermétallique grossière contournée par un défaut de corrosion intergranulaire.

Pour ce qui concerne la densité de défauts de corrosion intergranulaire, comme dit précédemment, après 72 heures d'immersion continue, cette valeur est très faible du fait de l'interaction entre corrosion intergranulaire et corrosion par piqûres. Pour l'échantillon CI 168 h, la densité de défauts de corrosion intergranulaire est légèrement supérieure (1,7 défauts par millimètre de coupe observée contre 1,3 pour l'échantillon CI 24 h) (Figure I-5c). Ce résultat pourrait traduire l'amorçage de nouveaux défauts de corrosion intergranulaire en surface. Néanmoins, compte-tenu de l'hypothèse précédente quant à la limitation assez rapide des phénomènes de corrosion en surface, il est plus probable qu'il s'agisse d'un même défaut de corrosion qui se soit ramifié en se propageant au cœur du matériau au niveau de plusieurs joints de grains non reliés entre eux par des sillons de corrosion sur les sections transverses observées.

Ainsi, lorsque l'on étudie l'influence de la durée d'immersion sur la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire, les principales observations sont l'élargissement des défauts de corrosion selon TC, sans pour autant traduire une très forte ramification des défauts de corrosion puisque la majorité des observations n'ont montré qu'un ou deux joints de grains

corrodés selon TC. L'augmentation de la durée d'immersion n'aurait pas tellement d'effet sur l'amorçage de défauts de corrosion en surface au-delà de 24 heures d'immersion, les évolutions majeures ayant lieu au cours des toutes premières heures d'immersion de l'échantillon. De la même façon, l'augmentation de la durée d'immersion induit globalement une augmentation de la profondeur des défauts selon la direction L bien que la majeure évolution semble avoir lieu au cours des 24 premières heures. Il est nécessaire de préciser que ces interprétations sont basées sur des observations de l'échantillon en deux dimensions alors qu'un défaut de corrosion a bien entendu une géométrie 3D. Il est néanmoins possible de citer les travaux de Knight *et al.* qui se sont attachés à caractériser l'évolution de la corrosion intergranulaire en tomographie à rayon X de différents alliages d'aluminium [22], [23]. Cette technique qui permet de reconstruire en trois dimensions le volume de l'échantillon confirme que la propagation des défauts de corrosion est ralentie au cours de l'essai d'immersion. La propagation plus limitée des défauts de corrosion selon la direction L après 24 heures d'immersion peut être liée en partie à l'appauvrissement en oxygène de la solution au cours du temps d'immersion. De plus, l'élargissement des défauts selon la direction TC peut être un facteur expliquant ce phénomène de ralentissement de la propagation des défauts de corrosion selon la direction L. Il faut noter également que tous les joints de grains n'ont pas la même sensibilité à la corrosion. Il est possible que le ralentissement de la propagation d'un défaut de corrosion intergranulaire soit dû à des changements dans les paramètres cristallographiques des joints de grains : si l'on considère un joint de grain A d'une forte sensibilité à la corrosion et un joint de grain B dans la continuité du premier moins sensible à la corrosion, à l'embranchement entre ces joints de grains, le phénomène de corrosion peut être ralenti voire stoppé. Cette hypothèse pourrait notamment expliquer la forte dispersion des profondeurs de défauts quel que soit le temps d'immersion considéré. L'analyse statistique de l'endommagement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34 dans le plan (TL-TC) (plan exposé à l'électrolyte) permet donc difficilement d'établir une cinétique de propagation des défauts de corrosion intergranulaire. En revanche, on peut noter, sans donner trop de détails, que l'exposition du plan (L-TL) au milieu agressif induit une distribution des dimensions des défauts de corrosion relativement homogène. L'observation en coupe d'échantillons exposés au milieu agressif selon le plan (L-TL) a permis de mettre en évidence une corrosion de type feuilletante (déchaussement des joints de grains). La sensibilité à la corrosion feuilletante dans ce plan est liée à l'orientation des grains. Dans ce cas, la propagation de la corrosion s'effectue préférentiellement parallèlement à la surface exposée dans les directions L et TL. Dans la direction TC, l'endommagement en corrosion évolue très peu au cours du temps d'immersion. Ainsi, des produits de corrosion volumineux s'accumulent à quelques dizaines de microns de la surface menant à l'ouverture mécanique des joints de grains. Compte-tenu de l'orientation des grains par rapport au plan d'exposition de l'échantillon, il n'y a pas de dispersion significative pour ce qui concerne la propagation des défauts de corrosion dans les directions TL et TC : par conséquent, le nombre d'échantillons analysés est suffisant pour que les dimensions moyennes des défauts dans ces deux directions varient de manière monotone avec le temps de séjour dans l'électrolyte. Les résultats, non présentés ici, montrent, comme

dans le cas de l'exposition du plan (TL-TC), une évolution non linéaire avec le temps d'immersion. On notera que l'influence du plan d'exposition sur les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire a été modélisée par plusieurs auteurs [24].

I.3. Influence du revenu sur la morphologie et les cinétiques de propagation des défauts de corrosion

Comme cela a été montré dans la partie consacrée à la caractérisation du matériau, le traitement de revenu a pour conséquence la précipitation de la phase T_1 à la fois dans la matrice et aux joints/sous joints de grains de l'alliage. Au cours du revenu à 155 °C, la précipitation de la phase T_1 débute aux joints et sous-joints de grains de l'alliage pour s'étendre ensuite à l'ensemble du grain à l'état dit « revenu » (pour simplifier, on appellera « échantillon revenu » ou « état revenu » l'alliage AW2050 revenu à 155 °C pendant 30 heures ; si la durée du revenu est différente, cela sera précisé). Afin de mieux comprendre le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 et notamment de préciser le rôle des précipités T_1 , remis quelque peu en question par les résultats obtenus pour l'alliage à l'état T34, des traitements de revenu avec des temps de revenu intermédiaires entre l'état T34 et l'état revenu ont été appliqués à l'alliage AW2050. Le temps de revenu comprend la montée en température et le maintien à 155 °C. Les durées des traitements thermiques appliqués à l'alliage sont de 3 heures, 5 heures, 9 heures, 12 heures et 30 heures ; les échantillons correspondants étant respectivement notés T34 + 3 h, T34 + 5 h, T34 + 9 h, T34 + 12 h et T34 + 30 h. L'observation de la morphologie de la corrosion à l'issue d'essais de corrosion en immersion continue a permis de mettre en évidence une évolution du mode d'endommagement en corrosion qui est fonction du temps de revenu appliqué (Figure I-7). Ainsi, pour des temps de revenu à 155 °C inférieurs à 5 heures, l'alliage est principalement sensible à la corrosion intergranulaire (Figure I-7a, Figure I-7b et Figure I-7c) alors qu'à partir de 9 heures de revenu, il présente majoritairement une sensibilité à la corrosion intragranulaire (Figure I-7d, Figure I-7e et Figure I-7f). Le changement de mode de corrosion est progressif et, pour des temps de revenu équivalents à 5 heures, l'alliage présente un endommagement mixte. L'évolution de la sensibilité à la corrosion peut s'expliquer, au moins en partie, par la présence et la localisation des phases T_1 . A l'état T34, aucun précipité T_1 n'a, a priori, été observé dans l'alliage. Toutefois, comme dit précédemment, il est possible que certains éléments d'alliage soient ségrégués aux joints de grains ce qui expliquerait la réactivité observée. Cette même hypothèse pourrait expliquer la sensibilité à la corrosion intergranulaire des échantillons T34 + 3 h mais il est aussi probable qu'à ce stade du revenu, la précipitation de la phase T_1 ait débuté aux joints et sous-joints de grains de l'alliage [9]. En accord avec les mécanismes proposés dans la littérature [6], [8], [9], [10], les micro-couplages galvaniques entre la phase T_1 et la matrice mèneraient alors au développement de sillons de corrosion aux joints de grains de l'alliage. Entre 5 heures et 9 heures de traitement thermique, des phases T_1 précipitent au sein de certains grains menant à un endommagement en corrosion mixte. En prolongeant le temps de revenu, la précipitation de la phase T_1 est uniforme dans le matériau

et par conséquent les potentiels du joint de grain et de la matrice sont homogènes ce qui annule les phénomènes de couplage galvanique entre les deux zones. Les joints de grains sont donc plus résistants à la corrosion qu'aux états sous-revenus. Par conséquent, après un essai d'immersion continue, l'alliage à l'état revenu présente une corrosion homogène du grain, dite corrosion intragranulaire (Figure I-8) ; ce résultat corrobore également les données de la littérature.

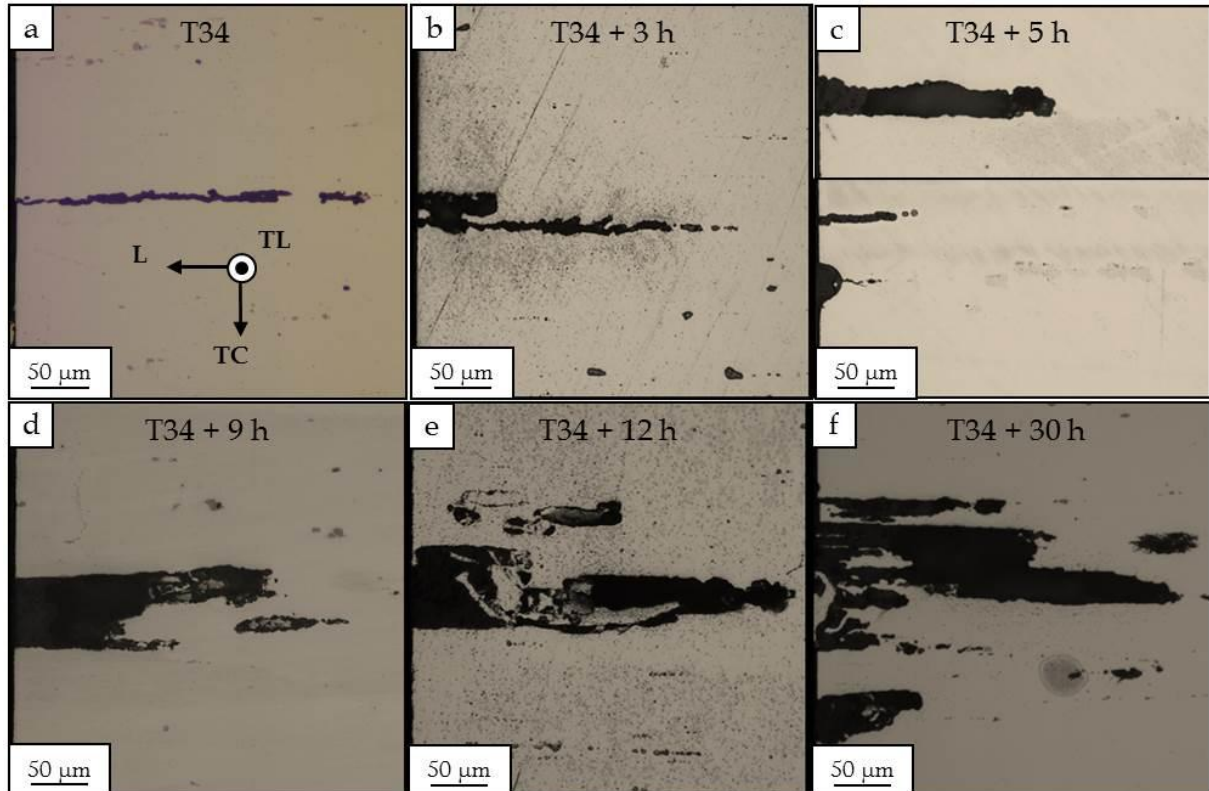


Figure I-7 : Micrographies optiques montrant l'évolution de la morphologie de la corrosion en fonction de la durée du revenu à 155 °C pour l'alliage AW2050 - a) Etat T34 ; b) Etat T34 + 3 h ; c) Etat T34 + 5 h ; d) Etat T34 + 9 h ; e) Etat T34 + 12 h ; f) Etat T34 + 30 h.

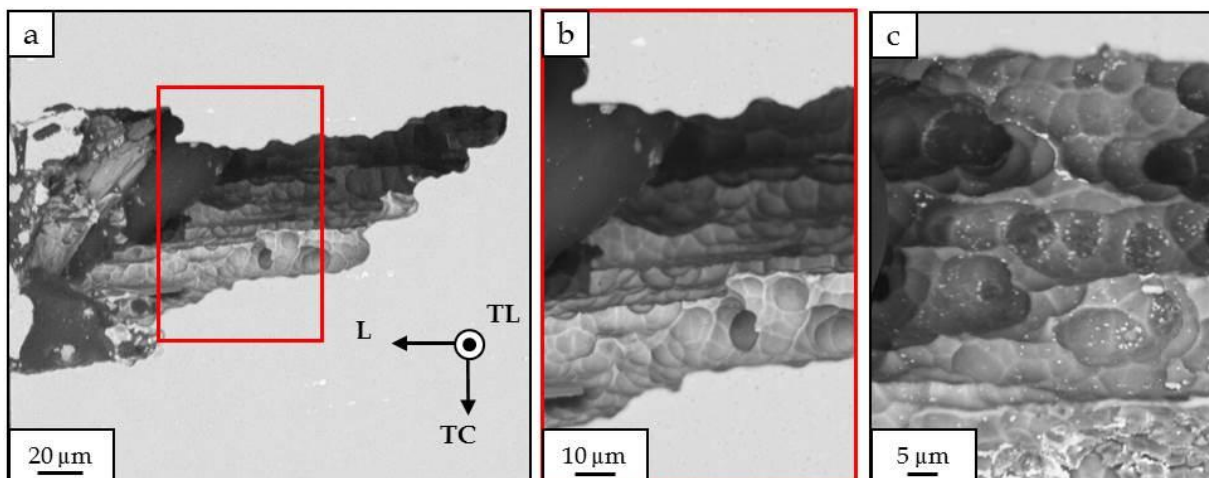


Figure I-8 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un défaut de corrosion intragranulaire en coupe après un essai CI 72 h pour l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu - a) Vue globale du défaut ; b) et c) Zoom.

La Figure I-9 montre l'évolution de la morphologie des défauts de corrosion intragranulaire au cours de l'essai d'immersion pour l'alliage AW2050 à l'état revenu. De manière générale, les défauts de corrosion intragranulaire ont tendance à s'élargir et à se propager au cœur du matériau lorsque le temps d'immersion augmente. Néanmoins, comme dans le cas de l'alliage à l'état T34, une forte dispersion des profondeurs et largeurs de défauts est à noter. L'analyse statistique traduit la difficulté à établir une cinétique de propagation des défauts de corrosion intragranulaire d'autant plus que le nombre de défauts relevé pour les essais CI 24 h et CI 72 h est très faible (Figure I-10). On note par exemple des défauts de corrosion intragranulaire moins profonds et moins larges après 168 heures d'immersion continue qu'après 24 ou 72 heures. Néanmoins, la comparaison des profondeurs de propagation moyenne (direction L) entre l'échantillon T34 et l'échantillon T34 revenu semble montrer que les cinétiques de propagation des défauts de corrosion intergranulaire et intragranulaire sont sensiblement comparables (Figure I-5b et Figure I-10b). En revanche, la propagation des défauts de corrosion intragranulaire selon la direction TC semble en moyenne plus importante que celle des défauts de corrosion intergranulaire (Figure I-5a et Figure I-10a). Ce résultat pourrait être lié à la morphologie des défauts intragranulaires et à la faible ramification des défauts de corrosion intergranulaire. La densité linéaire de défauts de corrosion est en moyenne nettement supérieure pour les échantillons T34 que pour les échantillons T34 revenu (Figure I-5c et Figure I-10c). Ces observations laissent entendre qu'un défaut de corrosion intragranulaire induit un endommagement en volume plus important qu'un défaut de corrosion intergranulaire. En contrepartie, l'amorçage de défauts de corrosion intragranulaire s'avère être plus difficile que l'amorçage d'un défaut de corrosion intergranulaire, ce qui peut être expliqué par la disponibilité de l'oxygène. Ces observations, synthétisées à la Figure I-11, soulèvent la question de l'impact de ces deux morphologies de défauts de corrosion sur le comportement mécanique de l'alliage. Une question sous-jacente concerne la possibilité d'évaluer la profondeur des défauts de corrosion via des essais mécaniques comme cela avait été proposé par Augustin [25].

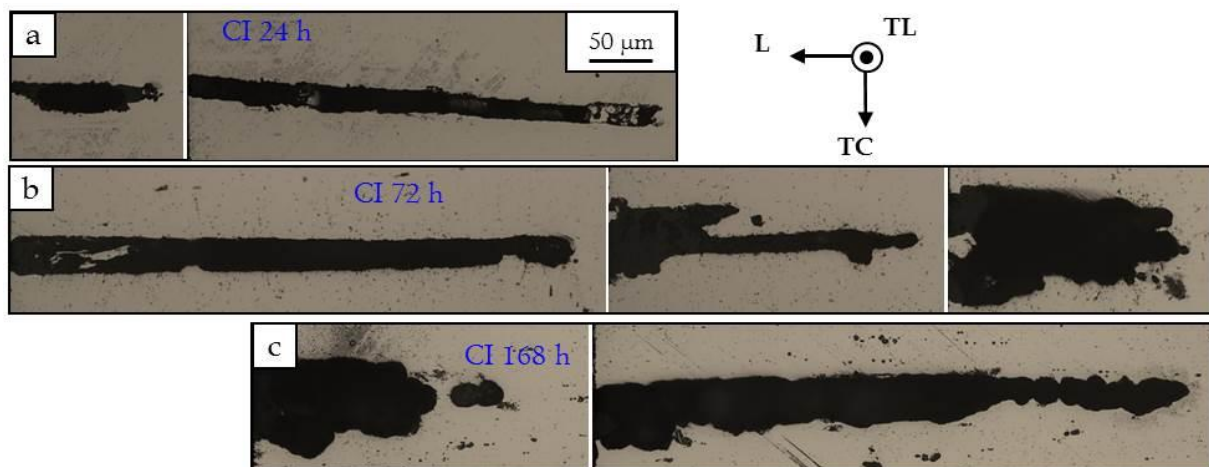


Figure I-9: Micrographies optiques montrant l'évolution de la morphologie de la corrosion intragranulaire pour l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 0,7 M - a) Après CI 24 h ; b) Après CI 72 h ; c) Après CI 168 h.

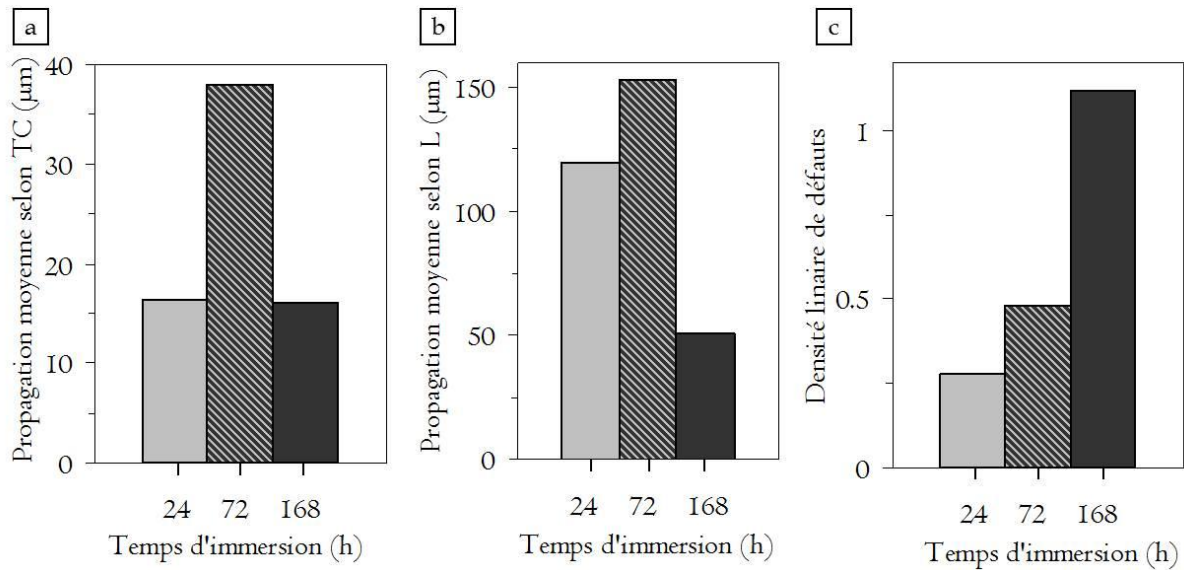


Figure I-10 : Quantification de l'endommagement en corrosion après CI 24 h, CI 72 h et CI 168 h pour l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu - a) Propagation moyenne des défauts de corrosion intragranulaire selon TC (largeur des défauts) ; b) Propagation moyenne des défauts de corrosion intragranulaire selon la direction L (profondeur des défauts) ; c) Densité linéaire représentant le nombre de défauts de corrosion intragranulaire par millimètre observé en coupe.

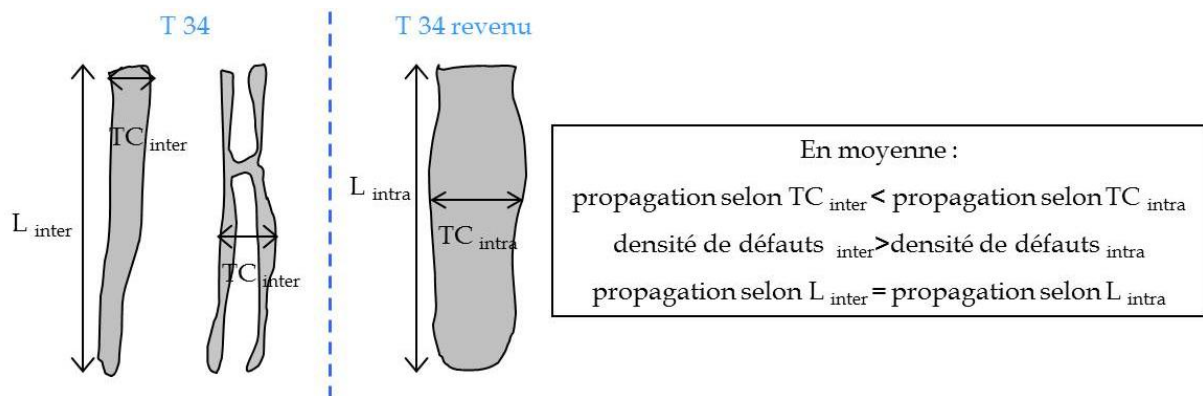


Figure I-11 : Bilan de l'analyse statistique : comparaison des caractéristiques des défauts de corrosion intergranulaire et intragranulaire.

I.4. Influence de la morphologie de la corrosion sur l'abatement des propriétés mécaniques dans l'alliage AW2050

Les résultats précédents ont mis en évidence la difficulté d'obtenir une loi de distribution normale des profondeurs et/ou largeurs de défauts de corrosion compte-tenu du caractère aléatoire de la corrosion. Il est donc difficile de calculer des grandeurs moyennes des profondeurs et/ou largeurs des défauts de corrosion représentatives de la réalité. Pour compléter l'analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion, des essais de traction ont été effectués sur des échantillons corrodés. Ces essais se veulent plus représentatifs de l'endommagement en corrosion global de l'échantillon. Ils sont appelés TpC pour Traction pour Corrosion ; ils ont été mis en place dans une précédente thèse concernant l'alliage 2024 dans le but de confirmer l'analyse statistique des défauts de corrosion et ont,

dans ce cas, montré leur efficacité [26]. Les auteurs ont montré que si la courbe de traction obtenue pour un échantillon corrodé était simplement décalée vers des valeurs de contrainte plus faibles pour un taux de déformation donné par rapport à la courbe obtenue pour un échantillon non corrodé, alors l'épaisseur corrodée pouvait être considérée comme une zone morte mécaniquement. Dans ce cas, le calcul de l'abattement des propriétés mécaniques (contrainte pour un taux de déformation donné) permettait d'estimer la profondeur moyenne des défauts de corrosion intergranulaire dans l'épaisseur de l'éprouvette. Cette approche supposait une répartition uniforme des défauts de corrosion tout le long du fût de l'éprouvette de traction. Dans le cas de l'alliage de l'étude, des essais TpC ont été réalisés après 72 heures et 168 heures d'immersion continue ; les résultats obtenus ont été comparés à ceux d'essais de traction réalisés sur des échantillons sains. Les résultats de ces essais pour l'alliage AW2050 à l'état T34 sont présentés à la Figure I-12 ; ils ne montrent pas d'abattement de la contrainte à taux de déformation donné pour les essais CI 72 h comme pour les essais CI 168 h. En revanche, on relève que le taux de déformation à rupture est légèrement affecté par la pré-immersion de l'éprouvette. Ce résultat traduit « l'absence » de zone morte ou du moins le fait que l'épaisseur corrodée a des caractéristiques telles que, dans les conditions choisies pour l'essai mécanique, elle ne peut pas être détectée. Ceci peut s'expliquer par la faible densité linéaire de défauts de corrosion mais également par l'orientation et la forme des grains au sein du plan d'exposition de l'éprouvette. En effet, comme le montre la Figure I-13a, il est difficile d'envisager la présence d'une zone morte compte-tenu de la propagation préférentielle des défauts dans la direction L. Il semble plus probable que la rupture prématurée de l'éprouvette soit liée à l'effet d'un seul long défaut plutôt qu'à la réponse globale de l'éprouvette.

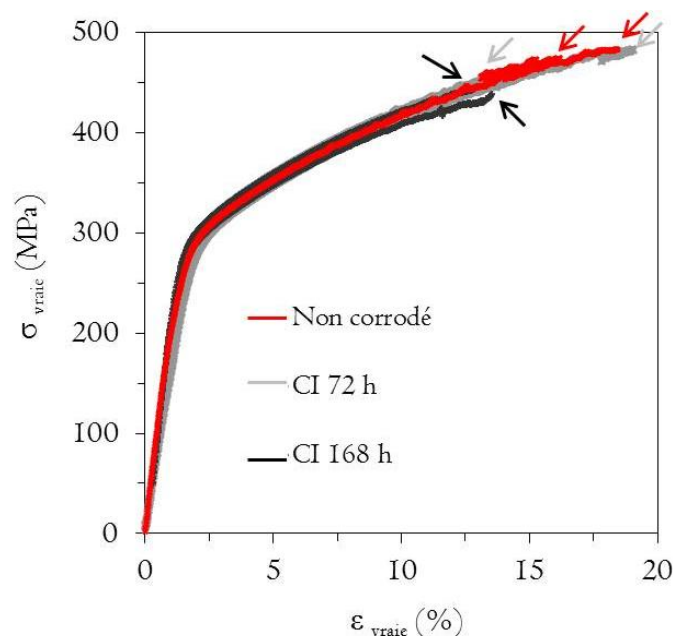


Figure I-12 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Courbes rationnelles de traction obtenues pour des éprouvettes sollicitées en traction avant corrosion (non corrodées) et après CI 72 h et CI 168 h. Deux courbes sont représentées pour chaque condition. Les flèches indiquent la rupture de l'éprouvette.

Pour ce qui concerne l'effet de la durée de pré-immersion en milieu NaCl, les courbes de traction ne traduisent pas d'évolution des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la

durée de pré-immersion. Ce résultat est en assez bon accord avec l'analyse statistique qui montrait à la fois un ralentissement de la propagation des défauts de corrosion au cours du temps d'immersion et une forte dispersion des profondeurs des défauts de corrosion quelle que soit la durée d'immersion considérée. Il est probable qu'en exposant un plan différent de la tôle, en l'occurrence le plan (L-TL) pour lequel les défauts de corrosion se développent parallèlement à la surface d'exposition, les résultats soient différents. En effet, dans ce cas, la présence d'une zone morte serait plus probable et le protocole TpC pourrait alors être applicable. Néanmoins, l'observation des faciès de rupture après CI 72 h permet de mettre en évidence des caractéristiques liées au phénomène de corrosion (Figure I-13). On peut observer la présence de « cupules » d'une dizaine de micromètres de diamètre dans la zone correspondant aux défauts de corrosion intergranulaire (Figure I-13b). Il ne s'agit pas de cupules d'origine mécanique liées à la présence de phases intermétalliques grossières puisqu'aucune particule n'est observée en fond de ces « cupules » (Figure I-13c). Par ailleurs, leur surface lisse et leur forme arrondie laissent penser qu'il s'agit plus probablement de figures de corrosion liées à la dissolution des grains adjacents aux défauts de corrosion intergranulaire. L'endommagement de ces grains n'est pas visible sur les observations réalisées en coupe sur des échantillons qui n'ont pas été soumis à un essai de traction ; cela peut certainement s'expliquer par le fait que ces coupes n'offrent qu'une vision 2D du défaut de corrosion. Néanmoins la comparaison des Figure I-14a et Figure I-14b permet de faire une analogie entre ces deux visions de l'endommagement en corrosion. Dans la littérature, la présence de ces « cupules » est parfois assimilée à un effet de l'hydrogène [27]. Toutefois, des éprouvettes de l'alliage AW2050 T34 ont été chargées cathodiquement en hydrogène puis soumises à un essai de traction : ces figures de corrosion n'ont pas été mises en évidence (Figure I-15). Ainsi, l'hypothèse que ces figures de corrosion puissent traduire un effet de l'hydrogène n'a pas été retenue.

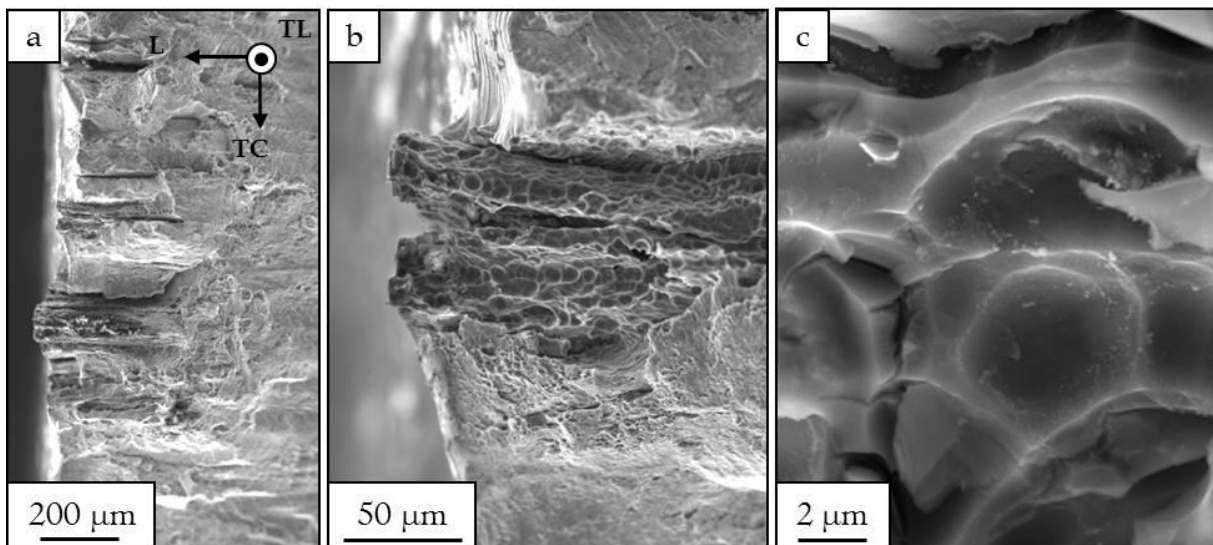


Figure I-13 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Micrographies MEB en mode électrons secondaires du faciès de rupture d'éprouvettes immergées pendant 72 heures en immersion continue et rompues en traction selon la direction TL.

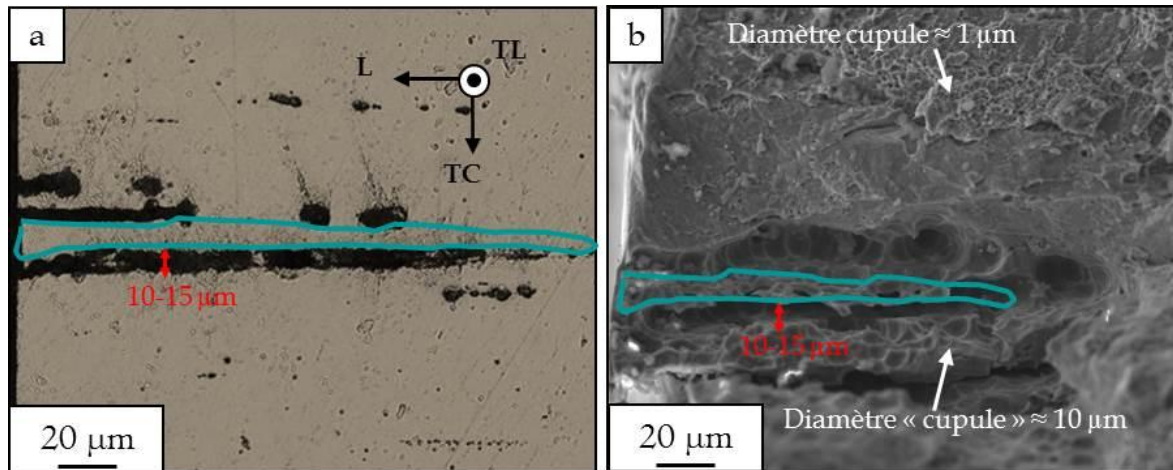


Figure I-14 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Observations de défauts de corrosion intergranulaire développés au cours d'essais CI 72 h - a) Micrographie optique en coupe d'un défaut de corrosion ; b) Micrographie MEB en mode électrons secondaires d'un défaut de corrosion sur un faciès de rupture.

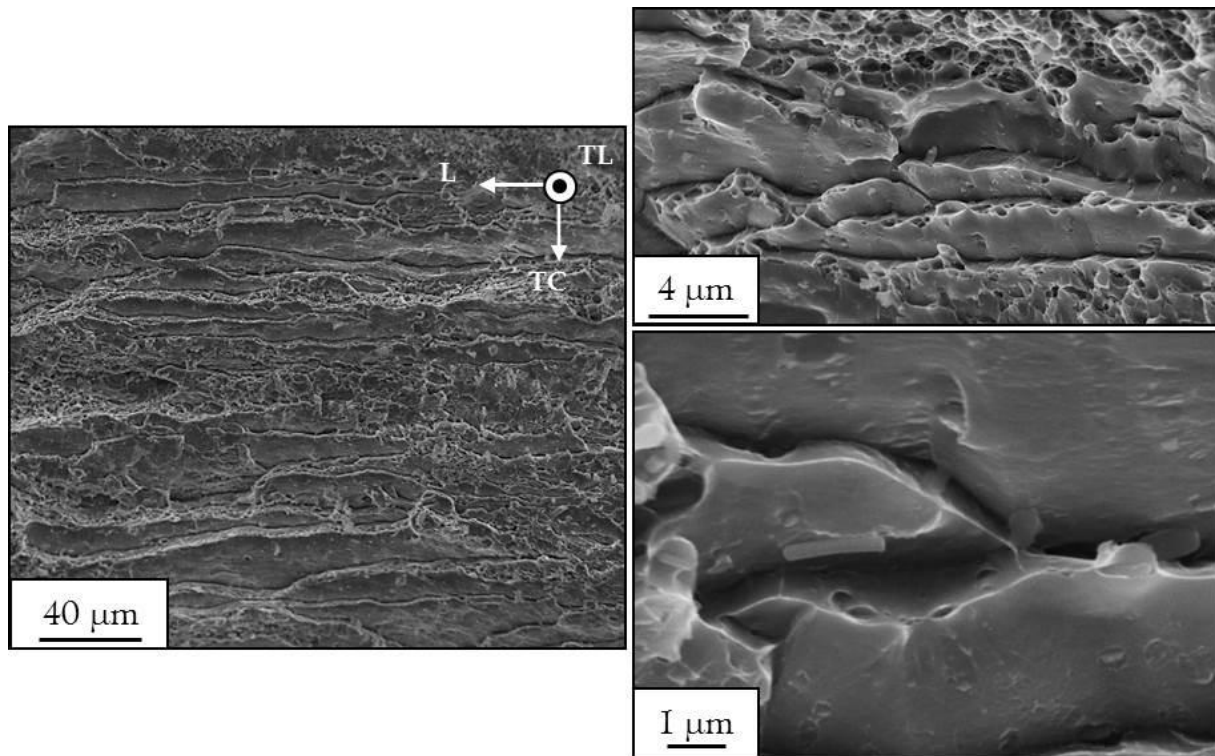


Figure I-15 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Micrographies MEB en mode électrons secondaires du faciès de rupture d'éprouvettes rompues en traction après un chargement cathodique d'une durée de 48 heures en bain de sels fondus.

Pour l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu, les résultats présentés à la Figure I-16 mettent en évidence un abattement de la contrainte à rupture à taux de déformation donné pour les éprouvettes CI 168 h contrairement aux résultats obtenus pour l'état T34. Cet abattement est relativement faible, environ 3,5 % ; il met cependant en évidence l'influence de l'état métallurgique sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 avec des morphologies de corrosion très différentes qui n'impactent pas de la même façon les propriétés mécaniques du matériau. La morphologie des défauts de corrosion à l'état T34 revenu, qui sont des défauts de corrosion intragranulaire, est telle qu'elle induit la formation d'une zone morte non

portante mécaniquement. Cela est certainement lié au fait qu'à profondeur de défauts égale, un défaut de corrosion intragranulaire affecte un volume de matière beaucoup plus important qu'un défaut intergranulaire. Toutefois, vu que l'abatement observé est très faible, il n'a pas semblé raisonnable de remonter à une épaisseur moyenne de zone corrodée. Par ailleurs, on notera que les résultats montrent une baisse de la déformation à rupture pour les échantillons corrodés pour l'alliage AW2050 à l'état revenu comme pour l'alliage à l'état T34.

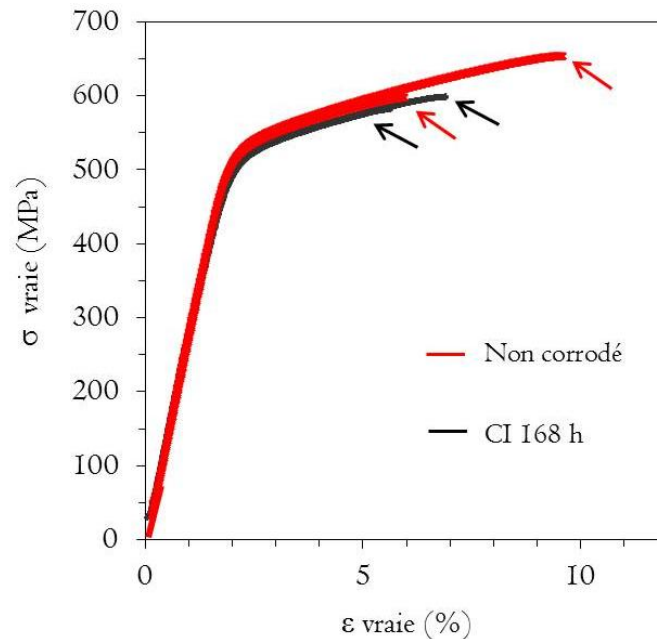


Figure I-16 : Alliage AW2050 à l'état T34 revenu - Courbes rationnelles de traction obtenues pour des éprouvettes sollicitées en traction avant corrosion et après CI 168 h. Les flèches indiquent la rupture de l'éprouvette.

Les faciès de rupture obtenus pour l'alliage à l'état T34 revenu sont comparables à ceux observés pour l'alliage à l'état T34 (Figure I-17).

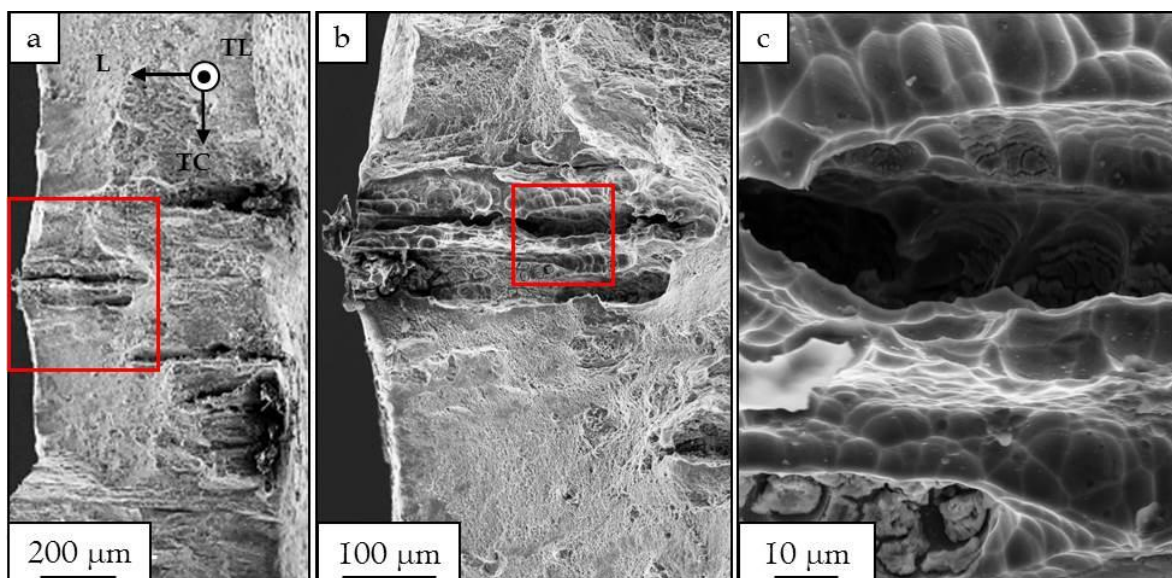


Figure I-17 : Micrographies MEB en mode électrons secondaires du faciès de rupture d'éprouvettes d'alliage AW2050 à l'état T34 revenu immergées pendant 72 heures en immersion continue et rompues en traction.

Synthèse I

Les résultats obtenus pour ce qui concerne la sensibilité à la corrosion d'échantillons de l'alliage AW2050 revenu à 155 °C pendant des durées variables confirment les données de la littérature. A l'état T34, l'alliage AW2050 est sensible à la corrosion intergranulaire ; quand ce matériau est soumis à un revenu, il devient progressivement sensible à la corrosion intragranulaire, si bien qu'après un revenu de 30 heures, seuls des défauts de corrosion intragranulaire sont observés. Les précipités T_1 jouent un rôle majeur dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050. Cependant, la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage à l'état T34, dans cette étude, est encore inexplicée compte-tenu de l'absence de précipités aux joints de grains de l'alliage. Afin d'expliquer le phénomène de corrosion intergranulaire dans l'alliage de l'étude, les recherches se porteront par la suite sur les phénomènes de ségrégation d'éléments d'alliage aux joints de grains et sur l'influence de plusieurs autres variables métallurgiques telles que la nature des joints de grains.

Lors d'essais d'immersion continue, la morphologie de la corrosion (profondeur, largeur, densité de défauts), à l'état T34 comme à l'état revenu, semble fortement dépendante des premiers temps d'immersion de l'échantillon. On observe notamment la formation de halos autour des défauts de corrosion et l'accumulation de produits de corrosion à l'extérieur de ces halos qui limitent fortement l'amorçage de nouveaux défauts de corrosion. La question est alors de savoir si la formation de ces halos de corrosion est purement aléatoire ou si certaines variables métallurgiques influencent le phénomène. De plus, il a été observé un ralentissement de la propagation des défauts de corrosion au cours de l'essai d'immersion. Cela peut s'expliquer en partie en considérant l'évolution de la quantité d'oxygène disponible en fond de défaut au cours d'un essai. Toutefois, certaines variables métallurgiques pourraient aussi jouer un rôle dans la propagation des défauts de corrosion.

Après immersion continue, la densité de défauts de corrosion intragranulaire développés dans l'alliage AW2050 à l'état revenu (30 heures à 155 °C) est plus faible que la densité de défauts de corrosion intergranulaire développés à l'état T34. En revanche, les défauts de corrosion intragranulaire sont plus larges, avec une plus forte propagation selon la direction TC, que les défauts de corrosion intergranulaire. Cela se traduit par un abattement des propriétés mécaniques plus marqué pour l'alliage AW2050 à l'état revenu que pour l'alliage à l'état T34.

II. Comportement électrochimique de l'alliage AW2050

II.1. Comportement électrochimique de l'alliage AW2050 à l'état T34

Afin de mieux caractériser le comportement en corrosion de l'alliage AW2050, des mesures électrochimiques ont été effectuées au cours des essais d'immersion continue. En effet, les mesures de potentiel libre et le tracé des courbes de polarisation permettent dans une certaine mesure d'apprécier la sensibilité à la corrosion d'un matériau métallique. A l'état T34, l'alliage AW2050 prend en milieu NaCl 0,7M un potentiel (OCP) d'environ - 0,62 V/ECS au bout de 10 minutes (Figure II-1a). Cette valeur est conforme à celle relevée dans la littérature dans ce même milieu [9]. Le balayage en potentiel, depuis cette valeur d'OCP, dans le domaine cathodique met en évidence un plateau de réduction de l'oxygène avec des valeurs de densité de courant voisines de $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Le balayage depuis l'OCP dans le domaine anodique se traduit par des densités de courant anodique qui augmentent rapidement traduisant l'oxydation de l'aluminium en ions Al³⁺. L'alliage à l'état T34 ne présente pas de palier de passivité dans le domaine anodique ce qui indique que, dans les conditions de l'essai d'immersion continue, l'alliage est sensible à la corrosion en adéquation avec les observations effectuées précédemment. La courbe de polarisation obtenue pour l'alliage AW2050 à l'état T34 en milieu NaCl 0,7 M en balayant des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques met en évidence un seul potentiel de rupture correspondant au potentiel de corrosion E_{corr} de l'alliage à l'état T34 (Figure II-1b). On peut noter que cette valeur est décalée vers des valeurs positives (+ 25 mV) par rapport à la valeur de l'OCP obtenue au bout de 10 minutes. De plus, le palier de diffusion de l'oxygène est plus plat pour la courbe tracée en effectuant un balayage du domaine cathodique vers le domaine anodique. En effet, lorsque l'alliage AW2050 est polarisé dans le domaine cathodique, la réduction de l'oxygène a lieu en particulier au niveau des particules intermétalliques grossières, générant une alcalinisation et donc une dépassivation locale du matériau. Lorsque le balayage en potentiel est effectué à partir de l'OCP, la composante anodique liée à la dissolution localisée autour des intermétalliques du film d'oxyde formé lors des 10 minutes d'immersion à l'OCP s'ajoute à la composante cathodique liée à la réduction de l'oxygène. En revanche, lorsque le balayage débute à des valeurs très négatives par rapport à E_{corr} , la couche d'oxyde est réduite très rapidement et la surface disponible pour réduire l'oxygène est plus importante. Ces hypothèses sont confirmées par des valeurs de densité de courant de réduction en moyenne supérieures dans ce dernier cas.

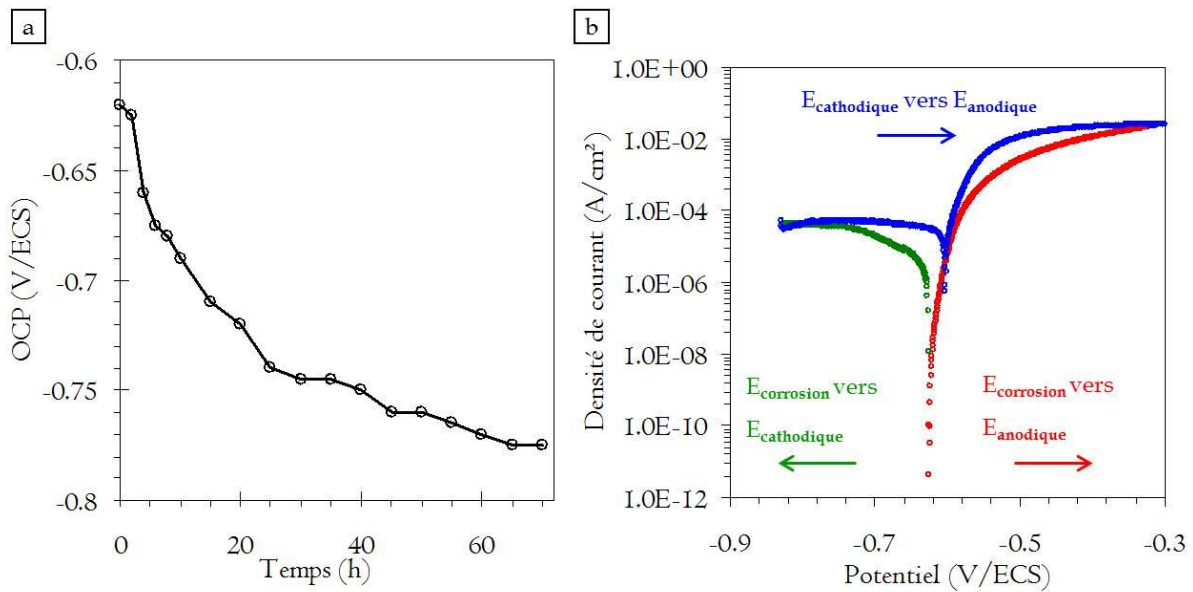


Figure II-1 : Alliage AW2050 à l'état T34 en milieu NaCl 0,7 M - a) Evolution de l'OCP en fonction du temps d'immersion ; b) Courbes $i = f(E)$ selon différents modes de balayage.

Au cours d'un essai d'immersion, le potentiel libre de l'alliage à l'état T34 chute fortement (Figure II-1a). Ce résultat diffère des travaux de la littérature qui ne montrent pas de variation des valeurs de potentiel après 7 jours d'immersion dans les mêmes conditions [2]. L'allure de la courbe représentée à la Figure II-1 est représentative de l'ensemble des mesures effectuées bien que, selon les échantillons exposés, des variations de plus ou moins 50 mV sont à noter. Dans cet exemple-ci, le potentiel libre de l'alliage de l'étude à l'état T34 passe d'une valeur de -0,62 V/ECS en début d'essai à des valeurs pouvant atteindre -0,78 V/ECS après 72 heures d'immersion. Cette chute du potentiel peut traduire un endommagement en corrosion ce qui en soit n'a rien d'étonnant. Cependant, l'allure de la courbe suggère un comportement évolutif au cours de l'essai d'immersion. En effet, l'évolution du potentiel libre peut être décrite en deux étapes. Lors du premier jour d'immersion, une forte chute de potentiel est observée jusqu'à environ -0,74 V/ECS alors que pendant les deux jours suivants, le potentiel devient progressivement constant jusqu'à atteindre au bout du troisième jour d'immersion une valeur proche de -0,78 V/ECS. La vitesse de chute du potentiel libre a été calculée pour quatre essais différents ce qui a mis en évidence un facteur dix entre les vitesses respectives des deux étapes ($5,6 \cdot 10^{-3}$ mV/h lors de la première étape (1^{er} jour d'immersion) contre $5,6 \cdot 10^{-4}$ mV/h lors de la seconde étape). La forte chute de potentiel libre au début de l'immersion de l'échantillon pourrait être liée à la dissolution de la couche passive en surface [28]. Il faut d'ailleurs noter que, pour quelques échantillons, dans les premiers instants de l'immersion, le potentiel a d'abord augmenté pour atteindre une valeur maximale avant de subir la chute décrite précédemment. Un pic était donc observable sur la courbe montrant l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion. Hagyar *et al.* expliquent la présence de ce pic de potentiel par la dissolution de l'aluminium associée à la formation de la couche d'oxyde protectrice [29], [30] avant que le phénomène de dissolution de cette couche passive n'ait lieu. Cependant la formation de la couche d'oxyde (ou du moins l'évolution lors

de l'immersion dans l'électrolyte de la couche d'oxyde formée à l'air) est très rapide et quasi instantanée donc rarement mesurée ce qui, globalement, a été le cas dans cette étude. Une fois cette couche d'oxyde en place, les processus de réduction des protons et de l'oxygène auraient lieu sur la majorité de la surface exposée. L'évolution du potentiel sur la Figure II-1a suggère une corrosion importante de l'alliage lors des premiers temps d'immersion (de 0 et 24 heures) puis, en raison de l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'échantillon, le potentiel se stabilise progressivement pour atteindre un minimum après 72 heures d'immersion. Des mesures de potentiel sur des plus longues durées d'immersion (supérieures à 7 jours) montrent que le potentiel n'évolue plus par la suite. Après une durée suffisamment longue d'immersion, les processus de corrosion semblent donc limités par comparaison à ce qui est observé pour des temps courts d'immersion. Outre le rôle joué par l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'échantillon, l'effet de la durée d'immersion sur l'évolution du potentiel libre pourrait aussi s'expliquer par une évolution de la composition de l'électrolyte au cours du temps. En traçant les courbes de polarisation d'un alliage 2024 en milieu EXCO d'une part dans une solution fraîche et d'autre part dans une solution « usée » (une solution dans laquelle l'alliage a déjà baigné suffisamment longtemps pour induire une modification de sa composition), Keddam *et al.* montrent que le potentiel de corrosion et la densité du courant de corrosion sont plus faibles dans la solution « usée » que dans la solution fraîche [31]. La chute de ces variables a été attribuée dans ces travaux à la diminution de la vitesse de la réaction cathodique. Dans le cadre des travaux présentés ici, la réaction cathodique étant l'étape limitante, pour des longs temps d'immersion, correspondant à une solution « usée », la dissolution de l'alliage peut être ralentie. Le ralentissement des processus électrochimiques peut être relié à la taille des défauts de corrosion intergranulaire. Pour des temps courts d'immersion, la réaction cathodique correspond très probablement à la réduction de l'oxygène à la surface de l'échantillon et, lorsque le défaut de corrosion intergranulaire se propage, en raison de l'acidification locale en pointe du défaut de corrosion, à la réduction des protons dans le défaut de corrosion. Cependant, la réduction de l'oxygène sur les parois du défaut, comme à la surface de l'échantillon, est également possible. Après un temps long d'immersion, des défauts de corrosion intergranulaire profonds sont principalement observés et les produits de corrosion sont accumulés dans les défauts de corrosion et sur la surface de l'échantillon. Ces défauts de corrosion très profonds peuvent alors être considérés comme des zones occluses caractérisées par un électrolyte enrichi en ions chlorures et dans lesquelles la réaction de réduction principale est celle des protons. La réaction de réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu au sein de ces défauts de corrosion, l'oxygène ayant été consommé ; cette réaction est également limitée en surface du fait de l'accumulation des produits de corrosion, ce qui conduit à la chute de la vitesse des réactions électrochimiques dans l'alliage à l'état T34. Cette hypothèse est supportée par le tracé des courbes $i = f(E)$ à différents temps d'immersion (Figure II-2). Pour chaque courbe, un échantillon différent a été utilisé ; malgré une forte dispersion des résultats, associée à une dispersion des mesures de potentiel libre, d'un échantillon à l'autre, des différences entre d'une part la courbe $i = f(E)$ obtenue après 10 minutes d'OCP et, d'autre part les courbes tracées au bout de 24, 48 et 72 heures

d'immersion, sont clairement mises en évidence avec deux potentiels de rupture observés sur les courbes tracées pour des temps longs d'immersion. Le premier potentiel de rupture correspond au potentiel de corrosion (E'_{corr}) qui est plus cathodique que le potentiel de corrosion initial (E_{corr}) et qui correspond au potentiel libre mesuré dans les mêmes conditions après une durée d'immersion équivalente. Le second potentiel de rupture correspond au potentiel de corrosion initial E_{corr} . Un pseudo-palier apparaît entre E'_{corr} et E_{corr} (encadré en pointillés sur la Figure II-2). Ce pseudo-palier, qui correspond à des valeurs de densité de courant anodique relativement élevées, pourrait correspondre à la dissolution des produits de corrosion présents à la surface de l'échantillon et formés lorsque l'échantillon est laissé à son potentiel libre. Après le second potentiel de rupture, E_{corr} , une forte augmentation des densités de courant anodique est observée et la courbe rejoint celle tracée dès le début de l'immersion. Les densités de courant anodique mesurées traduisent alors la dissolution de la surface nue du métal. Afin de compléter ces observations, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur l'alliage AW2050 à l'état T34 au cours d'un essai d'immersion continue.

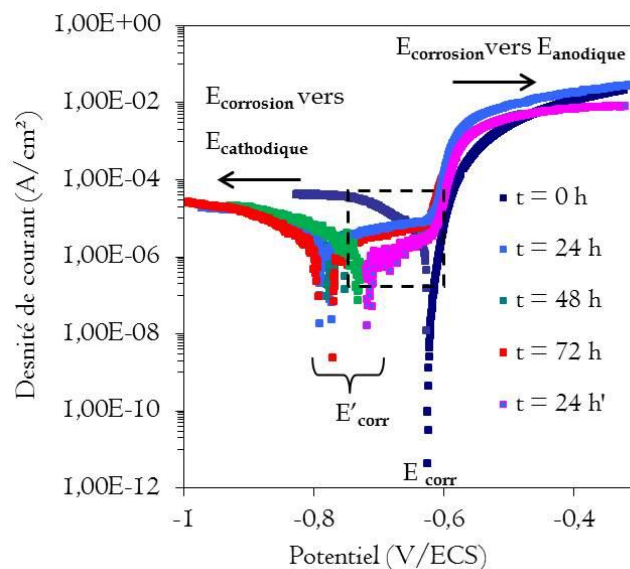


Figure II-2 : Evolution des courbes $i = f(E)$ lors des essais d'immersion en milieu NaCl 0,7 M de l'alliage AW2050 à l'état T34.

Les diagrammes d'impédance obtenus au cours d'un essai d'immersion continue, pour un même échantillon, sont représentés en coordonnées de Nyquist et de Bode à la Figure II-3a, Figure II-3b et Figure II-3c. Ces diagrammes ont été tracés après 10 minutes d'OCP, puis toutes les 24 heures jusqu'à 72 heures d'immersion. Ces essais ont été répétés au moins trois fois. Pour une meilleure lisibilité des figures, seuls quatre diagrammes ont été reportés sur la figure II-3. La première mesure réalisée, notée $t = 0$, est en réalité précédée d'une mesure de potentiel libre de 10 minutes à partir du début de l'immersion. Dans ces conditions, le système n'est pas dans un état stationnaire (figure II-1), et la forte évolution du système au cours des premières minutes d'immersion induit un tracé de l'impédance mal défini dans les gammes de faibles fréquences. Néanmoins, cette mesure a été reportée sur les figures afin de donner une

idée de l'évolution de l'impédance en début d'immersion. Selon l'essai, la valeur de l'impédance à $t = 0$ peut grandement varier mais se situe toujours à une valeur haute par rapport aux autres mesures à des temps d'immersion plus longs. Pour les autres diagrammes tracés après 24 heures d'immersion ou plus, l'échantillon est considéré comme étant dans un état stationnaire (Figure II-1) lors de la mesure d'impédance. Tous les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués de deux boucles capacitives dans le domaine des hautes et moyennes fréquences. D'après la littérature, la première boucle traduirait les processus de corrosion et serait caractéristique de la résistance de transfert de charge de l'échantillon, notée R_t [32]. La seconde boucle, moins bien définie que la précédente, pourrait correspondre à un phénomène contrôlé par le transport de masse, à priori la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde à la surface de l'échantillon. Les représentations de la phase et du module de l'impédance en coordonnées de Bode mettent bien en évidence la présence de deux constantes de temps à haute et moyenne fréquence (Figure II-3b et Figure II-3c). On notera que pour la mesure à $t = 0$, une boucle inductive a été observée dans le domaine des basses fréquences, mais compte-tenu des remarques précédentes, elle n'a pas été prise en considération.

Afin de décrire l'évolution du comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34 au cours de l'essai d'immersion, la valeur de la résistance de transfert de charge R_t a été déterminée à partir de la représentation de l'impédance en coordonnées de Nyquist par extrapolation de la première boucle capacitive pour chaque temps d'immersion. L'évolution de R_t au cours du temps d'immersion est représentée sur la Figure II-3d. En début d'immersion, R_t chute de manière significative traduisant une évolution rapide de la surface de l'échantillon. Cette importante activité électrochimique correspond à la dissolution du film passif d'alumine formé en surface corrélée à une dégradation de l'alliage, comme dit précédemment. Après 12 heures d'immersion, une augmentation de R_t est observée et ce jusqu'à la fin de l'essai. Cette évolution traduit certainement l'accumulation de produits de corrosion à la surface de l'échantillon qui limite les échanges entre le substrat et l'électrolyte. On peut remarquer que les fréquences caractéristiques diminuent rapidement au cours des premières heures d'immersion. Ces résultats corroborent les mesures de potentiel libre et mettent clairement en évidence une forte dissolution de l'alliage au cours des premières heures d'immersion du fait de l'agressivité des ions chlorures qui rendent la couche passive défectueuse. Dans un second temps, la stabilisation des valeurs de potentiel et l'augmentation des valeurs d'impédance suggèrent des processus électrochimiques limités en raison de l'accumulation des produits de corrosion, qui entraîne l'isolement des longs défauts de corrosion vis-à-vis de l'électrolyte. L'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des défauts est perçue comme une « cicatrisation » des défauts de corrosion et contribue, avec la couche de produits de corrosion formée en surface, à entraver de manière artificielle l'endommagement en corrosion.

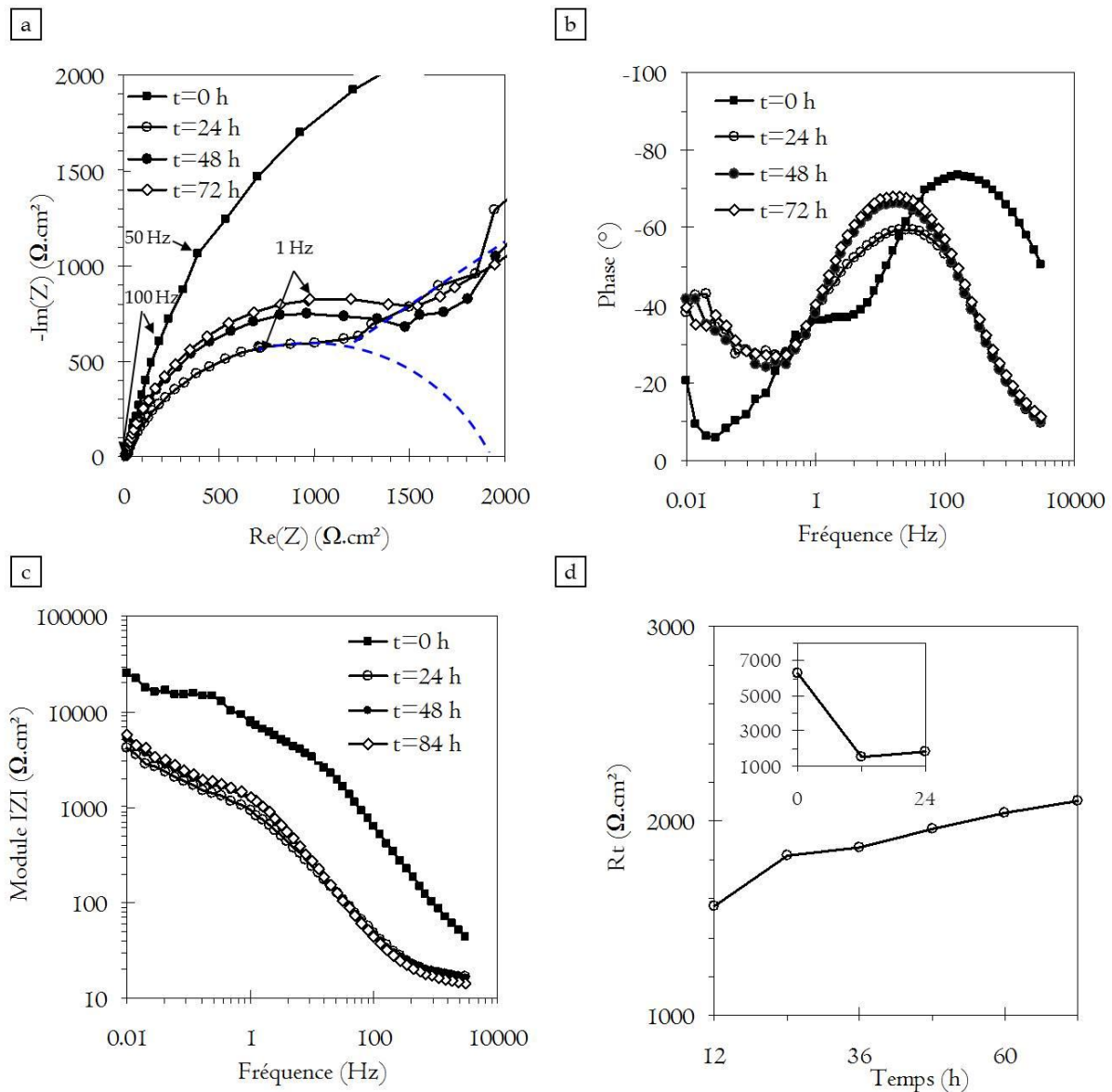


Figure II-3 : Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique au cours de l'essai d'immersion continue en milieu NaCl 0,7 M de l'alliage AW2050 à l'état T34 - a) Représentation en coordonnées de Nyquist et exemple de détermination graphique de R_t (pointillés) ; b) Représentation en coordonnées de Bode de la phase ; c) Représentation en coordonnées de Bode du module ; d) Evolution de la résistance de transfert de charge au cours du temps d'immersion.

Afin de mieux comprendre l'évolution très rapide du comportement électrochimique de l'alliage durant les premiers temps d'immersion, des mesures complémentaires ont été réalisées pour des temps courts d'immersion (Figure II-4). Les résultats obtenus mettent bien en évidence une évolution très rapide de la surface sur une période de temps assez restreinte.

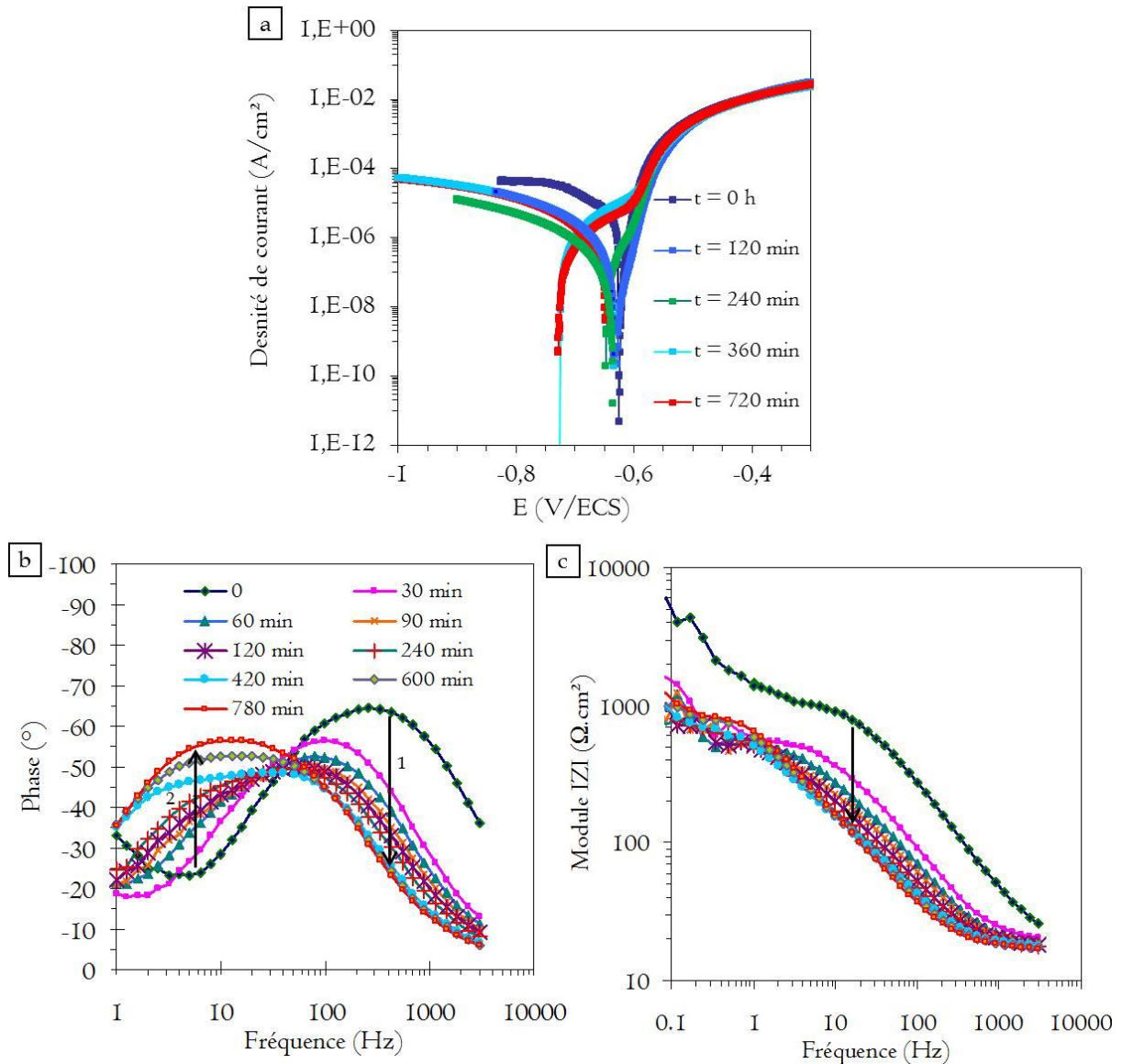


Figure II-4 : Evolution a) des courbes $i = f(E)$ et b) de la phase de l'impédance et c) du module de l'impédance pour des temps courts d'immersion en milieu NaCl 0,7 M pour l'alliage AW2050 à l'état T34.

Ainsi, l'étude du comportement électrochimique de l'alliage AW2050 à l'état T34 au cours des essais d'immersion continue a permis de mettre en évidence un ralentissement des processus de corrosion au cours du temps d'immersion, du fait notamment de l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'alliage qui entrave l'amorçage de nouveaux défauts de corrosion. Le ralentissement de la propagation dans la profondeur de la tôle, la distribution hétérogène des profondeurs des défauts de corrosion intergranulaire et la dispersion des résultats d'un échantillon à l'autre suggèrent l'existence de paramètres métallurgiques plus ou moins favorables à la propagation des défauts de corrosion intergranulaire. Cette problématique fera l'objet d'une étude dans le Chapitre 3 de cette partie.

II.2. Evolution du comportement électrochimique de l'alliage AW2050 en fonction du temps de revenu appliqué

Afin d'étudier l'influence du traitement de revenu sur le comportement électrochimique de l'alliage AW2050, des mesures de potentiel libre ont été réalisées sur les échantillons précédents présentant des microstructures intermédiaires entre l'état T34 et l'état dit « revenu » (30 heures à 155 °C). Les résultats obtenus présentés à la Figure II-5 mettent en évidence une chute du potentiel libre de l'alliage avec l'augmentation du temps de revenu pour des temps courts d'immersion (1^{er} encadré de la Figure II-5). Le potentiel libre passe progressivement d'une valeur d'environ -0,62 V/ECS pour l'état T34 à une valeur proche de -0,72 V/ECS pour l'état revenu. Cette évolution progressive du potentiel libre de l'alliage AW2050 correspond à un changement progressif des modes de corrosion observé précédemment. Le comportement électrochimique de l'alliage AW2050 diffère selon si les précipités T₁ (quand il y en a) se situent en position intergranulaire ou en intragranulaire et/ou aussi selon si le cuivre se trouve en solution solide, ségrégué aux joints de grains par exemple, ou sous forme de précipités. En prolongeant le temps d'immersion, le potentiel libre évolue différemment selon le temps de revenu appliqué (2^{ème} encadré de la Figure II-5). Pour l'échantillon T34 + 3 h, une chute importante du potentiel libre, similaire à celle observée pour l'échantillon T34, est mesurée au cours des quarante premières heures d'immersion. Le potentiel libre se stabilise ensuite progressivement jusqu'à atteindre une valeur proche de -0,8 V/ECS soit une chute globale d'environ 150 mV entre 0 et 72 heures. En revanche, pour les échantillons T34 + 5 h, T34 + 9 h, T34 + 12 h et T34 + 30 h, le potentiel libre se stabilise en moins d'une heure et reste constant tout au long de l'immersion. Pour ces échantillons, plus le temps de revenu appliqué est long, plus le potentiel libre de l'alliage est bas.

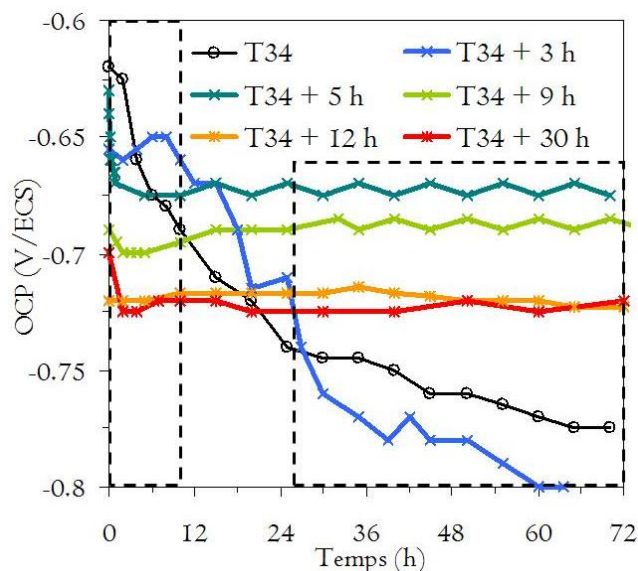


Figure II-5 : Evolution du potentiel libre de l'alliage AW2050 en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 0,7 M pour différents temps de revenu à 155 °C. Les encadrés mettent en évidence des évolutions différentes de l'OCP qui sont précisées dans le texte.

Les échantillons étudiés peuvent ainsi être séparés en deux catégories : ceux dont le potentiel libre évolue considérablement au cours de l'essai d'immersion continue et ceux dont le potentiel libre est relativement constant. Il est possible de relier ces deux catégories à la morphologie de la corrosion à laquelle sont sensibles les différents échantillons puisqu'une transition entre la sensibilité à la corrosion intergranulaire et la sensibilité à la corrosion intragranulaire a pu être mise en évidence pour des temps de revenu à 155 °C de 5 heures. Ainsi, l'appartenance à l'une ou l'autre de ces catégories dépendrait également de la forme sous laquelle se trouve le cuivre ainsi que de la localisation de la précipitation des phases T_1 . En résumé, si le cuivre se trouve préférentiellement en solution solide et/ou ségrégué aux joints de grains ou sous forme de précipités T_1 aux joints de grains, le potentiel a tendance à évoluer au cours du temps d'immersion. En revanche si les précipités T_1 sont présents au sein de la matrice, le potentiel est stable au cours d'un essai d'immersion. Différentes hypothèses pourraient expliquer ce phénomène. La première est relative à la morphologie de la corrosion. Pour les échantillons T34 et T34 + 3 h, il existe une différence de potentiel entre le grain et le joint de grain. Le potentiel initial mesuré correspond donc à un potentiel moyen de ces deux potentiels. Le développement de la corrosion intergranulaire aux joints de grains de l'alliage entraînerait alors une évolution du potentiel de l'alliage. En revanche, pour les échantillons T34 + 5 h, T34 + 9 h, T34 + 12 h et T34 + 30 h, les potentiels de la matrice et du joint de grains sont très proches. La propagation de la corrosion intragranulaire au cours de l'immersion ne modifierait donc pas le potentiel de l'échantillon.

Une seconde série d'hypothèses repose sur la vitesse de dissolution des éléments constitutifs de l'alliage et sur la nature des éléments dissouts. Il est possible d'envisager que la chute du potentiel au cours des premières heures d'immersion pour les échantillons T34 et T34 + 3 h puisse correspondre à une cinétique plus rapide de dissolution du matériau ou encore à la dissolution préférentielle de certains éléments d'alliage pendant cette première phase d'immersion alors que la stabilité du potentiel pour les échantillons T34 + 5 h, T34 + 9 h, T34 + 12 h et T34 + 30 h traduirait une dissolution du matériau plus homogène et/ou une vitesse de dissolution relativement constante. Afin de vérifier ces hypothèses, les courbes $i = f(E)$ ont dans un premier temps été comparées pour les échantillons T34 et T34 revenu. L'allure de la courbe à $t = 0$ (tracée pour des échantillons après 10 minutes d'OCP) pour l'échantillon T34 revenu (Figure II-6) met en évidence les mêmes réactions électrochimiques qu'à l'état T34 (cf. Figure II-1b). Ce résultat est en accord avec la littérature [9] bien qu'une étude mette en évidence pour l'alliage AW2050 à l'état revenu un second potentiel de rupture [5]. Les densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes $i = f(E)$ sont équivalentes pour les échantillons T34 et T34 revenu, respectivement 8.10^{-4} A.cm² et $7,5.10^{-4}$ A.cm². Ces mesures ne traduisent donc pas une dissolution de l'alliage plus importante dans le cas de l'alliage à l'état T34 par rapport à l'état T34 revenu. Des courbes $i = f(E)$ ont été tracées après 24 heures, 48 heures et 72 heures d'immersion pour l'alliage à l'état revenu (Figure II-6). Le calcul de la vitesse de corrosion pour ces trois durées d'immersion ne met pas non plus en évidence d'écart entre les vitesses de corrosion des

échantillons T34 et T34 revenu. En revanche, contrairement à l'état T34, pour l'échantillon revenu, aucun pseudo-palier n'apparaît dans le domaine anodique après un temps long d'immersion en relation avec la stabilité de E_{corr} avec le temps d'immersion pour cet état métallurgique (Figure II-5).

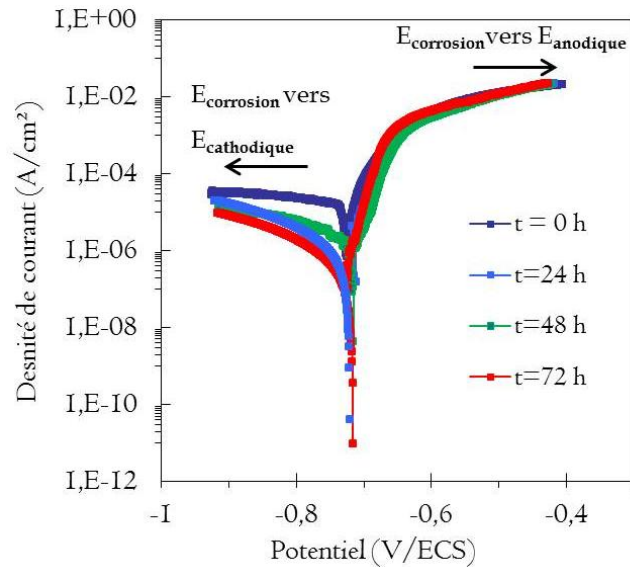


Figure II-6 : Courbes $i = f(E)$ de l'AW2050 à l'état T34 revenu en milieu NaCl 0,7 M pour différents temps d'immersion.

Pour compléter l'étude du comportement de l'alliage à l'état revenu, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont aussi été réalisées. Les diagrammes d'impédance tracés en coordonnées de Nyquist pour différents temps d'immersion (Figure II-7a), pour un même échantillon, présente la même allure que pour l'alliage à l'état T34. Les deux constantes de temps identifiées pour l'alliage à l'état T34 sont bien visibles sur les représentations en coordonnées de Bode de la phase et du module de l'impédance pour l'échantillon revenu avec des fréquences caractéristiques comparables pour les deux états métallurgiques (Figure II-7b et Figure II-7c). La représentation de R_t en fonction du temps d'immersion pour l'échantillon revenu met également en évidence une évolution de ce paramètre (Figure II-7d) au cours du temps d'immersion similaire à celle observée pour l'alliage à l'état T34. Ainsi, d'après ces mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, il semblerait que les phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal soient similaires quel que soit l'état métallurgique de l'échantillon.

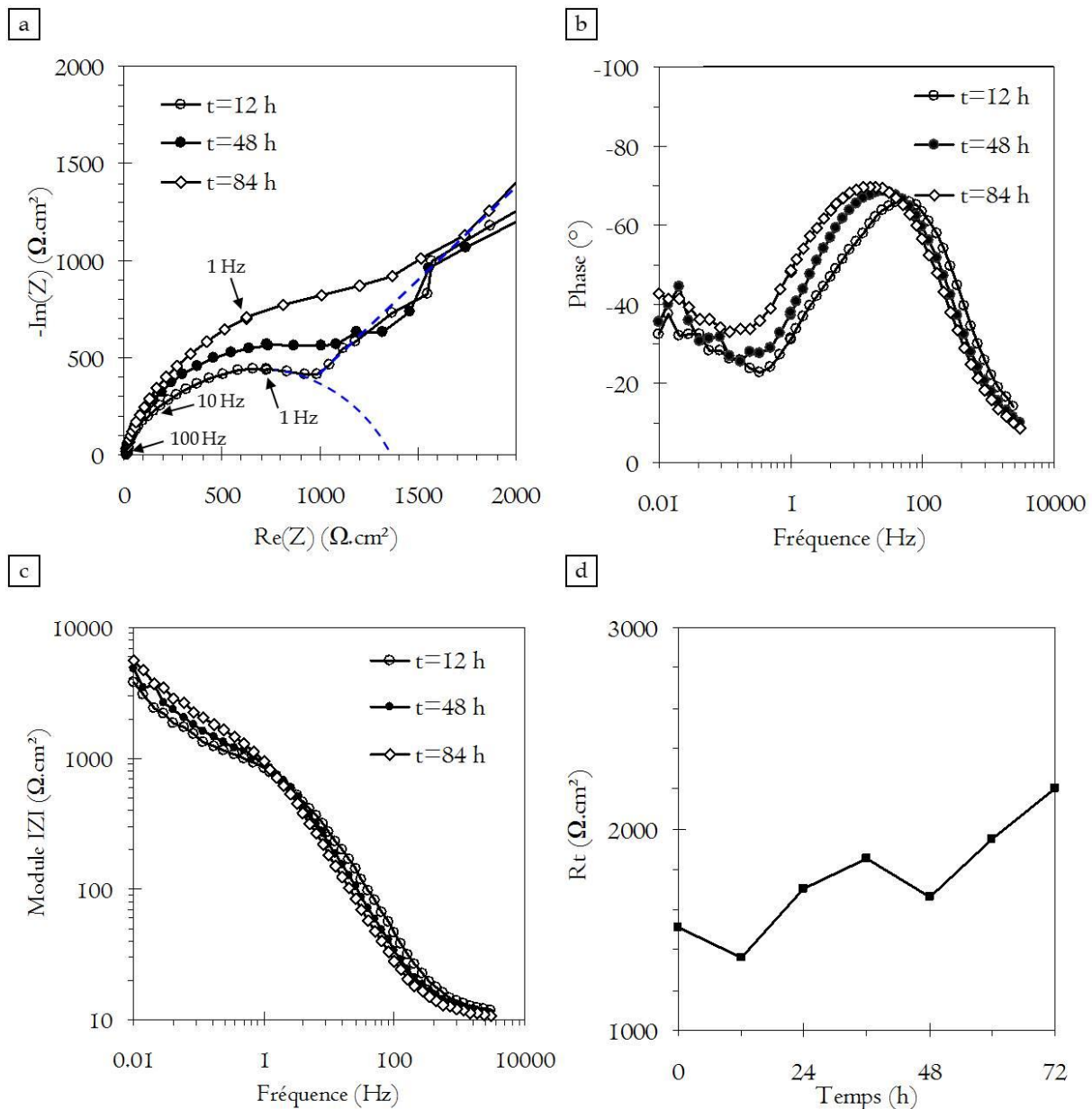


Figure II-7 : Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique au cours de l'essai d'immersion continue en milieu NaCl 0,7 M de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu - a) Représentation en coordonnées de Nyquist et exemple de détermination graphique de R_t (pointillés) ; b) Représentation en coordonnées de Bode de la phase ; c) Représentation en coordonnées de Bode du module ; d) Evolution de la résistance de transfert de charges R_t au cours du temps d'immersion.

On pourrait malgré tout supposer, comme dit précédemment, qu'il y a des différences pour ce qui concerne les éléments qui se dissolvent lors des essais d'immersion continue entre les deux états métallurgiques. Pour vérifier cette hypothèse, dans un premier temps, des mesures de pH ont été réalisées pendant les essais d'immersion continue pour les échantillons T34 et T34 revenu. La Figure II-8 montre que le milieu s'alcalinise dès le début de l'immersion avec une évolution comparable pour les échantillons T34 et T34 revenu. Le pH de la solution passe de 5,75 en début d'immersion à 7 après 30 minutes d'immersion. Il continue d'augmenter progressivement puis se stabilise au bout de 16 heures d'immersion à une valeur proche de 8 et conserve cette valeur jusqu'à la fin de l'essai. Cette stabilisation du pH après 16 heures

d'immersion est en bon accord avec les évolutions des variables électrochimiques mesurées précédemment : en surface, après une certaine durée d'immersion, les réactions électrochimiques sont limitées en raison de l'accumulation de produits de corrosion d'où la stabilisation du pH. La consommation des cations H^+ et/ou la production des anions OH^- sont en partie responsables de l'augmentation du pH de l'électrolyte au cours de l'essai. Toutefois, la dissolution de certains éléments d'alliage, en particulier le lithium, doit certainement contribuer à cette évolution du pH.

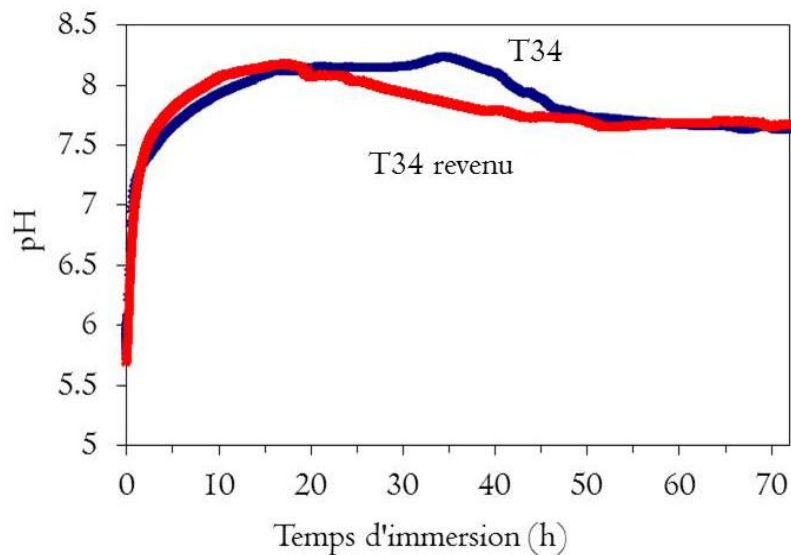


Figure II-8 : Evolution du pH de l'électrolyte au cours d'un essai de type CI 72 h pour les états T34 et T34 revenu.

Afin de compléter la discussion, les vitesses de dissolution des éléments constitutifs de l'alliage AW2050 au cours de l'essai d'immersion ont été déterminées par l'analyse de solutions via des mesures par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy). Pour cela, trois échantillons massifs d'alliage AW2050 à l'état T34 et trois autres à l'état revenu ont été placés dans des erlenmeyers (un par échantillon) contenant un très faible volume d'électrolyte afin d'obtenir la solution la plus concentrée en éléments constitutifs du matériau. Ces essais d'immersion continue ont duré 24, 48 et 72 heures. Une fois l'essai effectué, avant de procéder à l'analyse ICP, 10 mL de solution ont été prélevés dans chaque erlenmeyer et ont été portés à 80 °C dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique dans le but de dissoudre toutes les particules en suspension dans l'électrolyte. Les teneurs en aluminium et en éléments principaux d'alliage dissous dans les solutions et mesurées par ICP-AES ont été reportées sur la Figure II-9 pour les états T34 et T34 revenu. Il est manifeste que l'aluminium est l'élément que l'on retrouve en plus grande quantité dans les solutions après les essais d'immersion continue de l'alliage AW2050 quel que soit l'état métallurgique considéré ce qui est logique compte-tenu de la nature de l'alliage (Figure II-9a). On pourra noter que l'on mesure des teneurs comparables en aluminium dissous pour les deux états métallurgiques ce qui corrobore les valeurs de courant de courant mesurées précédemment sur les courbes $i = f(E)$. La présence des éléments Mg et Mn en solution traduit certainement la dissolution des particules intermétalliques de type Al-Cu-Fe-Mn-(Mg) (Figure

II-9b). Le cuivre et le lithium détectés dans l'électrolyte proviennent de la dissolution d'agrégats de matière ou de précipités de type T_1 (Figure II-9c). Tout d'abord, il est intéressant de noter que les cinétiques de dissolution des éléments constitutifs de l'alliage AW2050 sont plus ou moins linéaires pour tous les éléments considérés. Ce résultat ne permet pas d'expliquer au premier abord l'évolution des valeurs de potentiel libre, au moins à l'état T34. Notons néanmoins que la comparaison de ces résultats de dosage de solution avec ceux présentés plus tôt pour ce qui concerne les évolutions de potentiel libre est délicate compte-tenu de conditions expérimentales très différentes de par les surfaces exposées et les volumes d'électrolyte considérés. Les rapports surface exposée/volume d'électrolyte sont respectivement de 0,045 et de 0,0002 dans le cas présent (dosage) et dans le cas des précédents résultats (potentiel libre). Dans le cas présent, en raison d'un volume de solution relativement restreint et d'une surface exposée importante, les cinétiques de dissolution peuvent être modifiées et en particulier ralenties par rapport aux cinétiques d'évolution du potentiel libre. Il est supposé que le changement de pente observé sur la courbe montrant l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion n'est donc pas observé sur les courbes de dosage mais aurait certainement pu l'être si les essais avaient été prolongés.

En ce qui concerne la présente analyse, les résultats (exprimés en mol/L/cm²) mettent en évidence une forte dissolution du lithium, de 6 à 8 fois plus importante que celle du cuivre, pour les deux états métallurgiques ce qui est cohérent avec le potentiel redox très négatif du couple Li^+/Li . (Figure II-9d) et doit certainement contribuer largement à expliquer l'alcalinisation des solutions au cours des essais d'immersion continue. La Figure II-9c met également en évidence une différence de teneur en cuivre dissous entre les deux états métallurgiques analysés. Cette différence est largement estompée lorsque l'on convertit ces valeurs en pourcentage atomique ($M(Cu) = 63,456$ g/mol, $M(Li) = 6,941$ g/mol) (Figure II-9d), néanmoins, les résultats montrent que la quantité de cuivre dissoute est plus importante à l'état revenu qu'à l'état T34 alors que la teneur en lithium dissous est comparable. A l'état revenu, le cuivre est présent au sein des précipités T_1 : le résultat des dosages laisse donc penser que le cuivre lié au lithium et à l'aluminium présente une vitesse de dissolution plus élevée que lorsqu'il se trouve sous forme d'agrégats d'atomes en solution solide. D'autre part, ces analyses apportent un aspect quantitatif quant à la perte de matière liée aux processus de corrosion. En effet, la Figure II-9e met en évidence une teneur globale en éléments dissouts similaire pour les deux états métallurgiques. Ce résultat est cohérent avec l'analyse statistique quantitative qui montrait que la plus faible densité de défauts de corrosion intragranulaire à l'état revenu était compensée par une propagation plus importante dans la direction TC par comparaison avec la densité et la largeur des défauts de corrosion intergranulaire observés à l'état T34.

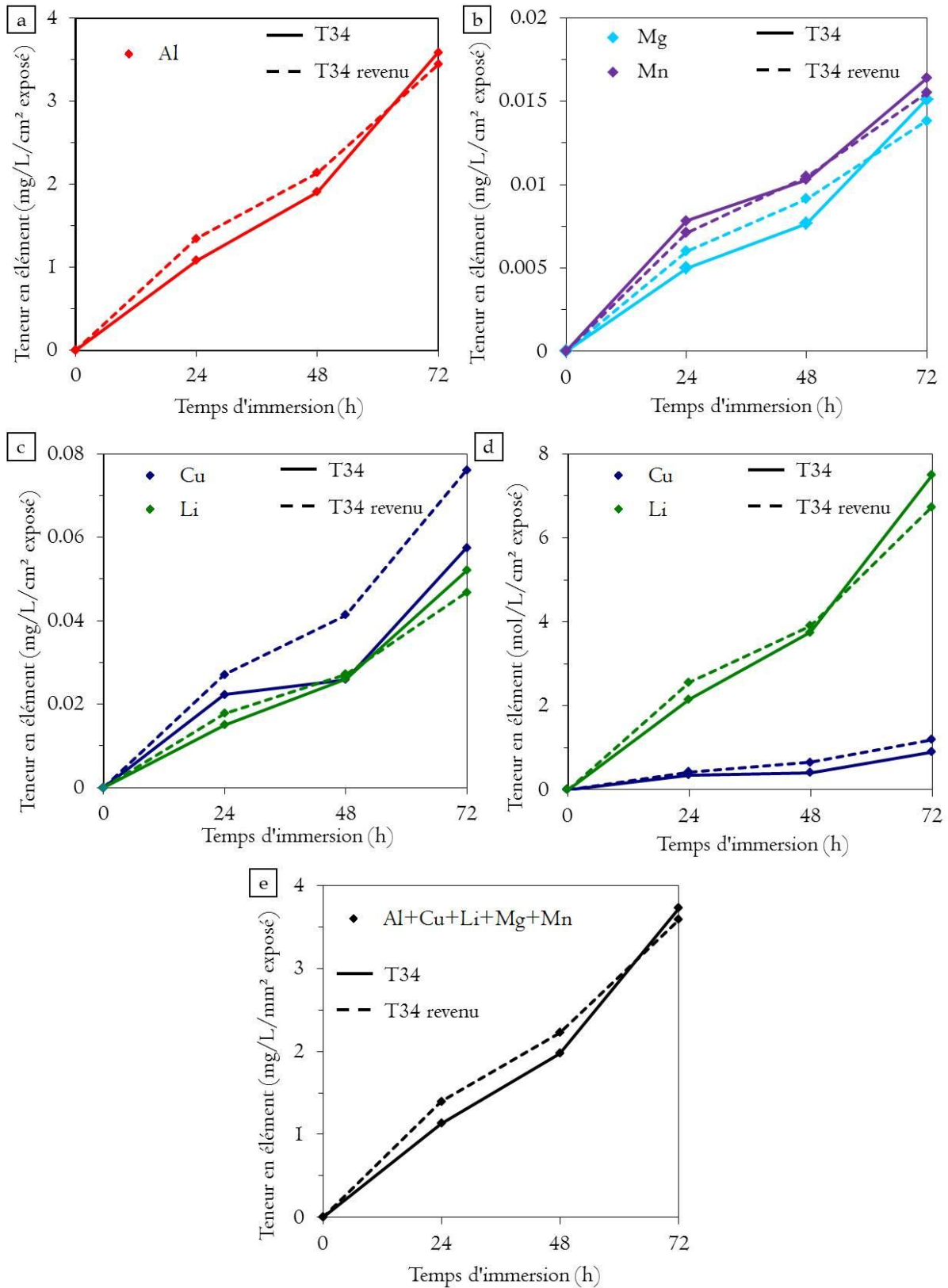


Figure II-9 : Evolution de la quantité d'éléments dissous en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 0,7 M pour les états T34 et T34 revenu - a) Evolution de la teneur en masse dissoute de l'élément Al ; b) Evolution de la teneur en masse dissoute des éléments Mg et Mn ; c) Evolution de la teneur en masse dissoute des éléments Cu et Li ; d) Evolution de la teneur en nombre de moles dissoutes des éléments Cu et Li ; e) Evolution de la teneur totale en masse dissoute.

Synthèse II

L'analyse du comportement électrochimique de l'alliage AW2050 a montré que, pour les deux états métallurgiques étudiés, état T34 et état T34 revenu, la surface de l'alliage évolue rapidement au cours des premières heures d'immersion continue. Après une immersion prolongée de l'alliage, l'accumulation des produits de corrosion en surface entraîne un ralentissement des processus électrochimiques. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les observations réalisées quant à l'évolution de la morphologie des défauts de corrosion au cours de l'immersion.

Malgré certaines similitudes pour ce qui concerne le comportement électrochimique des deux états métallurgiques, des différences ont aussi pu être mises en évidence, avec notamment une évolution différente du potentiel libre de l'alliage au cours de l'essai d'immersion selon le temps de revenu appliqué à l'échantillon. Ces différences pourraient être expliquées en faisant référence à la morphologie de la corrosion. A l'état T34 revenu, compte-tenu de valeurs de potentiel homogènes entre le grain et le joint de grain, le potentiel n'évolue pas au cours de l'immersion. En revanche pour l'état T34, la différence de potentiel entre le grain et le joint de grains induit une chute des valeurs de potentiel au fur et à mesure que les joints de grains de l'alliage se dissolvent. Des mesures de pH et des dosages de solution ont été réalisés ; malheureusement cela n'a pas permis d'expliquer davantage les différences observées entre les deux états métallurgiques.

Synthèse du chapitre

L'analyse combinée de la morphologie des défauts de corrosion, des cinétiques de propagation et du comportement électrochimique de l'alliage AW2050 a permis de mettre en évidence des caractéristiques communes aux deux états métallurgiques étudiés. Elle a notamment permis de montrer que dans les conditions de l'étude, la sensibilité à la corrosion de ces deux états métallurgiques est déterminée par les premières heures d'immersion de l'alliage en raison de l'accumulation de produits de corrosion à la surface du matériau lors de l'immersion prolongée de l'échantillon.

Mais cette analyse a surtout permis de mettre en évidence de nombreuses différences liées à la microstructure de l'alliage. On retiendra notamment :

- qu'à l'état T34, l'alliage est sensible à la corrosion intergranulaire, alors qu'à l'état T34 revenu, il est sensible à la corrosion intragranulaire ;
- que la morphologie de la corrosion impacte les propriétés mécaniques de l'alliage si bien que, pour des profondeurs de défauts de corrosion similaires, un faible abattement des propriétés mécaniques est observé à l'état revenu alors qu'à l'état T34, aucun abattement n'est mis en évidence ;
- que la morphologie de la corrosion impacte l'évolution de certaines grandeurs électrochimiques avec, par exemple, le potentiel libre de l'alliage à l'état T34 qui chute fortement au cours d'une immersion continue alors que, pour l'alliage à l'état revenu, le potentiel libre reste stable au cours de l'essai. Ces différences pourraient aussi s'expliquer par la forme sous laquelle se trouve le cuivre dans l'alliage, ce paramètre expliquant d'ailleurs en partie la morphologie de la corrosion.

Chapitre 3 : Influence des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050

La sensibilité à la corrosion intergranulaire dans les alliages de type Al-Cu-Li-X à l'état sous-revenu est généralement attribuée à des hétérogénéités du joint de grains associées à la présence de particules de seconde phase de type T_1 principalement. Or la caractérisation microstructurale de l'alliage AW2050 étudié à l'état T34 a mis en évidence l'absence de précipités intergranulaires de type T_1 . Bien entendu, des particules intermétalliques grossières ont été observées, en faible quantité, aux joints de grains de l'alliage. Toutefois, la distance entre ces particules est trop grande pour permettre la propagation des défauts de corrosion intergranulaire. De plus, les sillons de corrosion observés sont trop fins pour provenir de la dissolution de ces particules grossières. Les particules intermétalliques grossières participent donc certainement aux phénomènes de corrosion intergranulaire en constituant parfois des sites d'amorçage, ou encore lorsqu'elles se situent le long d'un joint de grain en constituant une zone de « passage » des sillons de corrosion intergranulaire mais elles ne sont pas à l'origine de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage à l'état T34. Ainsi, dans une démarche de compréhension de l'origine de la corrosion intergranulaire dans la tôle d'alliage AW2050 à l'état T34 étudiée ici, des études complémentaires ont été menées pour mettre en évidence d'éventuels phénomènes de ségrégation de certains éléments d'alliage dans la zone du joint de grains. Ensuite, des analyses ont aussi été réalisées pour déterminer l'influence des paramètres propres au polycristal sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34 et T34 revenu. Il est entendu que phénomènes de ségrégation et nature des joints de grains d'un point de vue physique sont probablement intimement liés. Néanmoins, compte-tenu des liens complexes qui les relient, ces paramètres seront étudiés de manière séparée.

I. Etude de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 à l'état T34

I.1. Focus sur le joint de grains et sa chimie

La première partie de la démarche adoptée pour comprendre l'origine de la corrosion intergranulaire de l'alliage à l'état T34 a été de rechercher des phénomènes de ségrégation aux joints de grains. En effet, compte-tenu du fait que les précipités T_1 , présents aux joints de grains de l'alliage à l'état revenu, sont riches en cuivre et en lithium, il a été émis l'hypothèse que ces éléments nécessaires à la précipitation des phases T_1 pouvaient dès lors exister au niveau des joints de grains de l'alliage à l'état T34 sous forme d'amas d'atomes. Pour cela différentes techniques, qui se sont révélées plus ou moins fructueuses quant au but recherché, ont été expérimentées.

I.1.1. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en STEM par analyse EDX

La spectrométrie à dispersion d'énergie X (EDX) sous STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) a d'abord été utilisée pour rechercher une ségrégation de cuivre aux joints de grains de l'alliage. Cependant, les pointés et profils EDX obtenus de part et d'autre d'un joint de grains de l'alliage à l'état T34 ne mettent en évidence aucune ségrégation de cuivre, principal élément d'alliage dans l'alliage AW2050 (Figure I-1 et Figure I-2). Notons que les pourcentages massiques reportés sur la Figure I-1 ne sont que des valeurs relatives. Il apparaît que cette technique, compte-tenu d'une erreur sur la mesure de l'ordre du pourcent, ne permet pas de mettre en évidence la ségrégation de cuivre. D'autre part, le détecteur EDX utilisé ne permet pas de détecter le lithium. D'autres techniques ont donc été mises en œuvre pour mettre en évidence la ségrégation de cet élément.

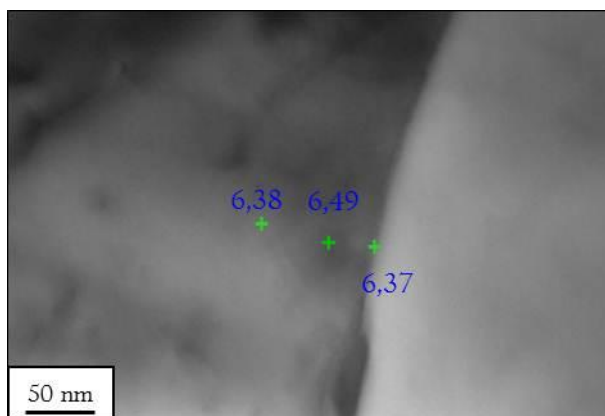


Figure I-1 : Mesures par pointés EDX de la teneur en cuivre (% massique) au niveau d'un joint de grains et dans le grain adjacent.

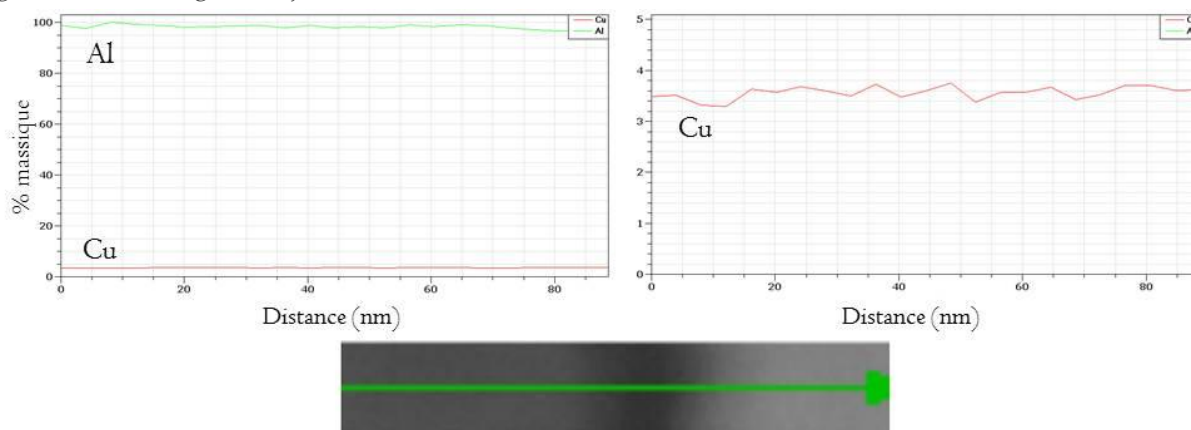


Figure I-2 : Mesure de la teneur en aluminium et en cuivre par balayage EDX de part et d'autre d'un joint de grains.

I.1.2. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en SIMS et XPS

Des analyses SIMS ont été réalisées à l'INSA de Toulouse sur la surface d'échantillons de l'alliage AW2050 à l'état T34 polis au micron en repérant au préalable à l'aide d'indents de dureté les joints de grains. Néanmoins, la résolution latérale de cette technique et sa forte

sensibilité à la rugosité de surface n'a pas permis de mettre en évidence d'hétérogénéités chimiques entre grains et joints de grains et donc de mesurer un enrichissement en éléments d'alliage aux joints de grains de l'alliage à l'état T34. Des mesures en XPS ont également été réalisées en suivant la même méthodologie. Compte-tenu de la résolution de l'appareil, le même problème que précédemment a été rencontré et le lithium n'a pas pu être détecté.

Une seconde approche en XPS a alors été expérimentée. Un faciès de rupture intergranulaire a été obtenu en fragilisant l'alliage à l'état T34 par du gallium. Pour cela, des échantillons ont été recouverts d'une fine couche de gallium, chauffés à 50 °C dans une étuve puis rompus à la main. Les analyses XPS ont mis en évidence la présence de lithium sur les faciès intergranulaires donc aux joints de grains de l'alliage mais le cuivre n'a pas été détecté. Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'alliage à l'état revenu. Les diagrammes binaires Ga-Li et Ga-Cu permettent en partie d'expliquer ces résultats. En effet, lorsque l'on se place sur le diagramme binaire Ga-Cu à 100 % de Ga - on considère ici que la surface du matériau est recouverte d'un film de gallium - on peut observer que le gallium dissout une quantité négligeable de cuivre ce qui pourrait expliquer pourquoi le cuivre n'a pas été détecté par XPS. En revanche, sur le diagramme Ga-Li à 100 % de Ga, il y a formation d'un composé défini ce qui pourrait expliquer la forte teneur en lithium détectée. Il est donc difficile de conclure sur une possible ségrégation de lithium et/ou de cuivre aux joints de grains de l'alliage à l'état T34 d'autant plus que les résultats obtenus pour l'alliage à l'état T34 et à l'état revenu sont similaires.

I.1.3. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en Nano-Auger

Des analyses ont également été effectuées en Nano-Auger à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. En effet, cette technique permet a priori la détection d'éléments légers tels que le lithium d'une part et d'autre part sa résolution spatiale est relativement élevée (la taille de sonde minimale pour l'analyse en électrons Auger peut atteindre 8 nm de diamètre). Une préparation de surface particulière par Cross polisher a été nécessaire pour pouvoir distinguer nettement les joints de grains de l'échantillon. Toutefois, les profils et les spectres Auger réalisés n'ont permis de mettre en évidence aucune ségrégation d'éléments d'alliage aux joints de l'alliage AW2050 à l'état T34. La Figure I-3 montre un exemple de profil tracé à travers un joint de grains de l'alliage. Ce profil ne montre pas d'évolution des teneurs en éléments d'alliage liée au passage du joint de grains. De plus, le signal du lithium n'apparaît pas à l'analyse. Ainsi, pour les échantillons étudiés, cette technique n'a pas semblé non plus appropriée à la mise en évidence des phénomènes de ségrégation aux joints de grains de l'alliage de l'étude.

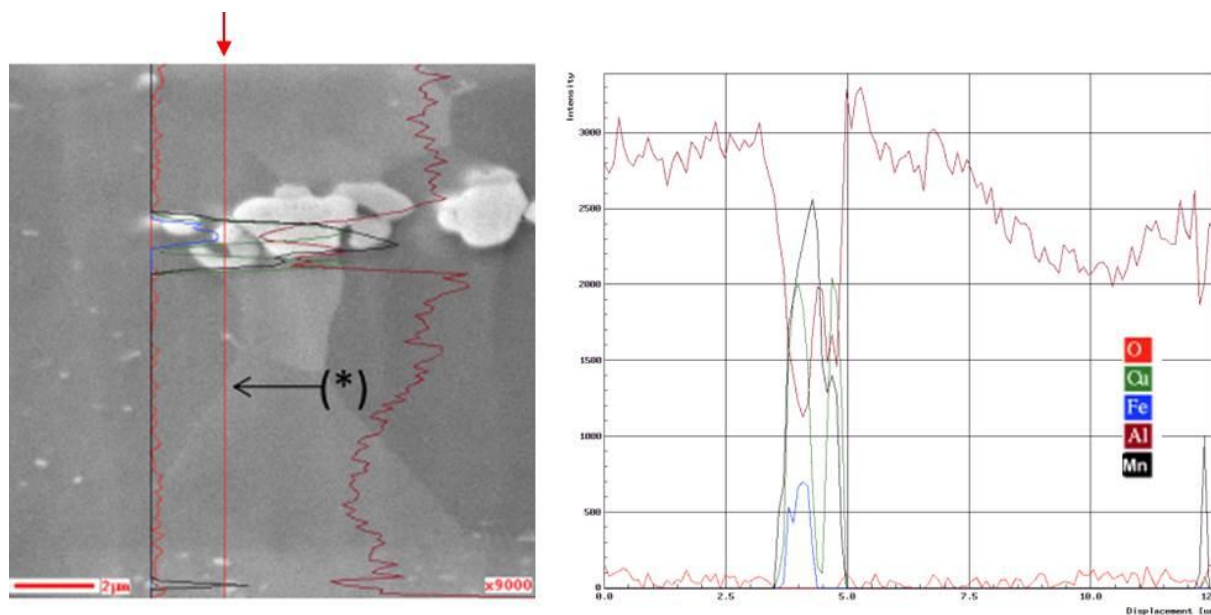


Figure I-3 : Exemple de profil réalisé pour un échantillon de l'alliage AW2050 à l'état T34. (*) indique le joint de grains.

I.1.4. Recherche de ségrégation d'éléments d'alliage en STEM / HAADF par analyse EELS

Des mesures de pertes d'énergie d'électrons (EELS) en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) ont d'abord été réalisées au niveau de joints de grains préalablement localisés au sein d'échantillons de l'alliage AW2050 à l'état T34 avec l'aide de Lydia Laffont, enseignant-chercheur au CIRIMAT. Les spectres représentés sur la Figure I-4 ont été obtenus via le cumul de 100 spectres EELS, chacun ayant un temps d'acquisition de 0,1 secondes, dans la zone de faibles pertes d'énergie. Les spectres correspondant à la zone encadrée, obtenus avant (Figure I-4a) et après soustraction du fond continu (Figure I-4b), ne permettent pas de mettre en évidence le seuil du lithium à 55 eV.

A ce stade de l'étude, il faut noter que, jusqu'à présent, aucune distinction n'a réellement été faite entre joints de grains et sous-joints de grains et les nombreuses observations MET réalisées n'ont pas montré de précipitation aux joints/sous-joints de grains de l'alliage. Or, il a été évoqué dans la littérature que la cinétique de précipitation des phases T_1 pouvait s'avérer plus rapide aux sous joints de grains de l'alliage qu'aux joints de grains. Ainsi, par la suite, des observations en STEM / HAADF ont été réalisées en se focalisant sur les sous-joints de grain de l'alliage à l'état T34. Sur le nombre important de sous-joints de grains observés (et joints de grains), de rares sous-joints de grains se sont révélés parsemés de précipités de taille nanométrique (de l'ordre de 5 nm) (Figure I-5) qui pourraient être identifiés comme des précurseurs des précipités de type T_1 : toutefois, dans les conditions des observations, ils n'ont pas pu être identifiés précisément. Néanmoins, le contraste chimique de ces précipités par rapport à la matrice indique un enrichissement en cuivre de ces derniers. Ce résultat vient conforter l'hypothèse d'un phénomène de ségrégation de certains éléments d'alliage aux sous-joints de grains sans remettre en cause l'absence de précipités T_1 aux joints de grains de

l'alliage à l'état T34 ; en effet, la formation de ces précurseurs de la phase T_1 suppose des hétérogénéités locales de composition chimique. Ces hétérogénéités pourraient exister aux joints de grains comme aux sous-joints de grains. Toutefois, certaines conditions locales, d'ordre chimique avec la notion de teneur critique en éléments d'alliages ou physique avec la prise en compte de la nature et de la densité des dislocations présentes propices éventuellement à la précipitation, pourraient expliquer la présence de ces précurseurs au niveau de quelques sous-joints de grains uniquement. Par ailleurs, l'analyse en EDX d'un sous-joint de grains, réalisée à l'Université de Rouen par Williams Lefebvre, semble montrer un enrichissement en cuivre au niveau des dislocations (Figure I-6). Ce résultat corroborerait lui-aussi l'hypothèse d'un phénomène de ségrégation d'éléments d'alliage comme le cuivre aux joints et sous-joints de grains de l'alliage AW2050 T34 pouvant expliquer la sensibilité du matériau à la corrosion intergranulaire.

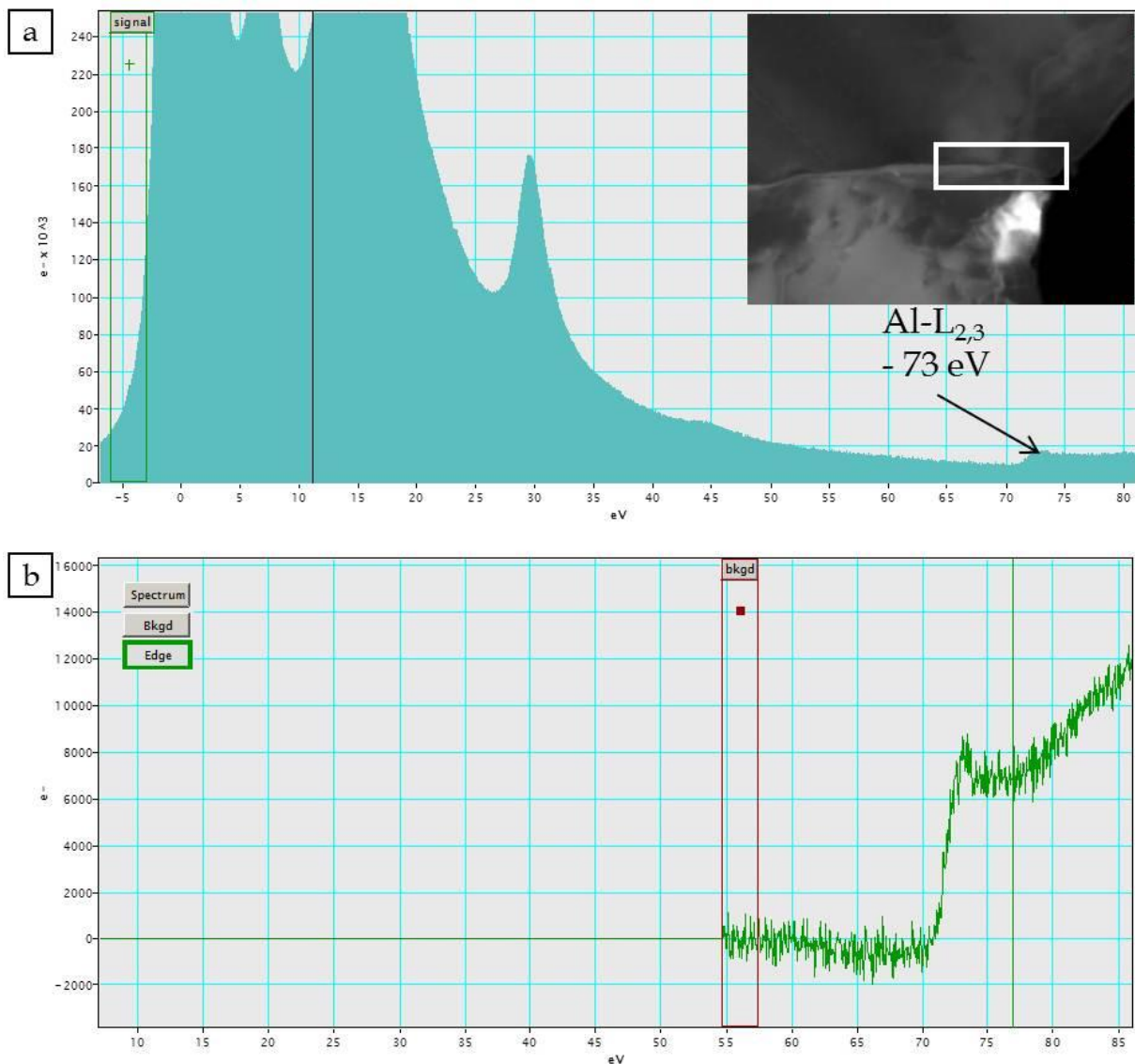


Figure I-4 : Exemple d'analyse EELS effectuée à partir d'une image en mode STEM/HAADF sur un échantillon d'alliage AW2050 à l'état T34 - a) Spectre EELS de la zone analysée encadrée sur le cliché STEM contenant un joint de grains ; b) Même spectre après soustraction du fond continu.

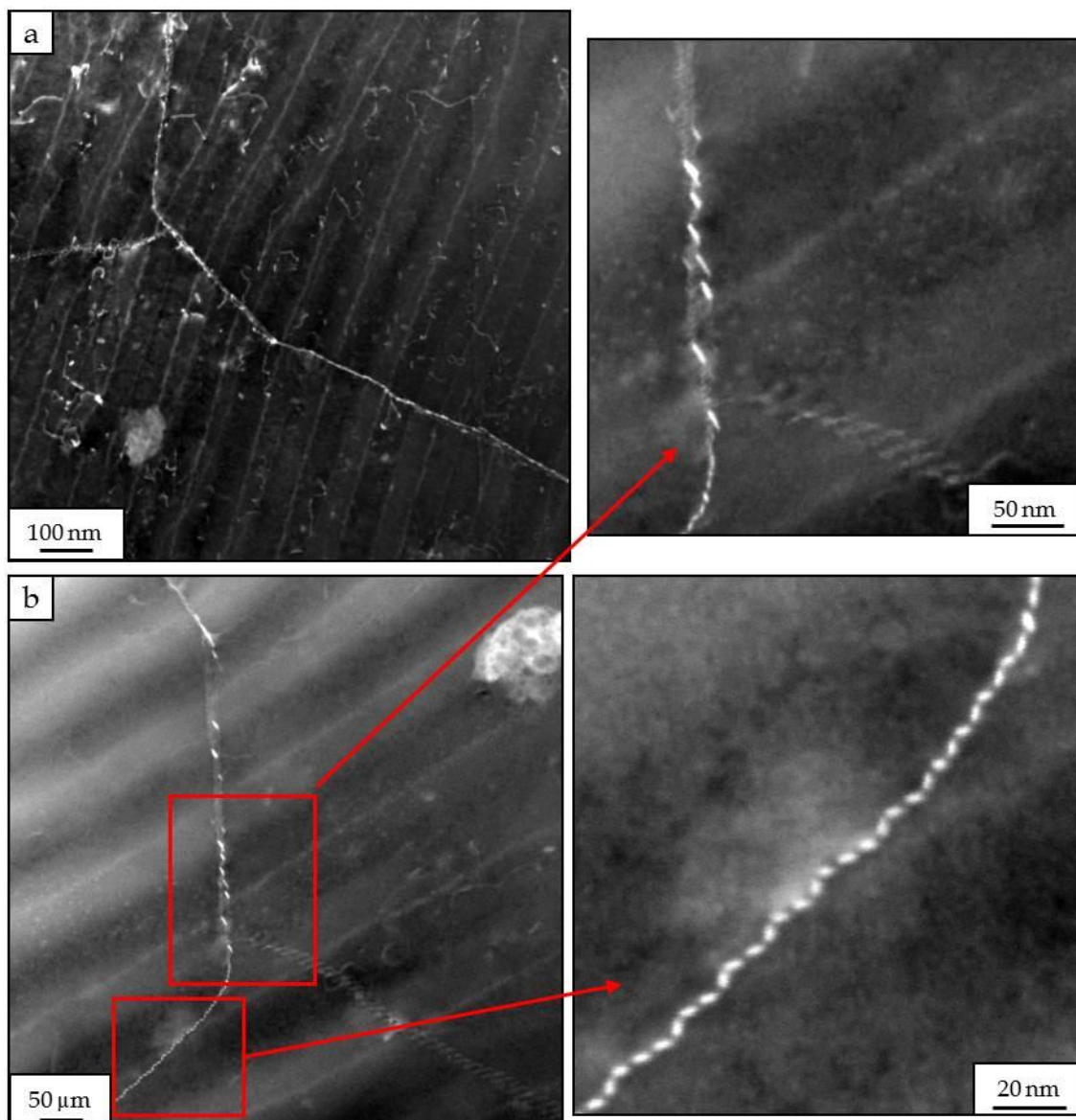


Figure I-5 : Observations de sous-joints de grains de l'alliage AW2050 à l'état T34 en a) STEM HAADF/EELS (effet de la diffraction) et b) STEM HAADF (contraste chimique).

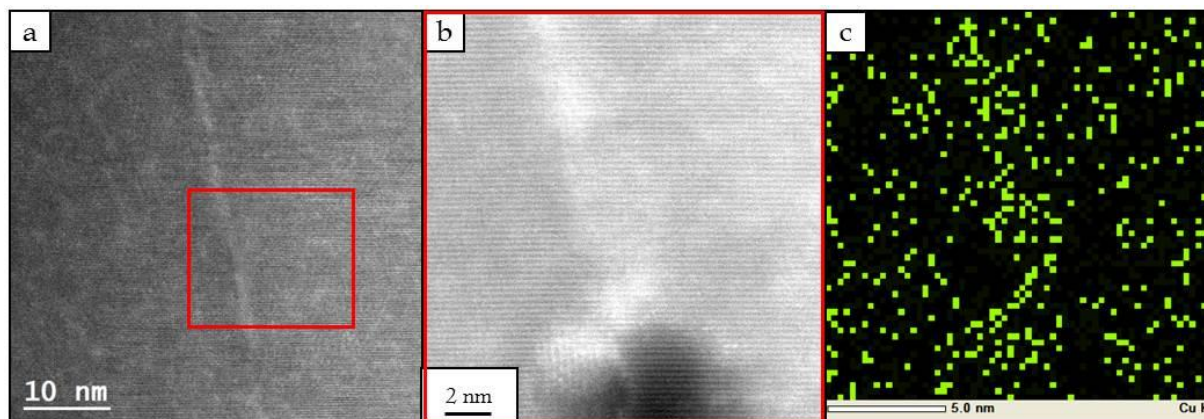


Figure I-6 : a) et b) Observation en STEM/HAADF d'une dislocation au niveau d'un sous-joint de grains de l'alliage AW2050 à l'état T34 ; c) Analyse EDX en cuivre de la zone.

I.2. A l'échelle du polycristal

L'absence de précipités T_1 aux joints de grains de l'alliage AW2050 T34 indique que les mécanismes de corrosion intergranulaire à prendre en compte ici sont un peu différents de ceux proposés dans la littérature. De plus, malgré la mise en évidence de la ségrégation de certains éléments d'alliages aux sous-joints de grains du matériau, certaines observations, à savoir la corrosion préférentielle de certains joints de grains, l'épaisseur variable des chemins de corrosion intergranulaire et la forte dispersion de la distribution des profondeurs de défauts de corrosion, laissent présager des mécanismes dépendant de variables métallurgiques à l'échelle du polycristal. En effet, d'après la littérature, les caractéristiques métallurgiques du joint de grains et des grains adjacents peuvent avoir un impact sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'un tel alliage [33], [34]. Luo *et al.* montrent en effet que pour un alliage 2024, la corrosion intergranulaire est localisée au niveau des joints de grains généraux de forte désorientation. Ces auteurs mettent également en évidence que les grains adjacents aux défauts de corrosion intergranulaire présentent une forte énergie interne [33]. Dans le même sens, Kim *et al.* Montrent, pour l'aluminium pur, que les sous-joints de grains et les joints spéciaux de type $\Sigma 3$ sont plus résistants à la corrosion [34].

L'étude de la sensibilité à la corrosion intergranulaire peut ainsi s'effectuer en considérant, d'une part le joint de grains et sa nature, et, d'autre part les grains situés de part et d'autre des joints de grains et leurs caractéristiques. Afin de préciser ces propos, il est nécessaire de rappeler les caractéristiques principales des joints de grains avant de discuter des résultats obtenus. Le présent paragraphe est largement inspiré de l'ouvrage de Louisette Priester intitulé « Les joints de grains : de la théorie à l'ingénierie » [35]. Un joint de grains constitue une interface entre deux cristaux de même structure cristallographique présentant un degré de désorientation plus ou moins marqué. Les joints de grains peuvent être décrits et classés en considérant différentes variables. Le premier degré de classification dépend de l'angle de rotation θ par lequel on passe d'un cristal à l'autre. Il est généralement admis que les joints de grains de faible désorientation (LAGB) répondent au critère $\theta < 15^\circ$ alors que les joints de grains de forte désorientation (HAGB) présentent un angle $\theta > 15^\circ$. Pour l'aluminium pur, la transition LAGB/HAGB correspond à un angle θ compris entre $8,6$ et $14,4^\circ$; cette transition est basée sur une différence d'énergie de mobilité des joints de grains LAGB et HAGB [36]. Dans le cas de cette étude, la limite entre LAGB et HAGB a été arbitrairement définie pour un angle de désorientation de 10° . Les joints de grains de faible désorientation sont définis par un seul réseau de dislocations, réseau nécessaire et suffisant pour accommoder la désorientation entre grains. Dans ce type de joints de grains, les dislocations primaires sont ordonnées et polarisées. Lorsque l'angle de désorientation augmente, les distances entre dislocations intrinsèques primaires diminuent et la désorientation du joint ne peut plus être accommodée par un seul réseau de dislocations. Le joint de grains ne peut plus être décrit comme un empilement de dislocations et son énergie ne dépend plus du degré de désorientation [35]. Afin de décrire un tel joint de grains, la notion de coïncidence des réseaux cristallins a été

introduite. Ce paramètre représente le rapport entre le nombre d'atomes en position de coïncidence et le nombre total d'atomes présents dans une même unité structurale, exprimé sous la forme d'un indice de coïncidence Σ . L'écart angulaire entre deux réseaux cristallins coïncidants est alors accommodé par un second réseau de dislocations secondaires. Ces joints de grains sont appelés « CSL » ou « spéciaux ». Au-delà d'un certain écart angulaire, la distance entre dislocations secondaires devient trop faible et le joint de grains n'est plus accommodé par le réseau de dislocations secondaires. La périodicité du motif élémentaire devient trop faible pour décrire le joint de grains sous la forme d'un réseau. Les joints de grains sont alors qualifiés de « généraux » ou « Random » dont la structure est perçue comme désordonnée. En résumé, il est possible de différencier les joints de grains à faible désorientation des joints de grains à forte désorientation, et à un niveau de précision plus élevé, les joints de grains spéciaux des joints de grains généraux.

Dans le cadre de l'étude de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 à l'état T34 à l'échelle du polycristal, la première partie de l'analyse est basée sur la prise en compte de la nature des joints de grains c'est-à-dire leur niveau de désorientation (dans ce manuscrit, on distinguera les joints de grains des sous-joints de grains) et leur type (spéciaux ou généraux). Dans une seconde partie, l'influence des grains adjacents aux joints de grains en particulier l'influence de la taille et de la morphologie des grains et de leurs désorientations internes sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage a été considérée.

I.2.1. Méthodologie

La méthodologie présentée ici est celle qui a été utilisée pour toutes les analyses EBSD réalisées sur des échantillons corrodés. Les échantillons étudiés se présentent sous la forme de parallélépipèdes rectangles comportant chacun une zone de 1,5 mm par 3 mm repérée par des indents de dureté. Lors des essais de corrosion, seule cette zone a été exposée à l'électrolyte, le reste de la surface étant protégé par un vernis. La surface exposée à l'électrolyte a été choisie suffisamment grande pour obtenir les résultats les plus représentatifs des phénomènes de corrosion. Avant d'effectuer les essais de corrosion, les échantillons sont analysés en EBSD sur toute la zone préalablement repérée (Figure I-7). Pour un échantillon donné, la zone de 1,5 x 3 mm² est analysée en trois parties afin d'optimiser l'analyse ; elles sont ensuite assemblées afin d'obtenir la cartographie EBSD de la globalité de la surface. Le pas utilisé lors de l'acquisition est comprise entre 1 à 2 μm . Lors du traitement des données, les grains identifiés avec des aires inférieures à 8 μm^2 ont donc été retirés. En moyenne, pour un échantillon donné, 500 grains sont analysés. Après l'essai de corrosion, les produits de corrosion sont retirés de la surface par un léger polissage mécanique. La zone exposée est ensuite observée par MEB en mode électrons rétrodiffusés de façon à repérer aisément les défauts de corrosion qui sont alors isolés par analyse d'image à l'aide du logiciel Image J. L'image obtenue est alors superposée à la cartographie EBSD initiale. Les données sont ensuite extraites et traitées à l'aide du logiciel d'analyse Oxford Chanel 5. A partir des cartographies EBSD effectuées avant l'essai de corrosion, il est possible d'extraire le niveau

de désorientation et le type d'interface pour chaque interface corrodée. L'aire et la désorientation interne de chaque grain concerné par un défaut de corrosion sont également obtenues par analyse des cartographies EBSD, toujours en se référant aux cartographies EBSD obtenues avant l'essai de corrosion.

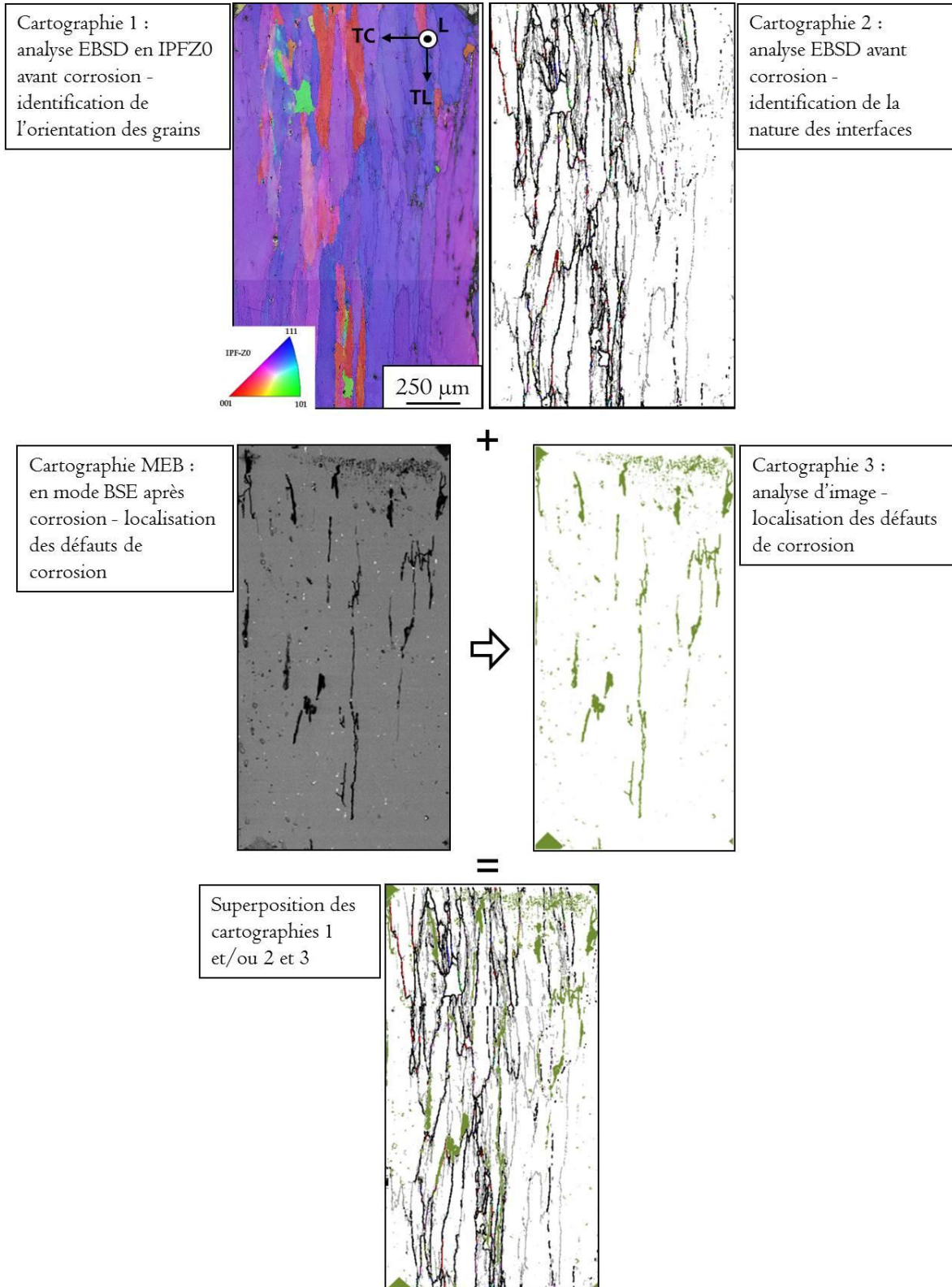


Figure I-7 : Méthodologie adoptée pour caractériser l'influence des variables métallurgiques à l'échelle du polycristal sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34.

I.2.2. Désorientation grain à grain

A l'échelle du polycristal, les orientations cristallines peuvent avoir un effet sur le phénomène de corrosion, en particulier sur le phénomène de corrosion intergranulaire. La première partie de cette analyse consiste à déterminer l'influence du niveau de désorientation des joints de grains (le terme joint de grains sera souvent utilisé comme un terme générique pour désigner l'interface entre deux grains mais on distinguera aussi, dans la suite, joints de grains et sous-joints de grains, un sous-joint de grains correspondant à un joint de grains de faible désorientation) sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34. Cette étude a été réalisée sur un seul échantillon donc sur une zone de 3 mm de long sur 1,5 mm de large. Les conditions de l'essai de corrosion correspondent à une immersion continue de 72 heures.

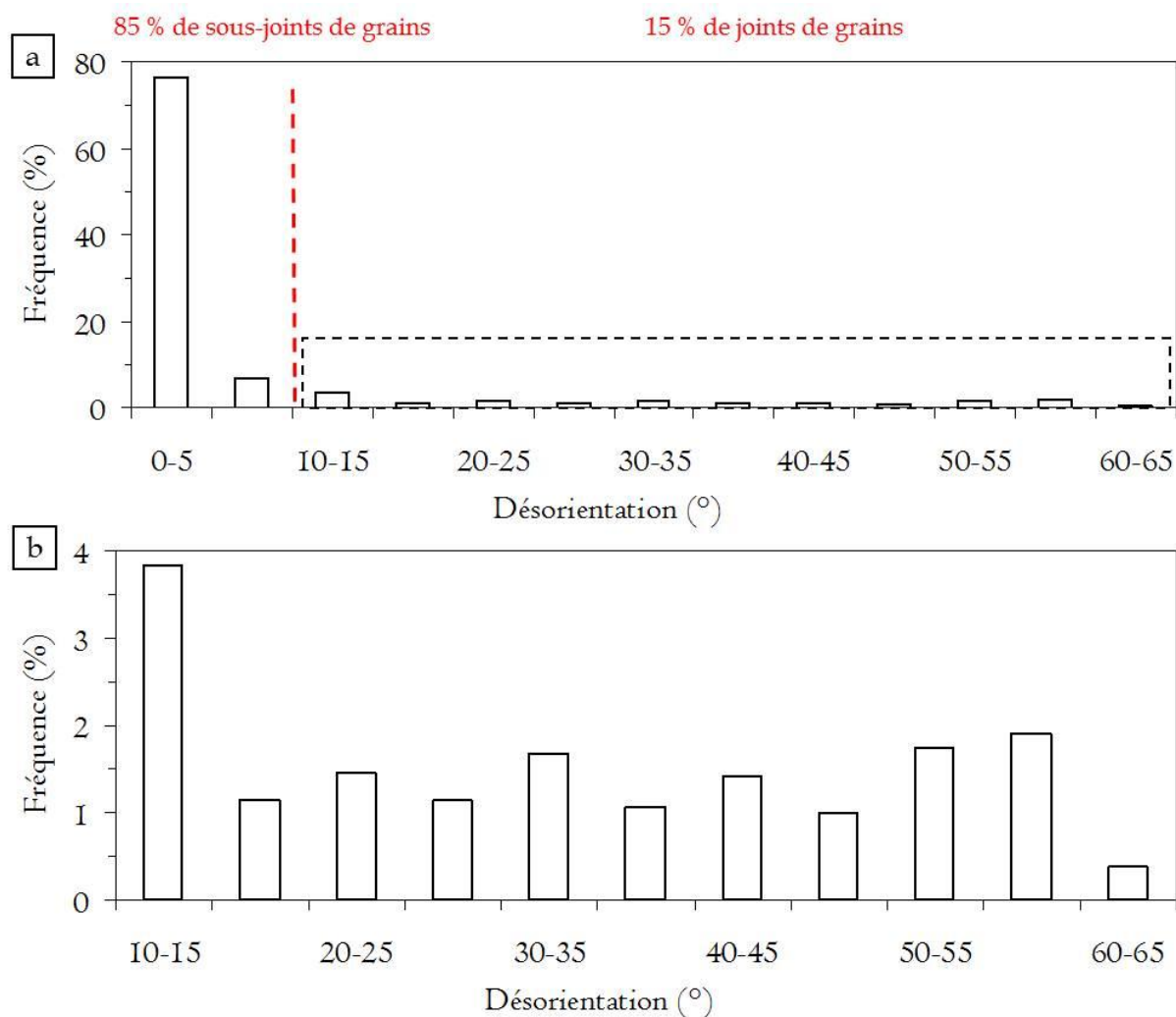


Figure I-8 : a) Distribution de la désorientation des joints de grains (interfaces entre grains) de l'alliage AW2050 à l'état T34 avant corrosion pour l'échantillon CI ; b) Zoom sur les fortes désorientations (fréquence en longueur de joints de grains).

Dans un premier temps, le niveau de désorientation des joints de grains (interfaces) de l'échantillon avant corrosion a été analysé. Les résultats sont représentés en fréquence : cette représentation prend en compte les longueurs cumulées des joints de grains (interfaces) selon leur niveau de désorientation autrement dit la fréquence correspond au quotient de la longueur

totale des joints de grains (interfaces) pour un niveau de désorientation donné sur la longueur totale des joints de grains (interfaces) sur la zone analysée (exprimée ici en %). Cette analyse met en évidence la présence majoritaire de sous-joints de grains dans cet échantillon (85 %) par rapport à la proportion de joints de grains (15 %) (Figure I-8). Ce résultat est en accord avec les observations effectuées lors de la caractérisation initiale du matériau (Partie I) qui montrait la présence de gros grains polygonisés comportant de nombreux sous-joints de grains.

Dans un second temps, la désorientation entre les deux grains situés de part et d'autre de chaque défaut de corrosion intergranulaire - ici le terme intergranulaire désigne autant les défauts de corrosion aux joints de grains qu'aux sous-joints de grains - a été mesurée. Cela a permis de déterminer si les défauts de corrosion intergranulaire concernaient des joints de grains ou des sous-joints de grains. Notons que l'analyse a porté sur 50 défauts de corrosion intergranulaire. La Figure I-9 représente la fréquence des interfaces corrodées selon leur niveau de désorientation. Ici la fréquence est calculée en considérant le quotient du nombre (et non pas de la longueur) d'interfaces corrodées, pour une désorientation donnée, sur le nombre total d'interfaces corrodées. En effet, compte-tenu du fait qu'un défaut de corrosion pouvait se propager d'une interface à une autre, ces deux interfaces présentant des niveaux de désorientation différents, l'analyse en longueur d'interfaces corrodées devient très complexe. On a préféré considéré le nombre d'interfaces corrodées en attribuant à un défaut de corrosion les caractéristiques de l'interface majoritairement concernée par la dissolution. La Figure I-9 met en évidence, parmi les défauts de corrosion intergranulaire, une forte proportion de joints de grains corrodés (70 % de la totalité des défauts de corrosion) alors que les sous-joints de grains représentent seulement 30 % des défauts de corrosion. Ce résultat laisse apparaître une forte résistance à la corrosion des sous-joints de grains surtout si l'on considère qu'ils représentent la majorité des interfaces dans cet échantillon (Figure I-8a). A ce stade de l'analyse, il apparaît donc judicieux de distinguer la corrosion aux sous-joints de grains de la corrosion aux joints de grains. De plus, parmi les joints de grains corrodés, il apparaît que les joints de grains les plus fortement désorientés sont les moins résistants à la corrosion (Figure I-9). Ce résultat est en accord avec la littérature [33]. Cette réactivité particulière des joints de grains de forte désorientation peut être reliée à leur énergie et à leur structure (nature des défauts cristallins constituant les joints de grains) [37]. Sur cette base de réflexion, il est donc logique de constater que les sous-joints de grains sont moins sensibles à la corrosion que les joints de grains. Toutefois, le fait que certains sous-joints de grains soient corrodés peut s'expliquer par des hétérogénéités de composition chimique et d'état de précipitation comme cela a pu être mis en évidence avec les analyses STEM qui ont révélé la présence de fines particules au niveau de certains sous-joints de grains. Par ailleurs, les caractéristiques des grains dans lesquels se situent ces sous-joints de grains sont certainement très importantes également pour expliquer la réactivité de ces sous-joints de grains.

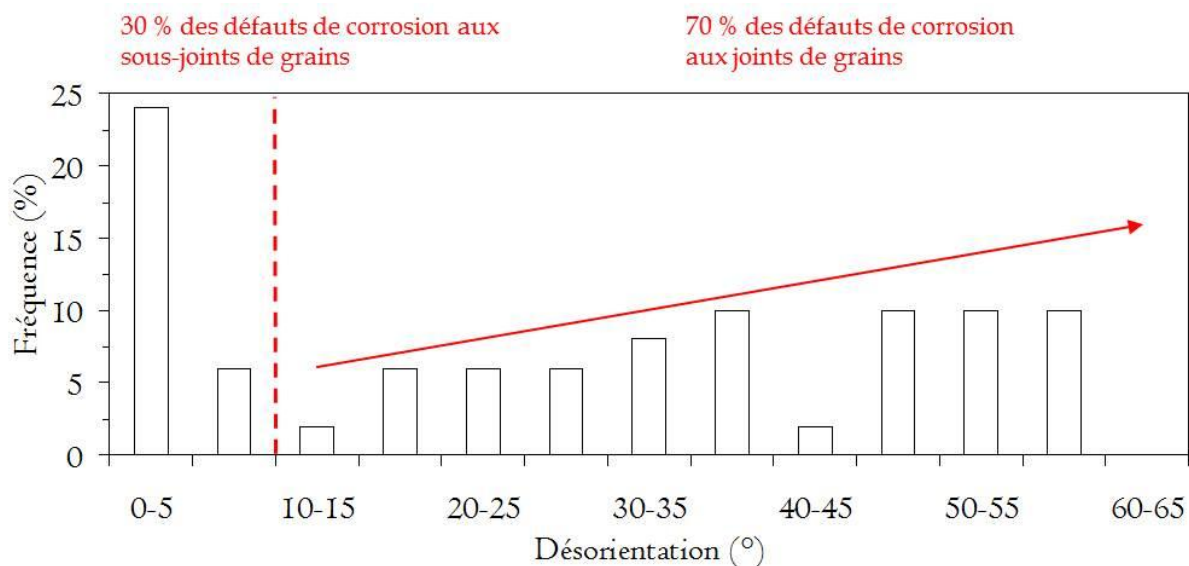


Figure I-9 : Distribution de la désorientation des interfaces corrodées après l'essai de corrosion de l'échantillon CI pour l'alliage AW2050 à l'état T34 (fréquence en nombre).

I.2.3. Type de joints de grains

La première étape de l'analyse a permis de montrer qu'après un essai d'immersion continue, les joints de grains, et en particulier ceux de forte désorientation, sont les plus sensibles à la corrosion intergranulaire, représentant la grande majorité des interfaces corrodées alors que, de manière générale, ils ne représentent que 15 % en longueur de la totalité des interfaces de la zone analysée. Il s'agit maintenant de déterminer si parmi la population de joints de grains étudiés (ici on parle bien des joints de grains, en excluant les sous-joints de grains), la sensibilité à la corrosion peut être reliée au type de joints de grains en distinguant les joints de grains spéciaux des généraux. L'analyse EBSD effectuée pour l'échantillon non corrodé (le même que précédemment) a montré que les joints de grains spéciaux constituent pour cet échantillon un peu moins de 3 % de la totalité des interfaces (on rappelle que 15 % des interfaces correspondent à des joints de grains et 85 % à des sous-joints de grains) soit 20 % des joints de grains (en excluant donc les sous-joints de grains). Il y a donc 80 % de joints de grains généraux ; ils représentent 12 % de la totalité des interfaces. Le tracé de la distribution des joints de grains spéciaux pour cet échantillon (Figure I-10) montre que les joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$ sont majoritaires dans l'alliage de l'étude ; ils représentent à eux seuls environ 35 % des joints de grains spéciaux, les autres types joints spéciaux étant très peu nombreux dans chaque catégorie. Dans le cas des matériaux cubiques à faces centrées, les joints de grains spéciaux sont principalement des joints de macles de type $\Sigma 3^n$ [35]. Par conséquent, dans la suite de cette étude, nous ne tiendrons compte que de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$.

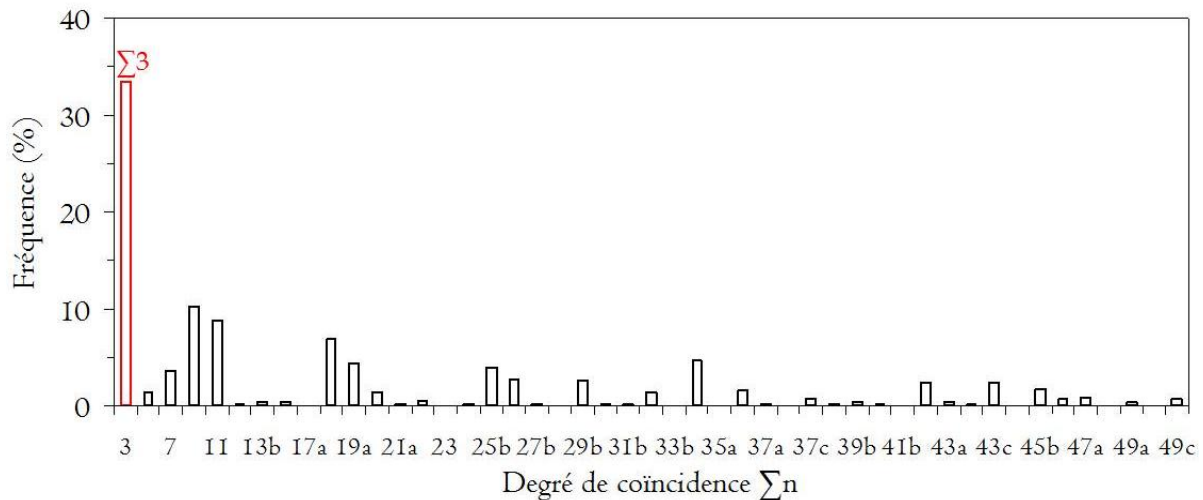


Figure I-10 : Distribution des joints de grains spéciaux dans l'alliage AW2050 à l'état T34 pour l'échantillon IC (fréquence calculée en tenant compte des longueurs d'interface). Proportion de joints de grains spéciaux dans l'échantillon égale à 3 %. n compris entre 3 et 49 c.

Une fois l'échantillon corrodé, parmi les défauts de corrosion, c'est-à-dire les joints de grains et les sous-joints de grains corrodés, quatre joints de grains de type $\Sigma 3$ ont pu être identifiés ce qui représente 8 % des défauts de corrosion (on rappelle ici que l'analyse porte sur 50 défauts de corrosion, en considérant joints de grains et sous-joints de grains). Cette proportion reste faible vis-à-vis de la proportion de joints de grains généraux corrodés (62 %) sachant que, pour rappel, les 30 % restants correspondent à des défauts aux sous-joints de grains. Néanmoins, l'indice de sensibilité à la corrosion, défini comme étant le rapport entre la proportion de défauts de corrosion correspondant à un certain type d'interface et la proportion d'interfaces de ce même type dans l'échantillon montre que les joints de grains spéciaux sont relativement sensibles à la corrosion intergranulaire, d'une sensibilité supérieure aux sous-joints de grains, même s'ils le sont moins que les joints de grains généraux (Tableau I-1). Ces résultats sont en accord avec la littérature en ce qui concerne la plus forte sensibilité à la corrosion des joints de grains généraux. En revanche, il est souvent montré que les joints de grains spéciaux et en particulier les $\Sigma 3$ sont très résistants à la corrosion intergranulaire ce qui ne semble pas être le cas dans cette étude [34]. Il faut néanmoins rester prudent compte-tenu du faible nombre de joints de grains $\Sigma 3$ étudiés.

Tableau I-1 : Analyse statistique de la corrosion intergranulaire pour l'alliage AW2050 à l'état T34 selon le type d'interfaces (joints de grains (JG) et sous-joints de grains (Sous-JG) pour l'échantillon CI.

Type d'interfaces	JG spéciaux	JG généraux	Sous-JG
Proportion dans l'échantillon en longueur (a)	3 %	12 %	85 %
Proportion de défauts de corrosion intergranulaire en nombre (b)	8 %	62 %	30 %
Indice de sensibilité à la corrosion intergranulaire (b/a)	2,7	5,2	0,35

I.2.4. Taille et morphologie des grains

L'analyse a ensuite consisté à déterminer si l'occurrence de la corrosion intergranulaire était dépendante de la taille des grains. En effet, compte-tenu de la forte hétérogénéité de taille de grains observée lors de la caractérisation de l'alliage AW2050 et de la forte dispersion de la propagation des défauts de corrosion intergranulaire mesurée lors des essais d'immersion continue, la taille de grains pourrait avoir un effet sur le comportement en corrosion de l'alliage à l'état T34. Afin d'étudier l'influence de ce facteur, l'aire de chaque grain de la zone analysée a dans un premier temps été déterminée. La Figure I-11 représente la distribution de taille (représentée par l'aire) des grains. L'échantillon analysé (le même que précédemment) est majoritairement constitué de grains d'une aire inférieure à $10\,000\ \mu\text{m}^2$. La même analyse a été effectuée sur l'échantillon corrodé en ne considérant que les grains contenant des défauts de corrosion dans le cas des défauts aux sous-joints de grains, et seulement les grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion intergranulaire dans le cas des défauts aux joints de grains.

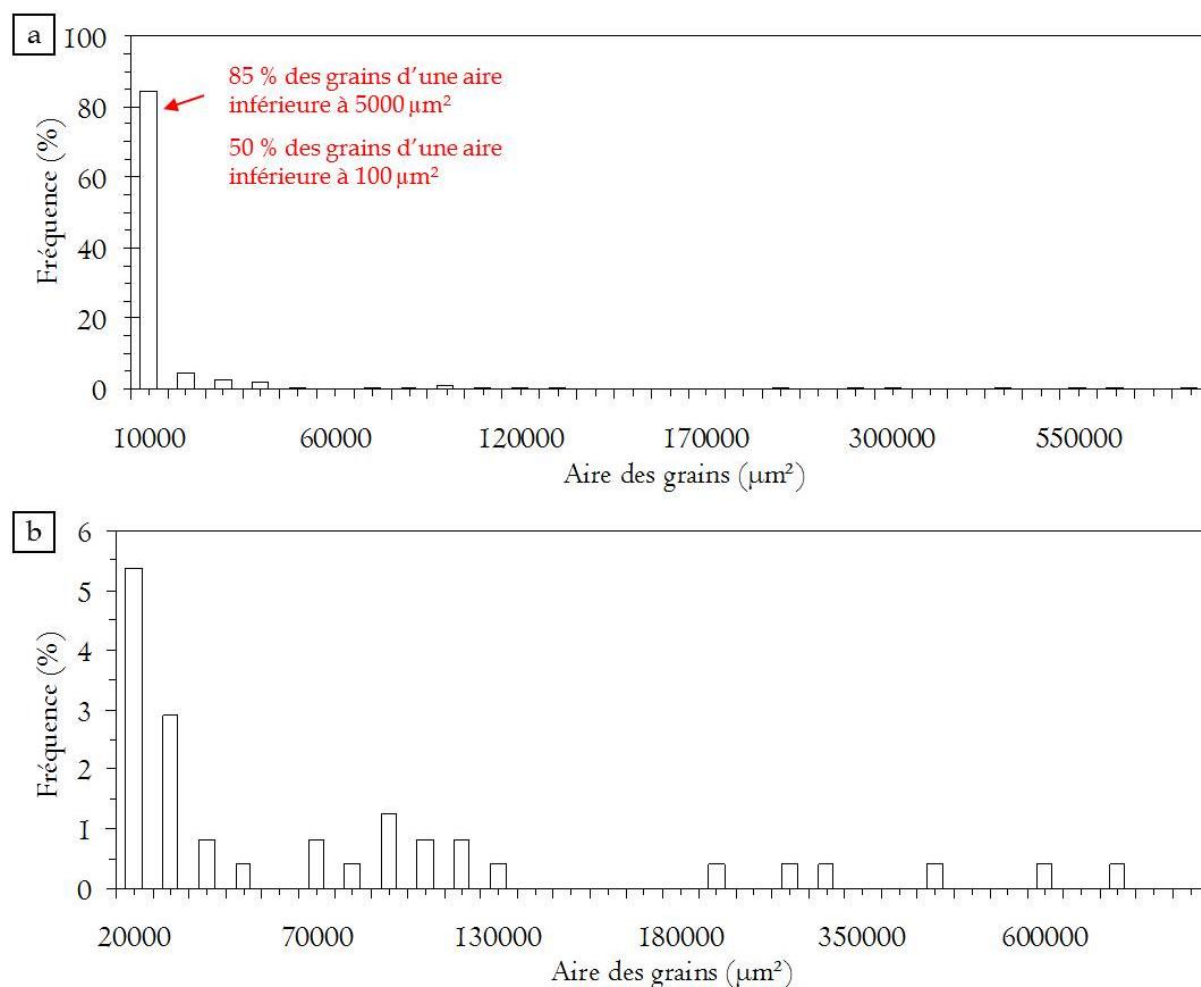


Figure I-11 : a) Distribution de l'aire des grains pour le matériau sain ; b) Zoom sur les aires élevées. Lecture du graphique en abscisse : chaque barre correspond à un intervalle de valeurs ayant pour borne supérieure la valeur indiquée, par exemple 10 000 comprend les grains d'une aire comprise entre 8 et 10 000 μm^2 , 20 000 les grains d'aire comprise entre 10 001 et 20 000 μm^2 .

Pour ce qui concerne les défauts de corrosion aux sous-joints de grains de l'alliage, les résultats montrent qu'ils se sont développés dans des grains d'aire supérieure à $80\,000\ \mu\text{m}^2$ soit dans des gros grains (Figure I-12). Ce résultat signifie soit que seuls les très gros grains contiennent des sous-joints de grains, soit que les grains de taille moyenne contenant des sous-joints de grains sont plus résistants à la corrosion. Les cartographies EBSD effectuées sur l'échantillon sain révèlent la présence de sous-joints de grains à la fois dans des grains de taille moyenne et dans les très gros grains. Cette analyse semble donc montrer que, dans l'alliage AW2050 à l'état T34, la sensibilité à la corrosion aux sous-joints de grains de l'alliage est liée à l'aire des grains contenant ces sous-joints de grains.

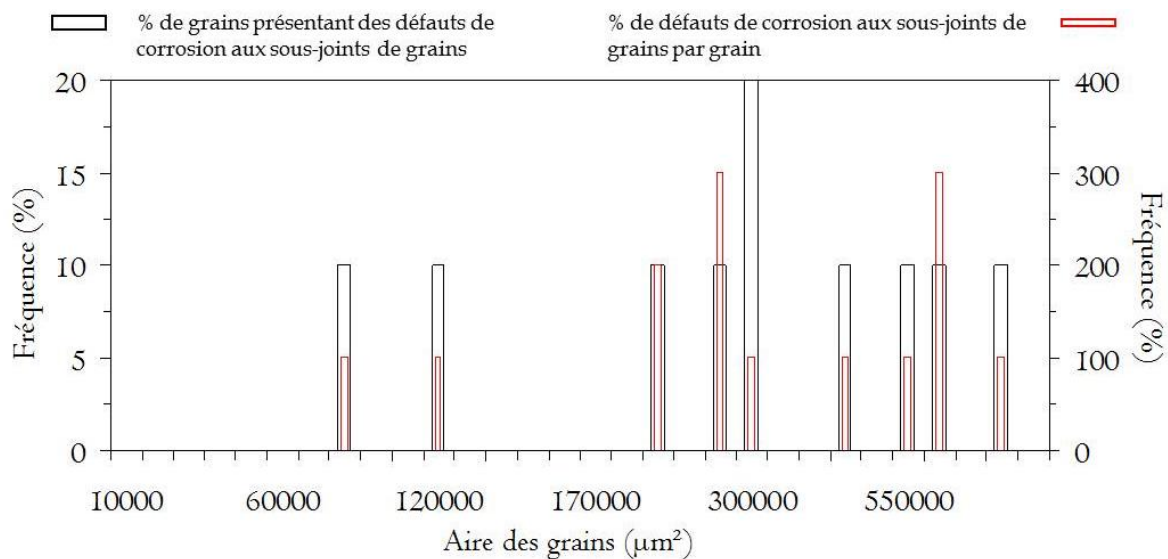


Figure I-12 : Distribution de l'aire des grains présentant des sous-joints de grains corrodés pour l'échantillon CI. Lecture du graphique en abscisse : se référer à la Figure I-11.

Pour ce qui concerne l'analyse des défauts de corrosion aux joints de grains de l'alliage, d'autres phénomènes sont mis en évidence. En effet, dans ce cas, une majorité de grains de faible aire sont observés de part et d'autre des défauts de corrosion intergranulaire (barres noires sur la Figure I-13a). La Figure I-13b représente la distribution des rapports d'aire des grains adjacents pour chaque défaut de corrosion. Cette distribution montre que la majorité des défauts de corrosion intergranulaire se développe entre des grains de tailles très différentes puisque le rapport d'aire majoritaire est de 0,1. Néanmoins, la représentation de l'aire du grain le plus grand en fonction de l'aire du grain le plus petit pour chaque rapport d'aire ne met pas en évidence de relation entre le rapport d'aire et l'aire des grains. Il semble donc que le rapport d'aire et non l'aire des grains soit un facteur prépondérant dans les mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 à l'état T34. Un phénomène de couplage galvanique entre un grain de petite taille et un grain de grande taille pourrait peut-être expliquer ce résultat. A ce sujet la littérature n'est pas très abondante et seules des études portant sur l'effet de la taille de grains sur la sensibilité à la corrosion intragranulaire ont été relevées. Il n'en reste pas moins que ces études ont montré que le potentiel de corrosion d'un matériau variait avec la taille de grains suggérant qu'un couplage galvanique pouvait exister entre deux échantillons présentant des tailles de grains différentes [38]. On pourrait alors

envisager de transposer ce résultat à l'échelle du polycristal en considérant les couplages entre grains de tailles différentes.

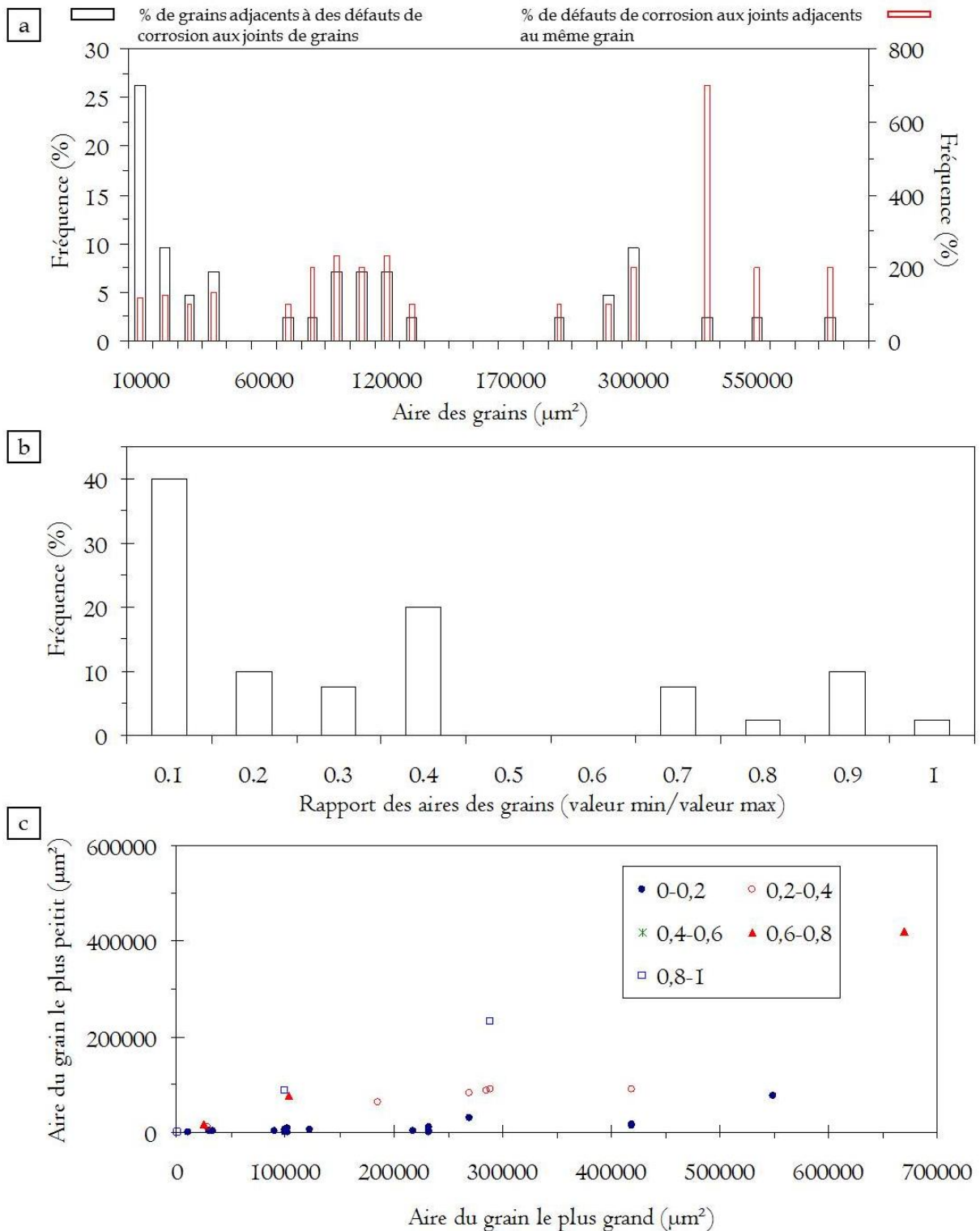


Figure I-13 : Echantillon CI - a) Distribution de l'aire des grains situés de part et d'autre de joints de grains corrodés. Lecture du graphique en abscisse : se référer à la Figure I-11 ; b) Distribution du rapport des aires des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion aux joints de grains ; c) Représentation de l'aire du grain le plus petit en fonction de l'aire du grain le plus grand pour plusieurs intervalles de rapport d'aire.

I.2.5. Désorientation interne des grains

Suite aux résultats précédents relatifs à l'impact de la taille de grains sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage, il apparaît judicieux de s'intéresser à l'influence de la désorientation interne des grains sur le comportement en corrosion. La Figure I-14 représente la distribution des désorientations internes des grains pour l'échantillon sain. Il apparaît que la majorité des grains présente une faible désorientation interne, inférieure à 2°.

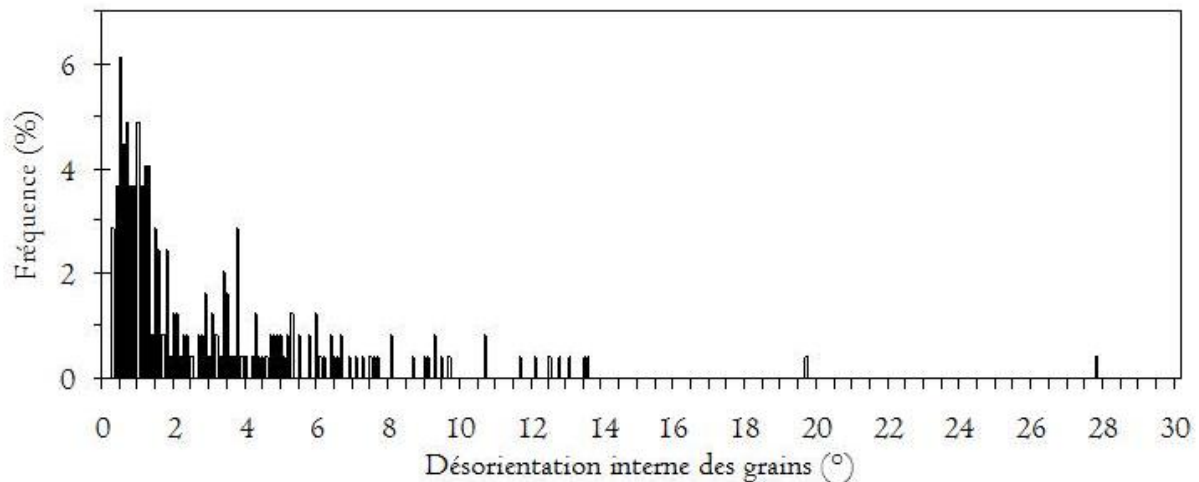


Figure I-14 : Distribution de la désorientation interne des grains dans l'échantillon CI avant corrosion.

Après corrosion, dans le cas des défauts de corrosion aux sous-joints de grains, l'analyse montre que ces défauts sont essentiellement présents dans les grains de forte désorientation interne (Figure I-15). Notons que compte-tenu du fait que les échantillons corrodés ont été légèrement polis après l'essai de corrosion, un léger décalage des valeurs de désorientation interne des grains peut parfois être observé. Néanmoins, ce léger décalage ne modifie en rien les tendances dégagées.

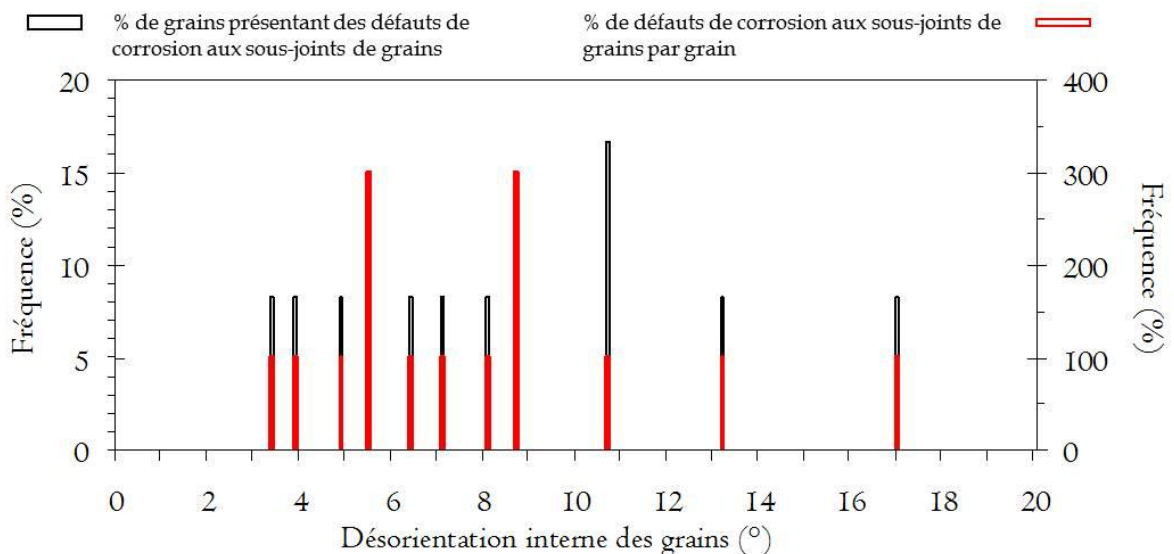


Figure I-15 : Distribution de la désorientation interne des grains présentant des sous-joints de grains corrodés dans l'échantillon CI.

Cela paraît cohérent avec le fait que les défauts de corrosion aux sous-joints de grains ont été essentiellement observés dans les gros grains. Effectivement, la Figure I-16 met en évidence une relation entre aire des grains et désorientation interne : les gros grains sont ceux qui présentent la plus forte désorientation interne, en relation notamment avec la présence de nombreux sous-joints de grains. L'énergie interne stockée au sein du grain sous la forme d'énergie d'interfaces associée aux sous-joints de grains étant élevée, la corrosion des sous-joints de grains est favorisée. Ainsi, plus que le facteur taille, c'est, à priori, la désorientation et donc l'énergie interne du grain, qui semble être le facteur prédominant pour expliquer la sensibilité à la corrosion des sous-joints de grains. Ces résultats sont en accord avec la littérature pour un alliage 2024 [33].

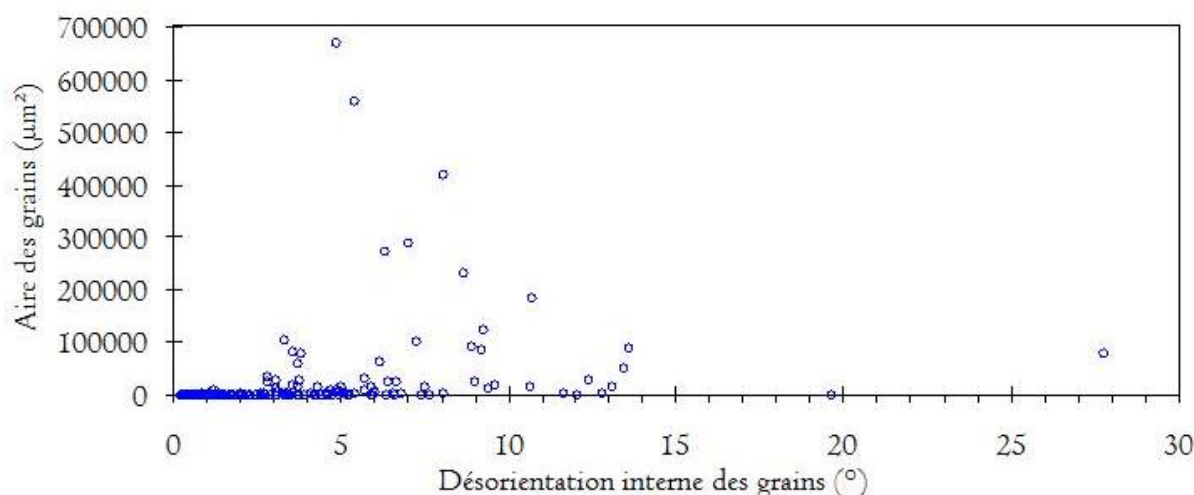


Figure I-16 : Représentation de l'aire des grains de l'échantillon sain en fonction de leur désorientation interne.

Une analyse similaire a été effectuée pour les défauts de corrosion aux joints de grains. La Figure I-17a montre que la distribution des désorientations internes des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion intergranulaire a été déplacée vers les plus fortes valeurs de désorientation comparativement à la distribution des désorientations internes de tous les grains dans un échantillon sain. De plus, dans cette distribution, on n'observe pas de classes dominantes alors que, pour l'échantillon sain, la majorité des grains présentent une désorientation interne inférieure à 2°. Ces résultats montrent que ces défauts de corrosion concernent essentiellement des interfaces situées à côté de grains de forte désorientation interne sans exclure pour autant les grains de faible désorientation interne (Figure I-17a). Cela suggère un couplage galvanique entre grains de forte désorientation interne et grains de faible désorientation interne. Ces données ont été complétées par le tracé des rapports de désorientation interne des grains situés de part et d'autre de chaque défaut de corrosion (Figure I-17b). Les résultats mettent en évidence un rapport de désorientation interne de 0,7 majoritaire. Une telle valeur ne permet pas de valider l'hypothèse faite précédemment quant au couplage entre grains de désorientations internes très différentes. Néanmoins, il a été observé qu'un certain nombre de défauts de corrosion étaient situés entre un gros grain et un collier de petits grains résultant d'une recristallisation partielle de la tôle (Figure I-18). Or, on

a relié précédemment la désorientation interne des grains à leur taille (Figure I-16) avec des désorientations internes plus faibles pour les grains les plus petits. De ce fait, cette population de petits grains recristallisés est associée à de faibles désorientations internes ce qui conforte l'hypothèse du couplage entre grains de désorientations internes différentes. La Figure I-19 donne notamment la répartition des grains recristallisés dans un échantillon prélevé dans le plan (TL-TC).

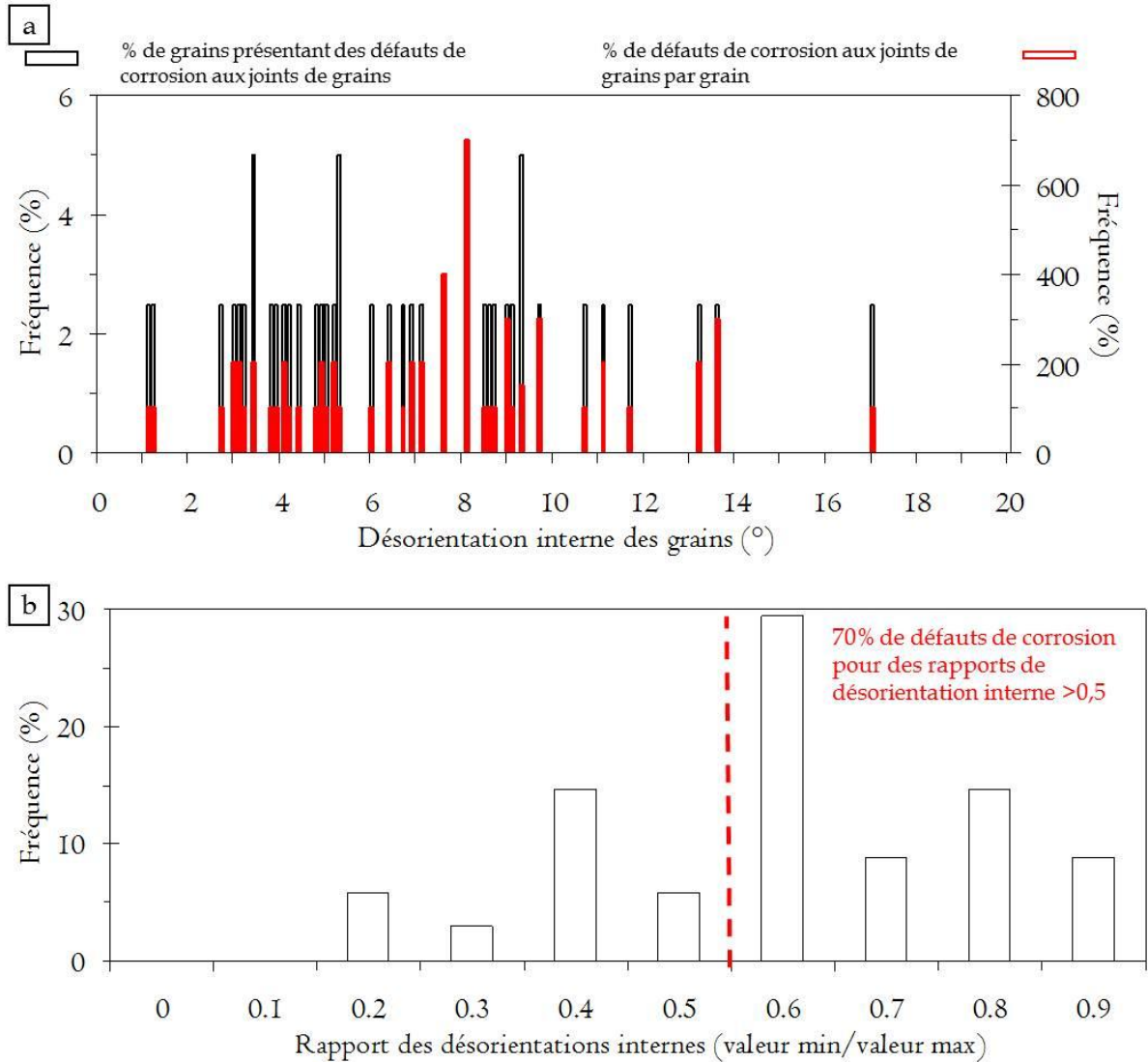


Figure I-17 : a) Distribution de la désorientation interne des grains situés de part et d'autre des défauts de corrosion aux joints de grains dans l'échantillon CI ; b) Distribution des rapport des désorientations internes des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion aux joints de grains dans l'échantillon CI.

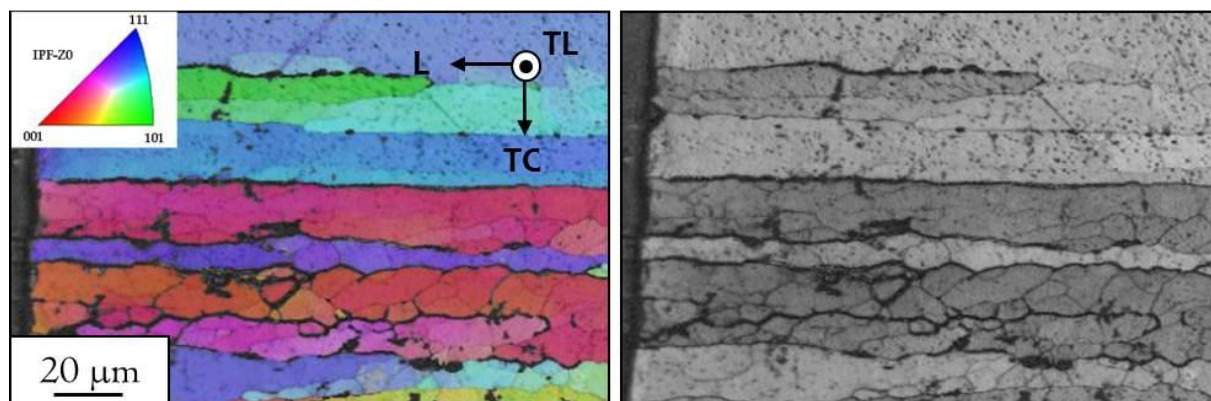
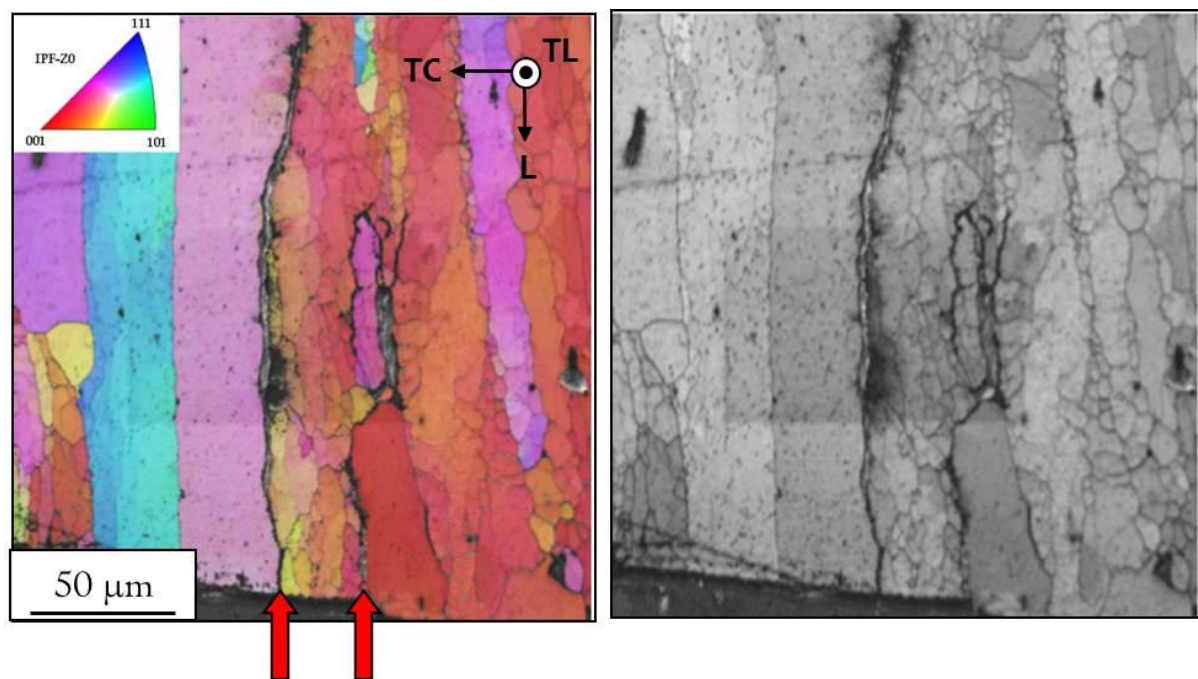


Figure I-18 : Observation EBSD en (IPF-ZO) de défauts de corrosion intergranulaire situés entre gros grains et petits grains ou entre grains à fortes et à faibles désorientations internes.

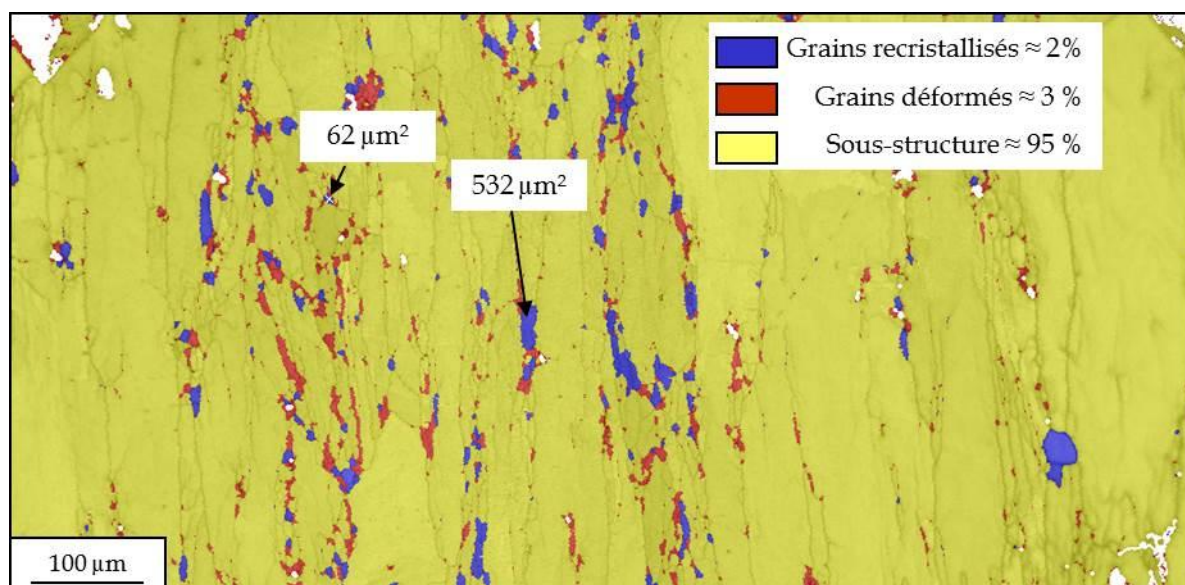


Figure I-19 : Exemple de répartition des grains recristallisés dans une zone de l'échantillon CI.

Synthèse I

La mise en évidence d'une ségrégation aux joints de grains de certains éléments d'alliage s'est avérée difficile malgré l'utilisation de diverses techniques d'analyse. Toutefois, au niveau de quelques sous-joints de grains, de fines particules riches en cuivre ont été observées : ces précipités sont bien la marque d'une ségrégation d'éléments d'alliage. Ces résultats suggèrent alors que des éléments d'alliage tels que le cuivre sont certainement ségrégés au niveau d'autres sous-joints de grains voire même au niveau de joints de grains même si les conditions locales n'ont pas permis la formation de précipités observables dans les conditions d'analyse. Ces éléments ségrégés seraient présents sur de trop petits domaines ou en trop faible quantité pour être détectés. L'utilisation de méthodes plus locales telles que la sonde atomique tomographique pourrait peut-être permettre de mettre en évidence cette probable ségrégation.

L'analyse à l'échelle du polycristal a permis d'apporter des éléments de réponse quant à l'origine de la corrosion intergranulaire et à l'attaque préférentielle de certaines interfaces. Parmi les paramètres étudiés, les résultats les plus marquants sont rappelés ci-dessous.

A propos de la nature des interfaces :

- les joints de grains les plus fortement désorientés sont les moins résistants à la corrosion intergranulaire ;
- les joints de grains généraux sont plus sensibles à la corrosion que les joints de grains spéciaux ;
- les joints de grains spéciaux semblent plus sensibles à la corrosion que les sous-joints de grains.

A propos des caractéristiques des grains :

- les défauts de corrosion aux sous-joints de grains se développent préférentiellement dans les grains de taille très importante et au sein des grains présentant les désorientations internes les plus fortes (grains polygonisés). Compte-tenu de la relation taille de grains/désorientation interne mise en évidence, il semblerait que la désorientation interne des grains soit un facteur du premier ordre pour expliquer la corrosion des sous-joints de grains ;
 - les défauts de corrosion aux joints de grains se développent près de gros grains comme de petits grains. Cependant, le rapport de l'aire des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion intergranulaire est un facteur prépondérant dans les mécanismes de corrosion intergranulaire. Les résultats suggèrent un couplage entre grains de tailles très différentes menant à la dissolution du joint de grains à l'interface. Compte-tenu de la relation taille/désorientation interne des grains, un couplage galvanique entre grains de désorientations internes très différentes semble expliquer la sensibilité à la corrosion de certains joints de grains.
-

II. Etude de la sensibilité à la corrosion intragranulaire

A l'instar de l'étude réalisée précédemment pour ce qui concerne la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AW2050 T34, une analyse EBSD d'échantillons sains et corrodés de l'alliage AW2050 à l'état revenu a été menée avec pour objectif d'étudier les variables métallurgiques pouvant influencer la sensibilité à la corrosion intragranulaire de l'alliage. Comme cela a pu être constaté précédemment, la dispersion des résultats de corrosion d'un échantillon à l'autre est assez importante. Il s'agit donc ici d'étudier différentes variables métallurgiques pouvant expliquer qu'un grain soit plus sensible à la corrosion intragranulaire qu'un autre. Dans un premier temps, l'effet de la taille de grains sera étudié. Dans un second temps, on essaiera de déterminer si la désorientation interne du grain a un effet notable sur sa sensibilité à la corrosion. Enfin, l'effet de l'orientation du grain par rapport au plan exposé à l'électrolyte sera étudié.

II.1. A l'échelle du polycristal

II.1.1. Méthodologie

La méthodologie adoptée pour l'analyse de l'échantillon à l'état T34 revenu est la même que pour l'échantillon à l'état T34 hormis le fait que les interfaces n'ont pas été étudiées. L'effort a porté uniquement sur les caractéristiques des grains.

II.1.2. Taille et morphologie des grains

Dans un premier temps, l'aire de chaque grain de la zone analysée avant l'essai de corrosion a été déterminée. La Figure II-1, qui représente la distribution des aires des grains dans l'échantillon sain, montre, comme dans le cas de l'alliage AW2050 à l'état T34, que la majorité des grains de l'échantillon mesurent moins de $10\,000\ \mu\text{m}^2$. Pour l'échantillon corrodé, les zones présentant des défauts de corrosion ont été cartographiées. La comparaison des cartographies de l'échantillon avant et après l'essai de corrosion a permis de localiser les défauts de corrosion et d'associer à chaque grain corrodé son aire. Les résultats de cette analyse mettent en évidence une dissolution préférentielle des grains d'une aire supérieure à $10\,000\ \mu\text{m}^2$ (67 % des grains corrodés). Ce résultat est comparable à celui obtenu pour l'alliage AW2050 à l'état T34 qui présentait des défauts de corrosion aux joints de grains et aux sous-joints de grains de l'échantillon principalement à proximité ou au sein de grains d'une aire largement supérieure à $10\,000\ \mu\text{m}^2$. Ce résultat peut s'expliquer d'une part par la présence de nombreux sous-joints de grains au sein des grains les plus gros bien qu'il ait pu être vu que les grains de taille moyenne en contiennent également. D'autre part, ce résultat peut être relié à une plus forte densité de dislocations au sein des grains les plus gros. A ce sujet, la littérature rapporte que la taille de grain a un impact sur la résistance à la corrosion intragranulaire. En effet, Ralston *et al.* montrent que, dans le cas d'un aluminium pur, la sensibilité à la corrosion augmente avec la taille de grain [38].

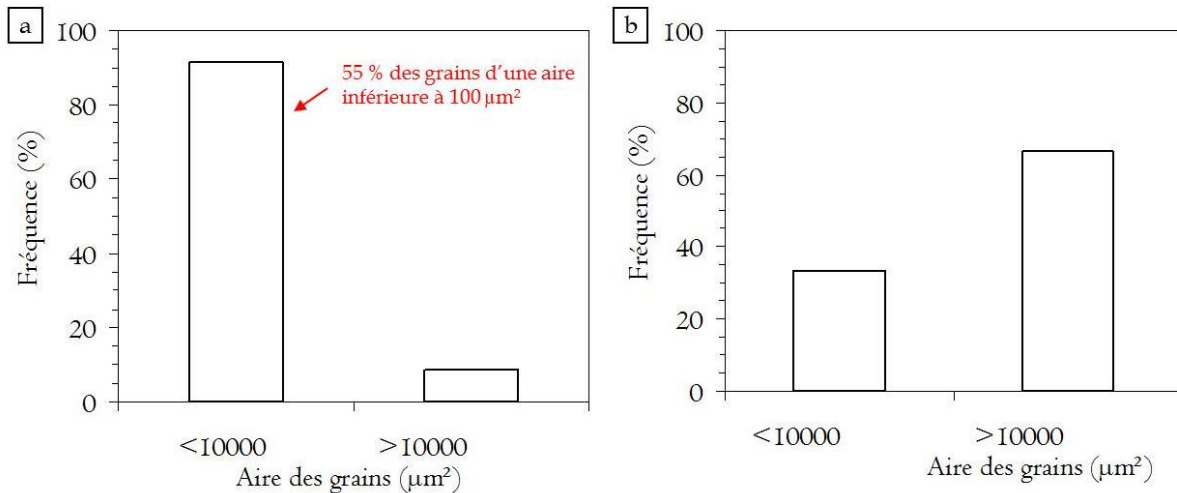


Figure II-1 : Echantillon CI de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu - a) Répartition de l'aire des grains dans l'échantillon sain ; b) Répartition de l'aire des grains corrodés.

II.1.3. Désorientation interne

Les résultats obtenus pour l'alliage AW2050 à l'état T34 concernant l'effet de la désorientation interne des grains sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire suggèrent un possible impact de ce même paramètre sur le comportement en corrosion de l'alliage à l'état revenu. Or, comme pour l'alliage AW2050 à l'état T34, une relation entre la taille de grains et la désorientation interne a été établie pour l'échantillon à l'état revenu ce qui laisse supposer, compte-tenu des résultats précédents concernant l'effet de la taille de grains sur la sensibilité à la corrosion intragranulaire, que les grains corrodés de l'échantillon à l'état revenu sont ceux qui présentent une forte désorientation interne. La distribution de la désorientation interne des grains dans l'échantillon à l'état T34 revenu sain a donc été tracée ; elle est similaire à celle obtenue pour l'échantillon à l'état T34 (Figure II-2a). De plus, la Figure II-2b montre que la corrosion intragranulaire affecte bien les grains de plus forte désorientation interne. Ainsi, comme pour la corrosion intergranulaire, la désorientation interne des grains est un facteur du premier ordre pour ce qui concerne la sensibilité à la corrosion intragranulaire.

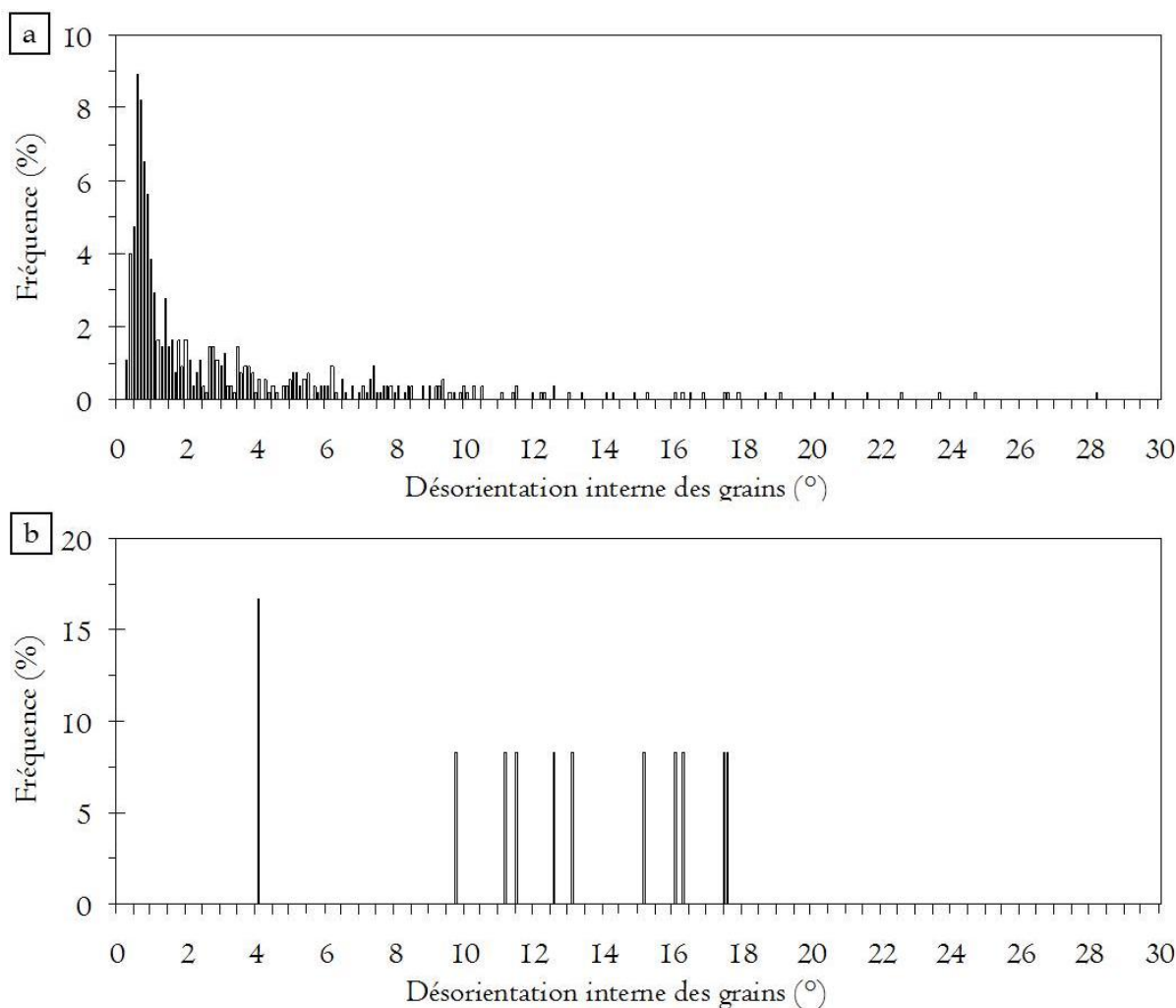


Figure II-2: a) Distribution de la désorientation interne des grains pour l'échantillon sain ; b) Distribution de la désorientation interne des grains présentant des défauts de corrosion intragranulaire.

II.1.4. Orientation des grains par rapport au plan exposé

Un dernier facteur et non des moindres pouvant jouer sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'état revenu correspond à l'orientation des grains par rapport au plan d'exposition à l'électrolyte. En comparant les cartographies EBSD réalisées avant et après l'essai de corrosion, il est possible de déterminer l'orientation de chaque grain corrodé. La Figure II-3 met en évidence diverses orientations de grains. Les mêmes observations pour l'échantillon corrodé montrent en revanche que seules certaines orientations de grains ont mené au développement de défauts de corrosion. Il apparaît que les grains les plus sensibles à la corrosion intragranulaire sont ceux orientés selon les plans $\{111\}$. Ce résultat peut s'expliquer assez facilement puisque les précipités de type T_1 précipitent dans cette famille de plans. On pourrait très bien imaginer qu'un couplage puisse avoir lieu entre les plans de type $\{111\}$ et les autres plans cristallins, les premiers jouant le rôle de l'anode alors que les seconds joueraient le rôle de la cathode. Des résultats similaires ont été observés dans le cas du cuivre [39]. Ainsi, ce ne serait pas seulement l'orientation même du grain mais également

l'orientation des grains adjacents qui influencerait sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu.

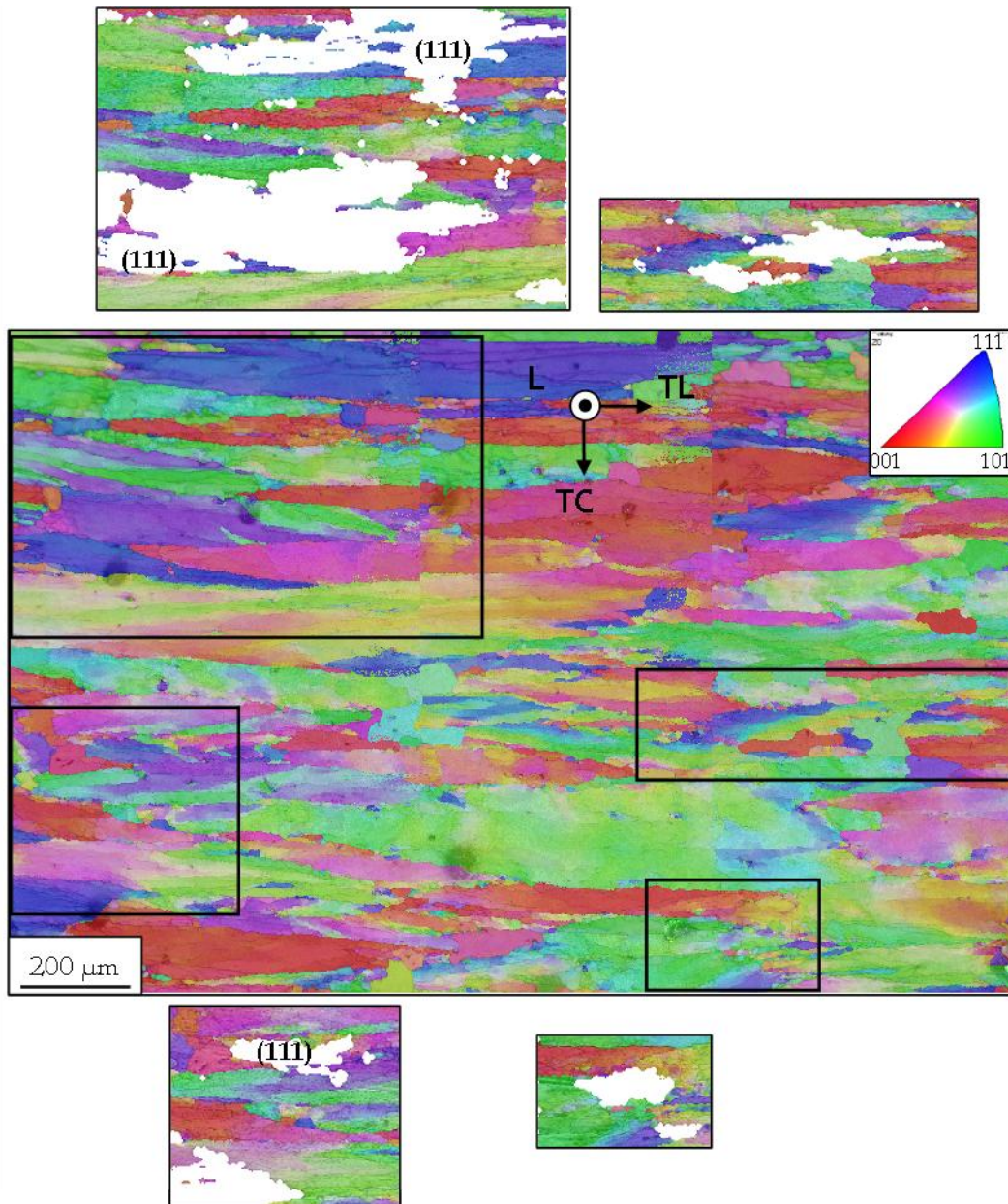


Figure II-3 : Cartographie EBSD (IPF-Z0) d'orientation cristallographique de l'échantillon T34 revenu avant corrosion et repérage des défauts de corrosion après CI.

Synthèse II

L'analyse à l'échelle du polycristal de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu a permis d'apporter des éléments de réponse quant à l'attaque préférentielle de certains grains. Parmi les paramètres étudiés, les résultats les plus marquants sont rappelés ci-dessous :

- les grains de taille importante, qui sont également ceux qui présentent une forte désorientation interne, sont les plus sensibles à la corrosion intragranulaire ;
 - les grains orientés selon la famille de plans $\{111\}$, plans dans lesquels précipitent les particules T_1 , sont les plus sensibles à la corrosion intragranulaire.
-

Synthèse du chapitre

L'analyse microstructurale réalisée à l'échelle du polycristal a permis de mettre en évidence qu'au-delà de l'effet des phénomènes de ségrégation aux joints de grains (état T34) et de précipitation (état T34 revenu), la nature des interfaces et les caractéristiques du grain sont des paramètres de premier ordre dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050. On n'oubliera pas que malgré tout, les caractéristiques physiques (nature) et chimiques (ségrégation, précipitation) des joints de grains ne peuvent être dissociées même si la corrélation entre ces deux paramètres n'est pas clairement établie pour tous les systèmes.

Chapitre 4 : Influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050

Les résultats du Chapitre 2 de cette présente partie ont permis de montrer que la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 dépendait fortement de son état métallurgique, en particulier du temps de revenu ; cela se traduisait par un comportement électrochimique et une réponse mécanique du matériau corrodé dépendant du revenu appliqué. Cependant, les conditions d'exposition au milieu agressif sont également un paramètre important à prendre en compte. Les essais alternant des phases d'immersion dans l'électrolyte et d'émersion à l'air à différentes températures (essais de corrosion avec cyclage), plus représentatifs des conditions réelles d'utilisation que les essais d'immersion continue, sont généralement peu expérimentés mais quelques études ont déjà été réalisées sur la base de ces essais et les résultats ont montré que l'endommagement en corrosion résultant était plus important qu'après des essais d'immersion continue. Dans ce dernier volet relatif à l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AW2050, l'impact d'essais de corrosion avec cyclage sur les propriétés de l'alliage a été étudié.

I. Influence des conditions d'exposition sur la morphologie de l'endommagement en corrosion de l'alliage AW2050

Des essais de corrosion avec cyclage alternant des phases d'immersion et d'émersion ont été menés sur des échantillons dans différents états métallurgiques à partir de l'état T34 jusqu'à l'état T34 revenu. Les Figure I-1 et Figure I-2 décrivent l'évolution de la morphologie de la corrosion en fonction du temps de revenu respectivement lors d'essais CR 72 h (émersion à la température ambiante) et CF 72 h (émersion à basse température). A l'état T34, l'endommagement demeure de type intergranulaire comme lors des essais d'immersion continue. Toutefois, les défauts de corrosion développés lors des essais de corrosion avec cyclage forment des sillons de corrosion plus fins qu'après immersion continue et présentent de nombreuses ramifications ce qui n'avait pas été observé après immersion continue. Ce résultat est valable quelles que soient les conditions de cyclage (Figure I-3 et Figure I-4).

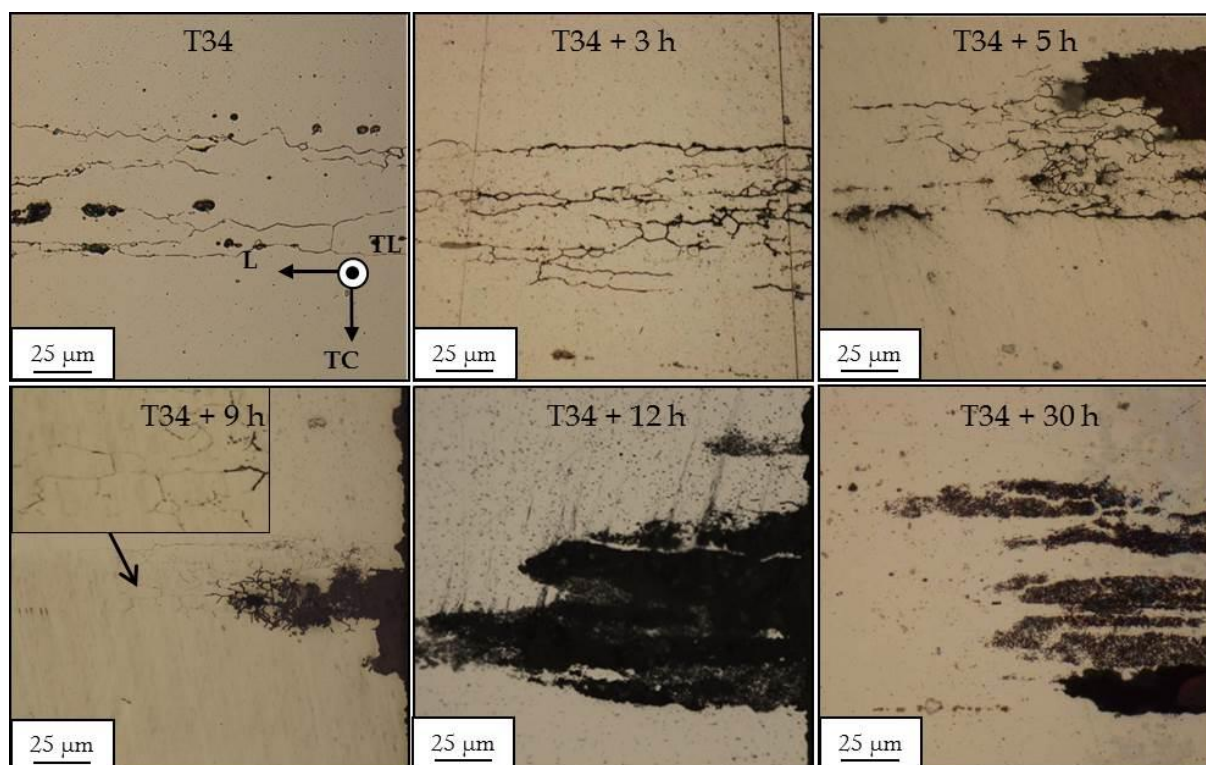


Figure I-1 : Essais CR - Micrographies optiques obtenues sur des coupes d'échantillons corrodés montrant l'évolution de la morphologie de la corrosion de l'alliage AW2050 en fonction du temps de revenu à 155 °C appliqué.

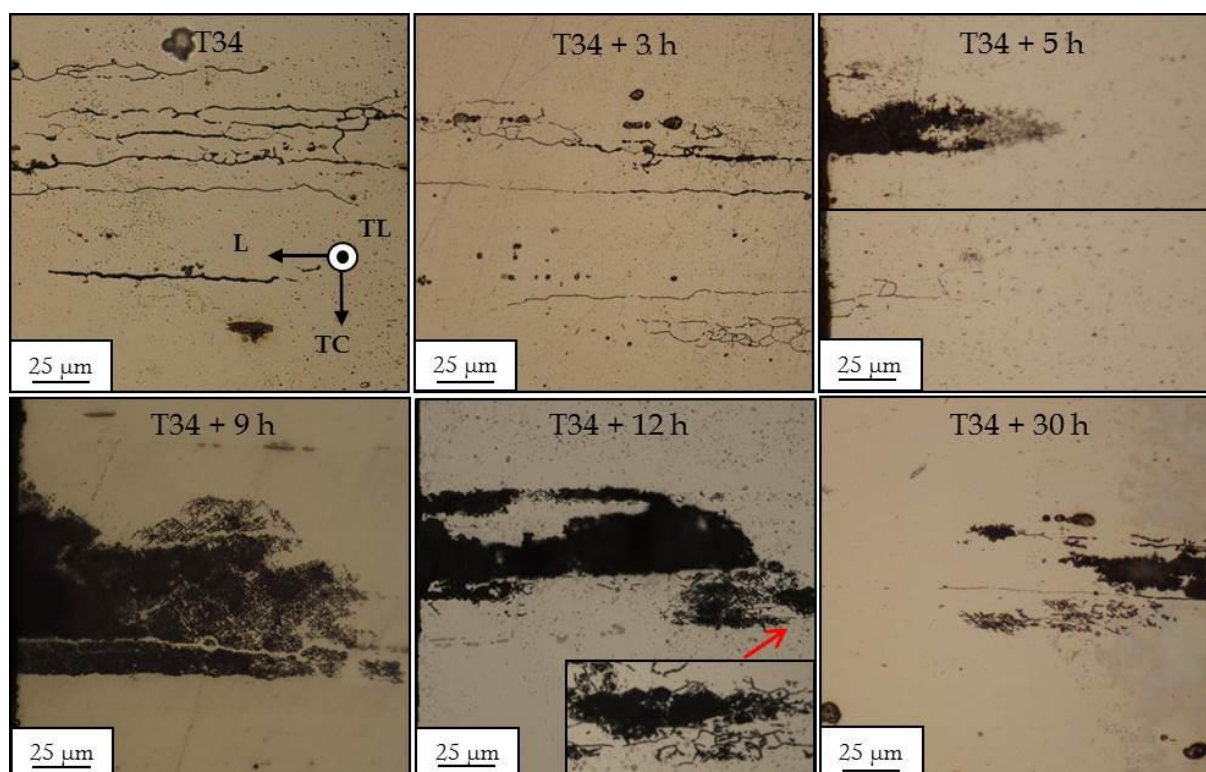


Figure I-2 : Essais CF - Micrographies optiques obtenues sur des coupes d'échantillons corrodés montrant l'évolution de la morphologie de la corrosion de l'alliage AW2050 en fonction du temps de revenu à 155 °C appliqué.

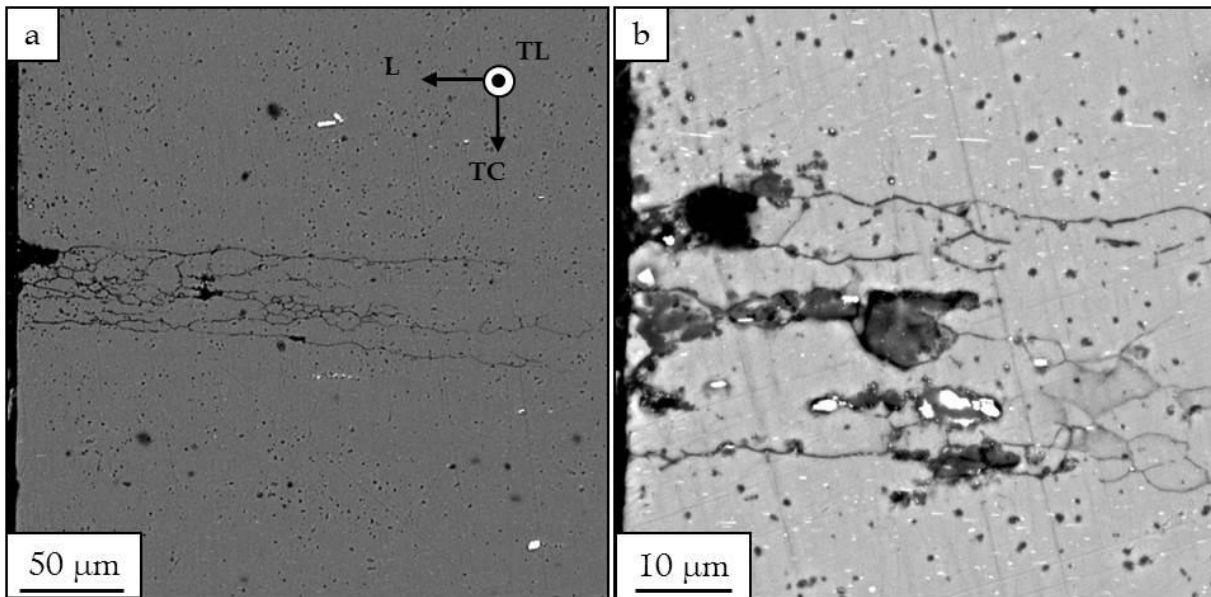


Figure I-3 : a) et b) Micrographies MEB en coupe de l'alliage AW2050 à l'état T34 à l'issue d'un essai CR 72 h en mode électrons rétrodiffusés.

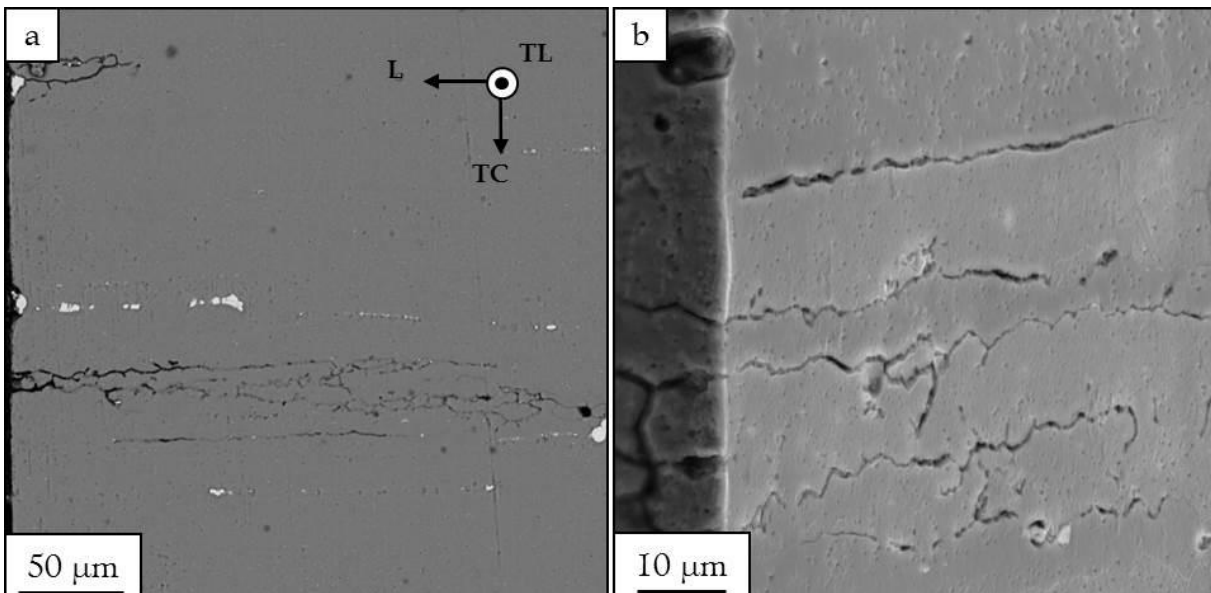


Figure I-4 : Micrographies MEB en coupe de l'alliage AW2050 à l'état T34 à l'issue d'un essai CF 72 h - a) En mode électrons rétrodiffusés ; b) En mode électrons secondaires.

L'analyse statistique quantitative réalisée sur des échantillons CR 72 h et CF 72 h met en évidence un endommagement en corrosion plus important après ces essais de corrosion avec cyclage que lors d'essais CI y compris pour des durées d'immersion faibles. En effet, un essai d'immersion continue comparatif d'une durée de 15 heures, noté CI 15 h et correspondant à la durée totale d'immersion lors des essais de corrosion avec cyclage CR 72 h et CF 72 h, a été mené en parallèle des essais de corrosion avec cyclage, en plus de l'essai d'immersion continue de 72 heures. Les résultats des essais CI 15 h et CI 72 h sont reportés sur les histogrammes à titre de comparaison (Figure I-5). L'endommagement en corrosion après un essai de corrosion avec cyclage est caractérisé par un nombre accru de défauts de corrosion par comparaison avec un essai d'immersion continue (Figure I-5a). De plus, il apparaît qu'en

moyenne les défauts de corrosion se propagent légèrement plus selon les directions L et TC après essais de corrosion avec cyclage (Figure I-5b et Figure I-5c). Pour ce qui concerne la direction TC, qui permet de caractériser ce qui a été appelé « largeur » des défauts, il faut noter que lorsqu'un défaut de corrosion est ramifié, la largeur du défaut prend en compte toute la surface couverte dans la direction TC par ce défaut ramifié (donc aussi la largeur de matière saine entre deux ramifications). En ce sens, ce paramètre mesure davantage le taux de ramification que la largeur des défauts eux-mêmes. D'ailleurs, comme cela a été dit précédemment, après essais de corrosion avec cyclage, les défauts sont plus ramifiés qu'après immersion continue mais plus fins. Cet affinement des sillons de corrosion intergranulaire ne semble pas lié au temps de séjour de l'échantillon dans l'électrolyte puisque la morphologie des défauts de corrosion après CI 15 h, similaire à celle observée après CI 24 h (cf. Chapitre 2), est caractérisée par des sillons de corrosion intergranulaire larges et peu voire pas ramifiés. Ainsi la différence morphologique n'est pas liée au temps d'immersion de l'échantillon (qui n'est, pour rappel, que de 15 heures pour les essais de corrosion avec cyclage) mais bien à l'alternance de phases d'immersion et d'émersion.

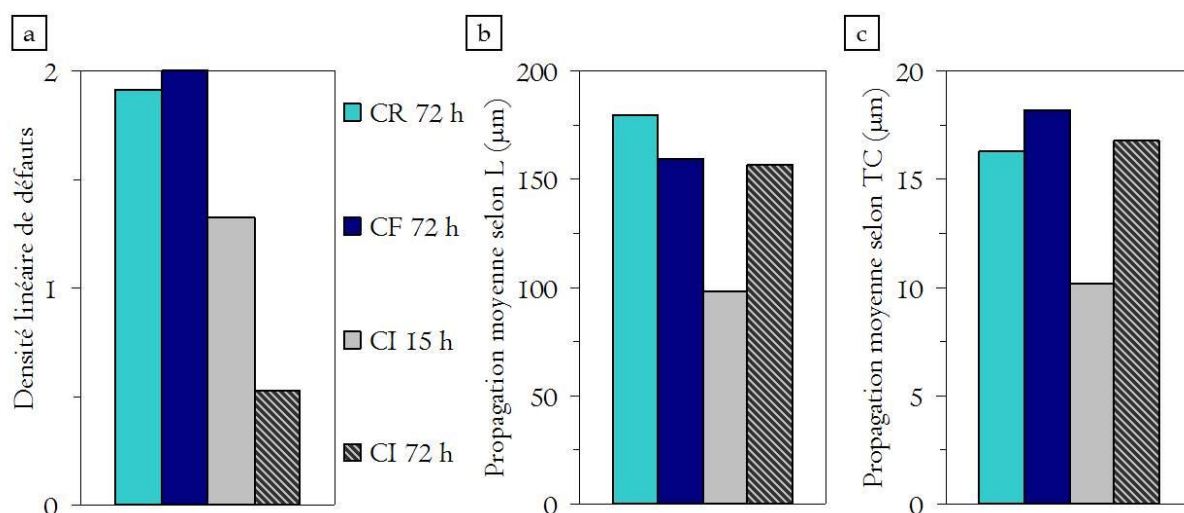


Figure I-5 : Analyse statistique quantitative de l'endommagement en corrosion après les essais CR 72 h et CF 72 h pour l'alliage AW2050 à l'état T34. Les données relatives aux essais CI 15 h et CI 72 h ont été reportées à titre de comparaison - a) Densité linéaire de défauts de corrosion intergranulaire par millimètre ; b) Propagation moyenne des défauts de corrosion intergranulaire selon L (profondeur des défauts) ; c) Propagation moyenne des défauts de corrosion intergranulaire selon TC (largeur des défauts).

Afin d'expliquer ce résultat, des essais d'immersion continue dans un électrolyte plus concentré en ions chlorures ont été menés. Les micrographies présentées à la Figure I-6 montrent qu'après 72 heures d'immersion en milieu NaCl 5 M, la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire tend vers celle observée pour les échantillons soumis à des essais de corrosion avec cyclage avec des sillons de corrosion beaucoup plus fins que ceux observés à l'issue d'essais en milieu NaCl 0,7 M. Ce résultat est en accord avec la littérature concernant un alliage 2024 pour lequel il a été montré que plus la concentration en ions chlorures était

élevée, plus les défauts de corrosion développés lors d'essais d'immersion continue étaient fins [26].

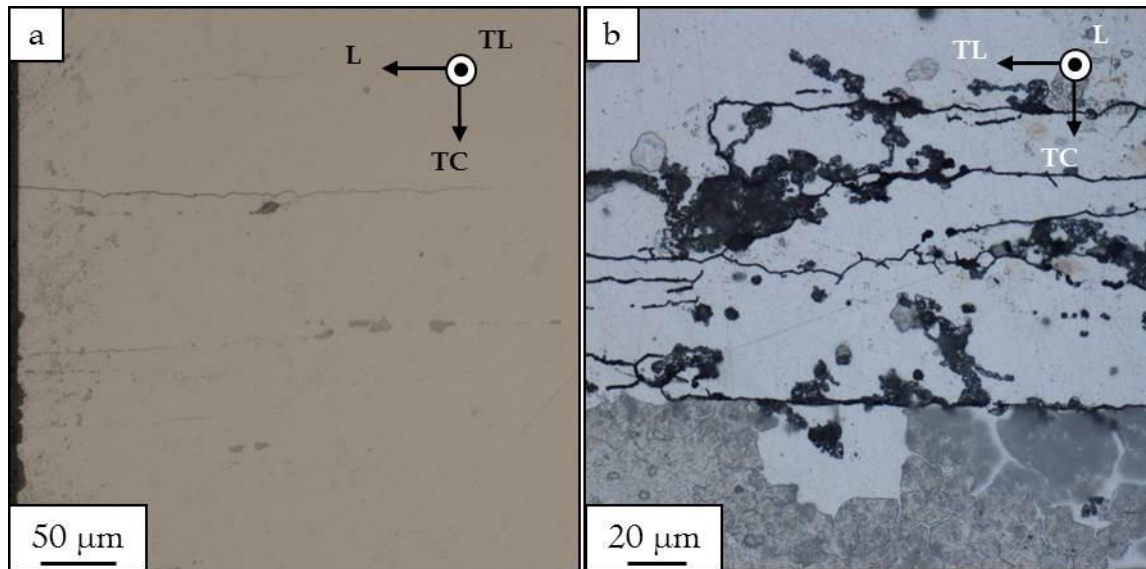


Figure I-6 : Micrographies optiques de l'alliage AW2050 à l'état T34 après un essai CI 72 h en milieu NaCl 5 M - a) Observation en coupe ; b) Observation en surface.

Une autre étude concernant l'alliage 2024 a permis de mettre en évidence un gradient de concentration en ions chlorures au sein de défauts de corrosion intergranulaire générés lors d'essais d'immersion continue et d'essais de corrosion avec cyclage, en particulier avec des phases d'émersion à température ambiante [40] : au cours des essais de corrosion avec cyclage, la concentration en ions chlorure peut atteindre 5 M en fond de défaut. Cet enrichissement en ions chlorures en fond de défaut fait suite à l'évaporation de l'électrolyte lors des périodes d'émersion qui entraîne le séchage partiel des produits de corrosion sur les parois des défauts de corrosion intergranulaire. Ainsi, au cours de la première phase d'immersion de l'essai CR 72 h, pour laquelle les défauts de corrosion intergranulaire sont encore peu profonds, la principale réaction cathodique est la réduction de l'oxygène, sur la surface de l'échantillon et dans les défauts, et la réaction anodique est l'oxydation de l'aluminium sur les parois et surtout en pointe des défauts de corrosion. Au cours des phases d'immersion suivantes, la concentration élevée en ions chlorures en fond de défaut favorise leur propagation par un processus autocatalytique : plus la production de cations Al^{3+} est importante, plus la quantité d'ions chlorures pénétrant dans les défauts de corrosion est importante et plus l'électrolyte en fond de défaut est agressif vis-à-vis de la tenue à la dissolution de l'alliage. Du fait de cette intense activité électrochimique, il y a accumulation des produits de corrosion dans les défauts de corrosion ce qui mène rapidement à l'isolement du fond du défaut de corrosion par rapport à l'électrolyte extérieur. L'électrolyte en fond de défaut s'acidifie du fait de l'hydrolyse des cations métalliques ; comme il n'est pas renouvelé, la teneur en oxygène baisse fortement et la principale réaction de réduction qui prend place en fond de défaut est alors la réduction des protons. La propagation des défauts de corrosion dépend alors des conditions chimiques locales en fond de défaut. Le transport des protons en fond de défaut n'étant pas un processus électrochimique aussi limitant que celui relatif à

l'oxygène, la propagation des défauts de corrosion est favorisée par rapport à des conditions d'immersion continue. De plus, comme le milieu en fond de défauts est plus agressif (plus de chlorures, pH plus acide), les défauts sont plus ramifiés et plus nombreux ; toutefois, il y a malgré tout une limitation des cinétiques de dissolution conduisant alors à l'observation de défauts plus fins. On retrouve en fait un phénomène classiquement observé, à savoir une compétition entre initiation et propagation des défauts ; lors des essais de corrosion avec cyclage, le milieu devient très agressif de sorte que l'on augmente simultanément les cinétiques d'amorçage et de propagation des défauts. Mais il y a malgré tout une limitation des cinétiques de dissolution qui se traduit par un affinement des défauts de corrosion. De plus, ce qu'il faut vraiment garder à l'esprit c'est ce gradient de composition chimique qui s'établit : le milieu en fond de défauts de corrosion devient très agressif de sorte que la propagation en profondeur est largement favorisée par rapport à une propagation latérale du défaut à partir de ses parois.

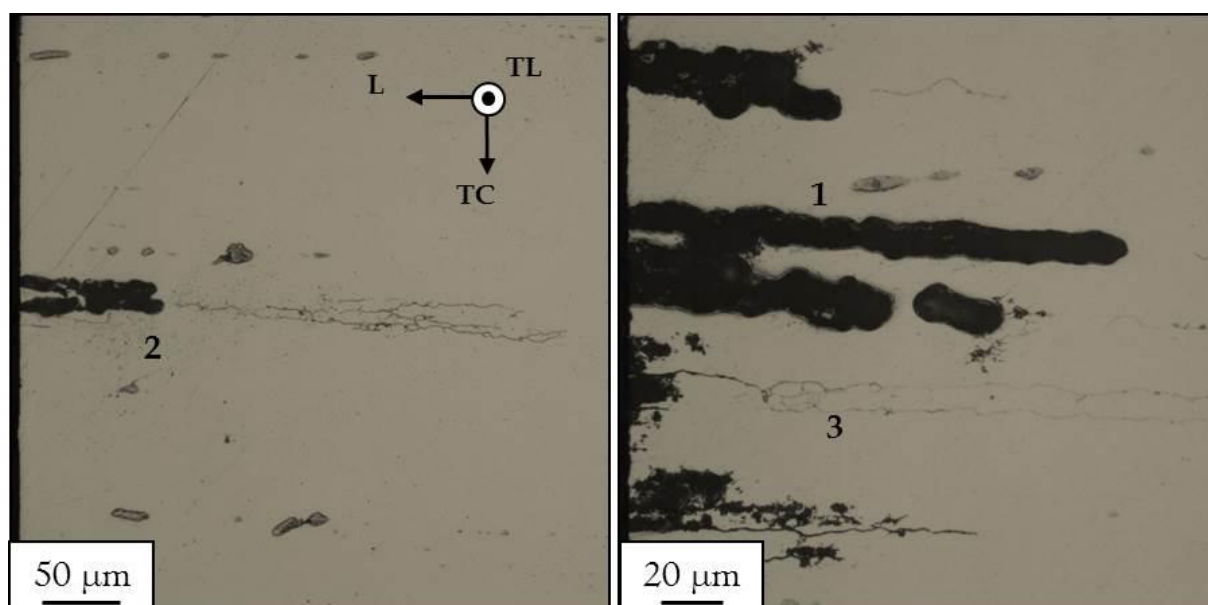


Figure I-7 : Micrographies optiques en coupe de l'alliage AW2050 à l'état T34 après un essai CI 72 h en milieu NaCl 0,7 M avec renouvellement de l'électrolyte toutes les 24 heures.

Afin de confirmer cette hypothèse, des essais d'immersion continue avec un renouvellement de l'électrolyte toutes les 24 heures ont été réalisés pour un échantillon à l'état T34. Les résultats mettent en évidence des similitudes entre la morphologie des défauts de corrosion développés au cours de ces essais et la morphologie des défauts de corrosion des échantillons CR et CF (Figure I-7). On peut tout d'abord observer des défauts de corrosion intergranulaire grossiers semblables à ceux obtenus après un essai d'immersion continue sans renouvellement de l'électrolyte (Figure I-7 défaut noté 1). Toutefois, dans la continuité de certains défauts grossiers, des sillons de corrosion intergranulaire extrêmement fins se sont développés (Figure I-7 défaut noté 2). Enfin des défauts de corrosion très fins et ramifiés sont également visibles à partir de la surface jusqu'au cœur de l'échantillon (Figure I-7 défaut noté 3). Les défauts grossiers se sont probablement développés au cours des premières 24 heures d'immersion et élargi au cours du temps. Au cours des heures suivantes, le fond du défaut s'est enrichi en

ions chlorures provenant de la solution fraîche ce qui a généré l'amorçage de nombreux défauts de corrosion qui vont alors se propager sous forme de sillons de corrosion très fins dans la continuité des premiers du fait d'une limitation des cinétiques de dissolution par la réaction cathodique même si le renouvellement de l'électrolyte génère un apport d'oxygène. Dans le même temps, de nouveaux et nombreux défauts se sont amorcés en surface du fait du renouvellement de l'électrolyte, mais leur nombre est tel que cela génère une limitation de leur propagation parallèlement à la surface ce qui se traduit par un affinement tandis que la propagation en profondeur est favorisée. Il y a certainement ici des paramètres métallurgiques à considérer qui contribuent à expliquer la direction privilégiée de propagation des défauts. L'analyse statistique réalisée sur cet échantillon met en effet en évidence un nombre accru de défauts de corrosion intergranulaire par rapport à un essai d'immersion sans renouvellement de l'électrolyte (Figure I-8a).

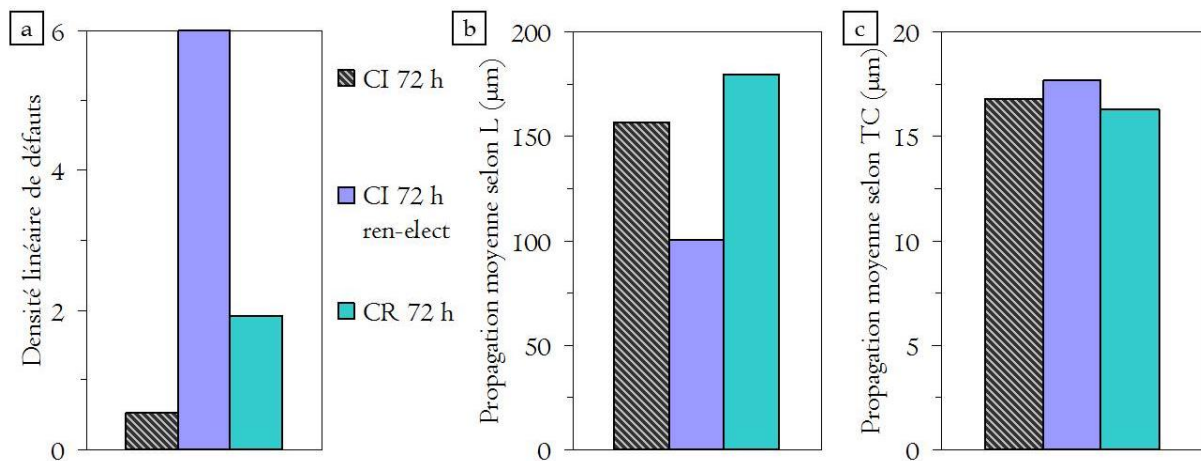


Figure I-8: Analyse statistique quantitative de l'endommagement en corrosion pour un essai d'immersion continue CI 72 h avec renouvellement de l'électrolyte (noté « ren-elect » dans la légende du graphique a) toutes les 24 heures pour l'alliage AW2050 à l'état T34. Les données relatives aux essais CI 72 h et CR 72 h ont été reportées à titre de comparaison - a) Densité linéaire de défauts de corrosion intergranulaire par millimètre ; b) Propagation moyenne des défauts de corrosion intergranulaire selon L (profondeur des défauts) ; c) Propagation moyenne des défauts de corrosion intergranulaire selon TC (largeur des défauts).

A l'état T34 revenu (on désigne ici l'état correspondant à un revenu de 30 heures à 155 °C), l'alliage AW2050 soumis à un essai de corrosion avec cyclage est sensible à la corrosion intragranulaire comme dans le cas d'échantillons soumis à un essai d'immersion continue. Mais l'alliage présente également des sillons de corrosion aux joints de grains et/ou sous-joints de grains de l'alliage à l'issue d'essais CR 72 h (Figure I-9) et d'essais CF 72 h (Figure I-10). Ce changement de morphologie de la corrosion est accompagné d'une propagation moyenne des défauts de corrosion inférieure dans la direction L comparativement aux essais CI 15 h et CI 72 h (Figure I-11b). Ce résultat pourrait être expliqué par l'interaction entre les défauts de corrosion intragranulaire et intergranulaire limitant ainsi la propagation de la corrosion intragranulaire en relation avec une limitation de la cinétique de la réaction cathodique. L'analyse statistique quantitative permet également de mettre en évidence un nombre accru de défauts de corrosion comme pour les échantillons T34 soumis à des essais de

corrosion avec cyclage (Figure I-11a). La propagation moyenne selon TC évolue en revanche peu avec les conditions d'exposition (Figure I-11c). La présence de sillons de corrosion intergranulaire après essais de corrosion avec cyclage peut être expliquée, comme dans le cas de l'alliage à l'état T34, par l'augmentation, lors de la phase d'émersion, de la concentration en ions chlorures dans les défauts de corrosion, ici intragranulaire, générant un milieu suffisamment agressif pour permettre la propagation de la corrosion dans certains joints et/ou sous-joints de grains émergeant dans la zone corrodée. L'observation de sillons à proximité de la surface suggère également un endommagement de la couche passive en surface du fait des phases d'émersion : le séchage partiel de cette couche lors d'un essai CR de même que l'exposition à des températures négatives lors des essais CF, avec une solidification des produits de corrosion donc un changement de volume pouvant générer des contraintes, pourrait expliquer une rupture localisée des couches passives et donc favoriser la dissolution de certains joints et/ou sous-joints de grains.

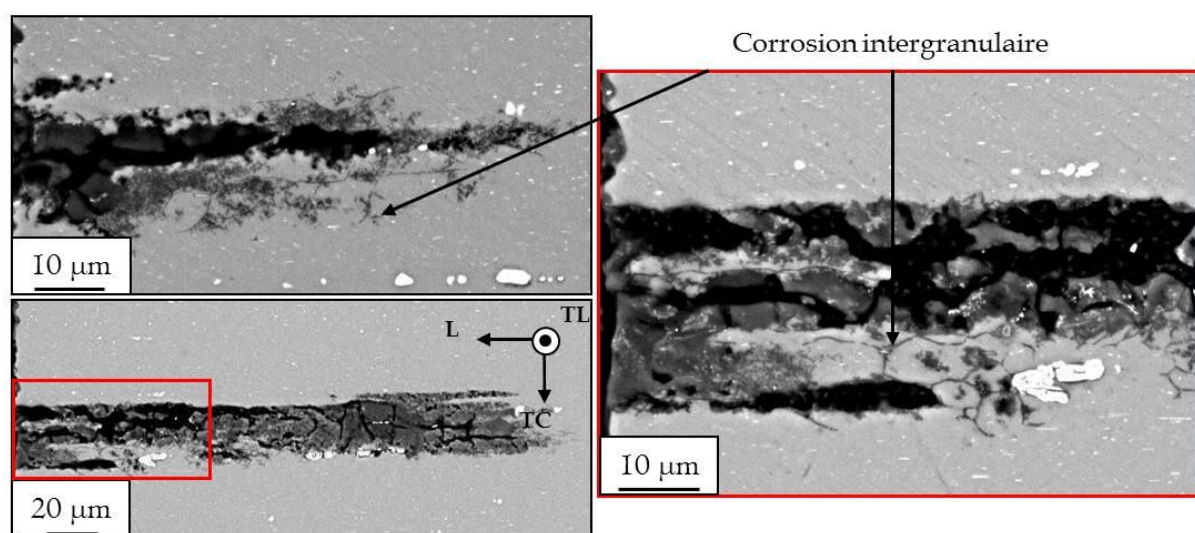


Figure I-9 : Micrographies MEB en coupe de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu à l'issue d'un essai CR 72 h.

Si l'on s'intéresse aux états métallurgiques correspondant à des revenus à 155 °C pour des durées inférieures à 30 heures, on peut observer que la transition entre corrosion intergranulaire et corrosion intragranulaire est moins nette que lors d'essais d'immersion continue. Cela peut s'expliquer par la sensibilisation à la corrosion des joints / sous-joints de grains lors des essais de corrosion avec cyclage pour des états métallurgiques initialement sensibles uniquement à la corrosion intragranulaire. Néanmoins, après 9 heures de revenu à 155 °C, l'alliage présente majoritairement une corrosion de type intragranulaire.

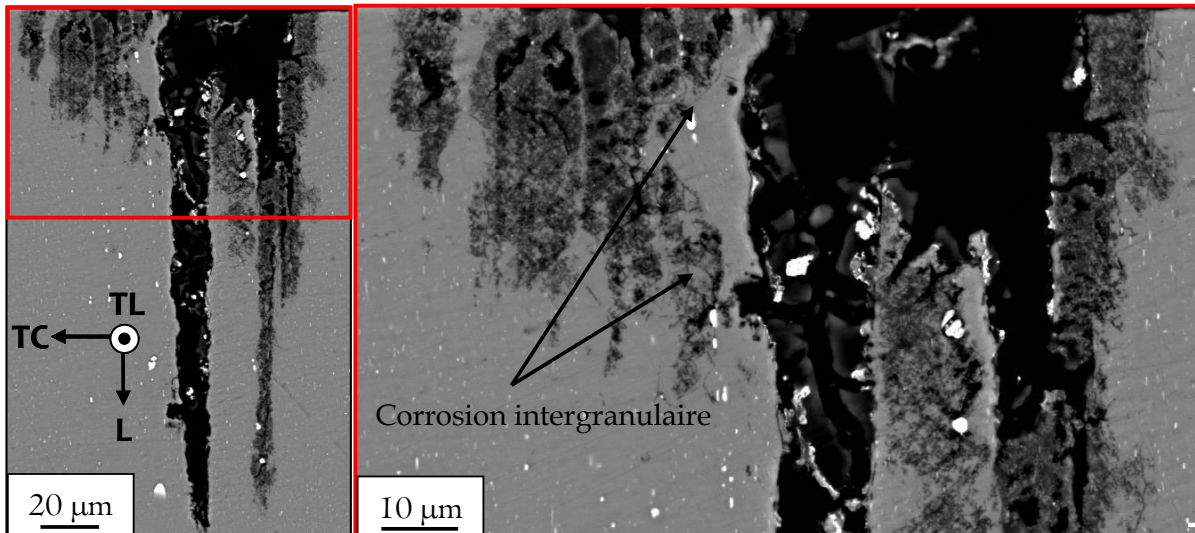


Figure I-10 : Micrographies MEB en coupe de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu à l'issue d'un essai CF 72 h.

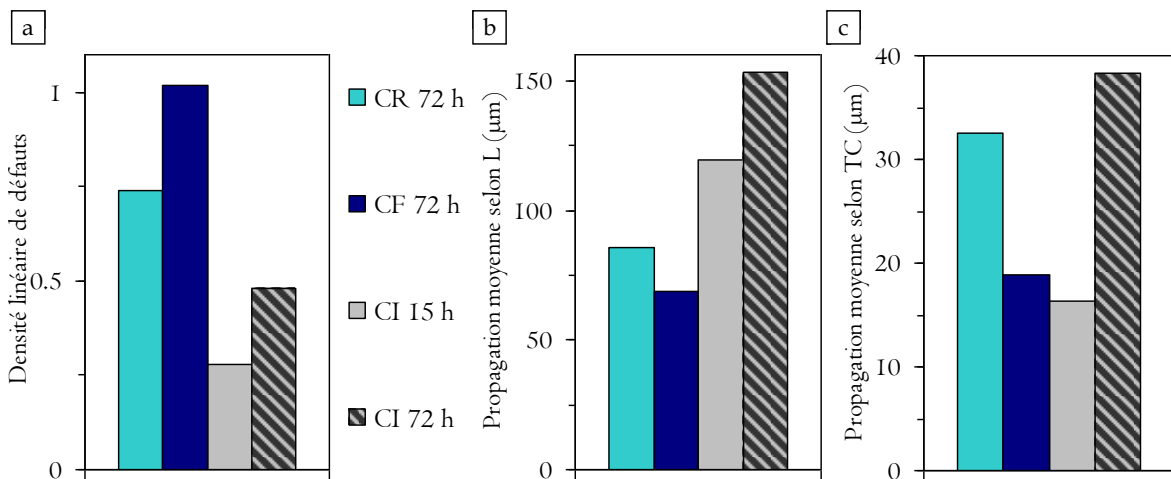


Figure I-11 : Analyse statistique quantitative de l'endommagement en corrosion après CR 72 h et CF 72 h pour l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu. Les données relatives aux essais CI 15 h et CI 72 h ont été reportées à titre de comparaison - a) Densité linéaire de défauts de corrosion intragranulaire par millimètre ; b) Propagation moyenne des défauts de corrosion intragranulaire selon L (profondeur des défauts) ; c) Propagation moyenne des défauts de corrosion intragranulaire selon TC (largeur des défauts).

Synthèse I

Les résultats présentés ici pour ce qui concerne l'influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur la morphologie de la corrosion pour l'alliage AW2050 dans les états T34 et T34 revenu mettent en évidence des différences significatives entre les essais d'immersion continue et les essais alternant des phases d'immersion et d'émersion. Ainsi, on observe que :

- pour l'alliage AW2050 à l'état T34, la morphologie des défauts de corrosion reste intergranulaire après essais de corrosion avec cyclage mais les défauts de corrosion sont plus fins et plus ramifiés par comparaison à ce qui était observé après des essais d'immersion continue ;

- pour l'alliage à l'état T34 revenu, les essais de corrosion avec cyclage sensibilisent le matériau à la corrosion intergranulaire même si la corrosion intragranulaire reste la forme de corrosion majoritaire.

Ces évolutions semblent principalement liées à l'agressivité du milieu en contact avec le métal. En surface comme à l'intérieur des défauts de corrosion, les essais de corrosion avec cyclage, et plus précisément la phase d'émersion, induisent une évaporation au moins partielle de l'électrolyte avec le séchage au moins partiel des produits de corrosion. Cela se traduit par une augmentation locale de la teneur en ions chlorures sous la couche de produits de corrosion en surface et à l'intérieur même des défauts de corrosion, avec un électrolyte piégé dans ces défauts qui est alors très concentré en ions chlorures. De plus, une acidification importante de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion se produit lors des essais de corrosion avec cyclage. Ces évolutions de la chimie des solutions favorisent l'amorçage de nouveaux défauts de corrosion intergranulaire ce qui explique les évolutions morphologiques citées précédemment.

II. Influence des conditions d'exposition sur l'abatement des propriétés mécaniques de l'alliage AW2050

Afin de mieux décrire l'endommagement en corrosion de l'alliage AW2050 au cours des essais de corrosion avec cyclage, des essais TpC ont été menés pour les conditions de corrosion CR 168 h et CF 168 h et les résultats obtenus (Figure II-1 et Figure II-2) ont été comparés à ceux d'essais CI 168 h (Figure I-12 et Figure I-16 au Chapitre 2).

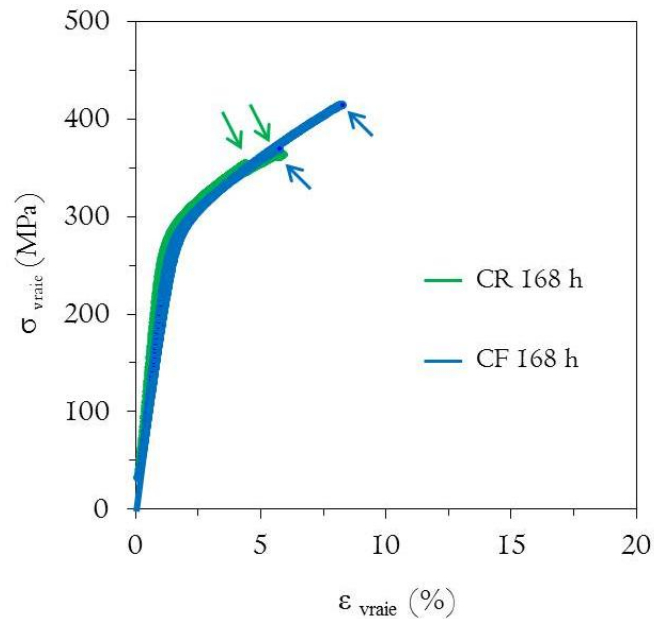


Figure II-1 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Courbes rationnelles de traction d'éprouvettes sollicitées en traction après des essais de type CR 168 h et CF 168 h. Les flèches indiquent la rupture de l'éprouvette.

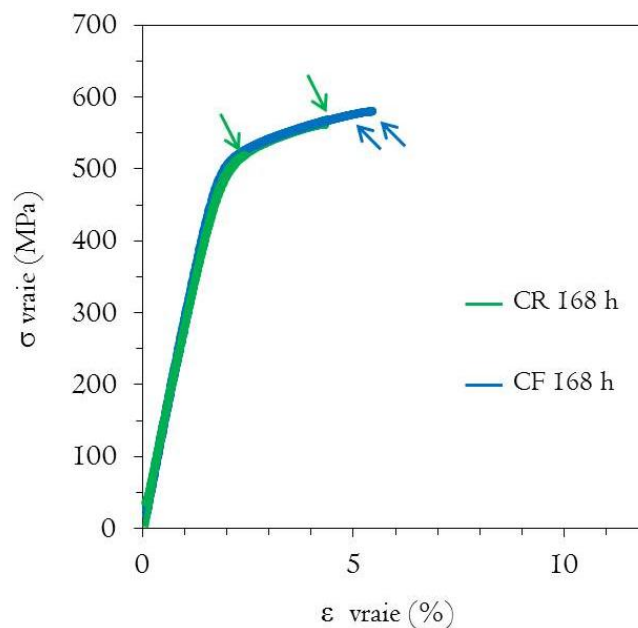


Figure II-2 : Alliage AW2050 à l'état T34 revenu - Courbes rationnelles de traction d'éprouvettes sollicitées en traction après des essais de type CR 168 h et CF 168 h. Les flèches indiquent la rupture de l'éprouvette.

Les données relatives à l'effet du pré-traitement de corrosion avec cyclage sur la valeur de la contrainte mécanique pour un taux de déformation donné sont similaires à celles mesurées après une pré-immersion continue : à l'état T34, l'essai de corrosion avec cyclage n'induit aucune diminution de la contrainte (Figure II-1) alors qu'à l'état T34 revenu, on peut observer un déplacement de la contrainte vers des valeurs plus faibles (Figure II-2). Ces résultats sont valables quelles que soient les conditions des essais de corrosion avec cyclage appliquées. Comme discuté au Chapitre 2, la morphologie des défauts de corrosion peut expliquer ce résultat : à l'état T34, les défauts de corrosion générés au cours des essais de corrosion avec cyclage se propagent préférentiellement dans la direction L ce qui n'est pas favorable à la formation d'une zone non portante d'un point de vue mécanique d'autant plus que les sillons de corrosion très fins développés au cours de ces essais génèrent peu de perte de matière. En revanche, les défauts de corrosion intragranulaire voire mixtes développés au cours des essais de corrosion avec cyclage à l'état T34 revenu se propagent dans les directions L et TC menant à une perte de matière plus importante qui favorise la formation d'une zone non portante mécaniquement. Le déplacement de la contrainte est similaire pour les essais CI 168 h, CR 168 h, et CF 168 h malgré une propagation en profondeur des défauts de corrosion inférieure dans le cas de échantillons soumis à des essais CR et CF ; cela peut s'expliquer par la densité linéaire de défauts de corrosion plus importante pour ces conditions d'exposition. Le déplacement de la contrainte vers des valeurs plus faibles reste néanmoins peu important et le résultat majeur des essais TpC effectués sur les éprouvettes soumises préalablement à un essai de corrosion avec cyclage est la chute considérable de la déformation à rupture aussi bien pour l'état T34 que pour l'état T34 revenu. Dans la littérature, plusieurs études rapportent à la fois une chute de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture pour des échantillons corrodés de la série 2XXX [19], [41], [42], [43]. En retirant la zone affectée par la corrosion, les auteurs montrent, notamment pour des alliages de type Al-Li, que les échantillons retrouvent un niveau de contrainte à rupture proche de la valeur de référence [42]. En revanche, le retrait de cette zone n'induit pas un retour à la valeur initiale de la déformation à rupture. Pour expliquer ce résultat, les auteurs suggèrent l'existence d'un phénomène d'endommagement volumique attribuée à l'absorption et à la diffusion d'hydrogène dans le matériau [42]. En effet, en général, la fragilisation par l'hydrogène se traduit préférentiellement par une plus faible aptitude du matériau à se déformer sous une contrainte de traction. Ainsi, dans cette étude, un indice de fragilisation par l'hydrogène ou indice de perte de ductilité a été déterminé. Il est défini par le rapport $(A_{\text{non-corrodé}} - A_{\text{corrodé}}) / A_{\text{non corrodé}}$ où $A_{\text{non-corrodé}}$ représente la déformation à rupture d'éprouvettes non corrodées et $A_{\text{corrodé}}$ la déformation à rupture d'éprouvettes corrodées. Comme le suggéraient les courbes de traction précédemment décrites, la Figure II-3 met en évidence un fort indice de perte de ductilité pour les échantillons T34 et T34 revenu à la suite d'essais de corrosion avec cyclage par rapport à des essais d'immersion continue. Ce résultat est très marqué pour les échantillons CR 168 h, CF 168 h pour l'état T34 et CR 168 h pour l'état T34 revenu alors que pour l'échantillon CF 168 h relatif à l'état T34 revenu, l'indice de perte de ductilité reste modéré.

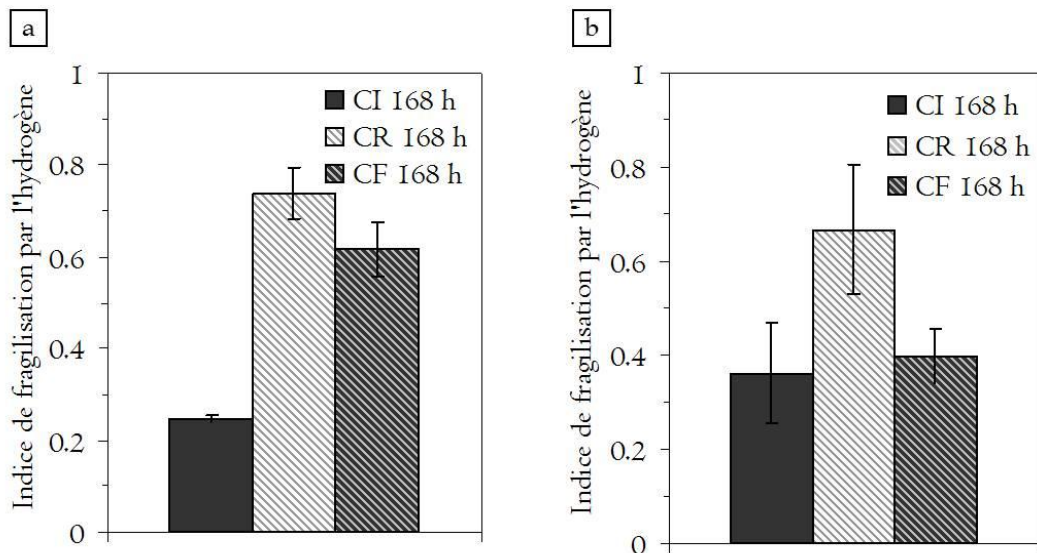


Figure II-3 : Indices de fragilisation par l'hydrogène selon les conditions d'exposition CI 168 h, CR 168 h, CF 168 h calculés par rapport à la déformation à rupture d'éprouvettes non corrodées - a) Alliage AW2050 à l'état T34 ; b) Alliage AW2050 à l'état T34 revenu.

L'analyse des faciès de rupture d'éprouvettes soumises préalablement à un essai de corrosion avec cyclage a permis de compléter cette analyse. Les observations réalisées corroborent l'hypothèse d'un phénomène de fragilisation par l'hydrogène pour l'alliage AW2050 à l'état T34. En effet, dans les zones du faciès de rupture affectées par la corrosion intergranulaire, une rupture nette de certains joints de grains ou sous-joints de grains peut être observée (Figure II-4). Les interfaces rompues sont dépourvues de produits de corrosion ce qui suggère fortement un phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Les faciès montrent également un marquage important de ce que l'on suppose être des sous-joints de grains (Figure II-4). Le reste du faciès de rupture des éprouvettes soumises à un essai de corrosion avec cyclage est similaire à celui des éprouvettes CI. Cependant, l'endommagement en corrosion est plus marqué et peut mener au délaminage du matériau (Figure II-5). Pour l'alliage à l'état T34 revenu, rien de tel n'est observé. Compte-tenu de la distribution homogène des précipités T_1 au sein de l'alliage, il semble logique que la rupture aux joints de grains ne soit pas favorisée. En revanche, on aurait pu s'attendre à observer des micro-cupules suggérant un piégeage de l'hydrogène à l'interface entre la matrice et les précipités T_1 . Cela n'a pas été observé. Ceci dit, la quantité importante de produits de corrosion générés par la corrosion intragranulaire pourrait masquer ces indices caractéristiques de la fragilisation par l'hydrogène. Aussi, malgré l'absence de tels indices sur les faciès de rupture de l'alliage à l'état T34 revenu, l'hypothèse d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène n'a pas été exclue.

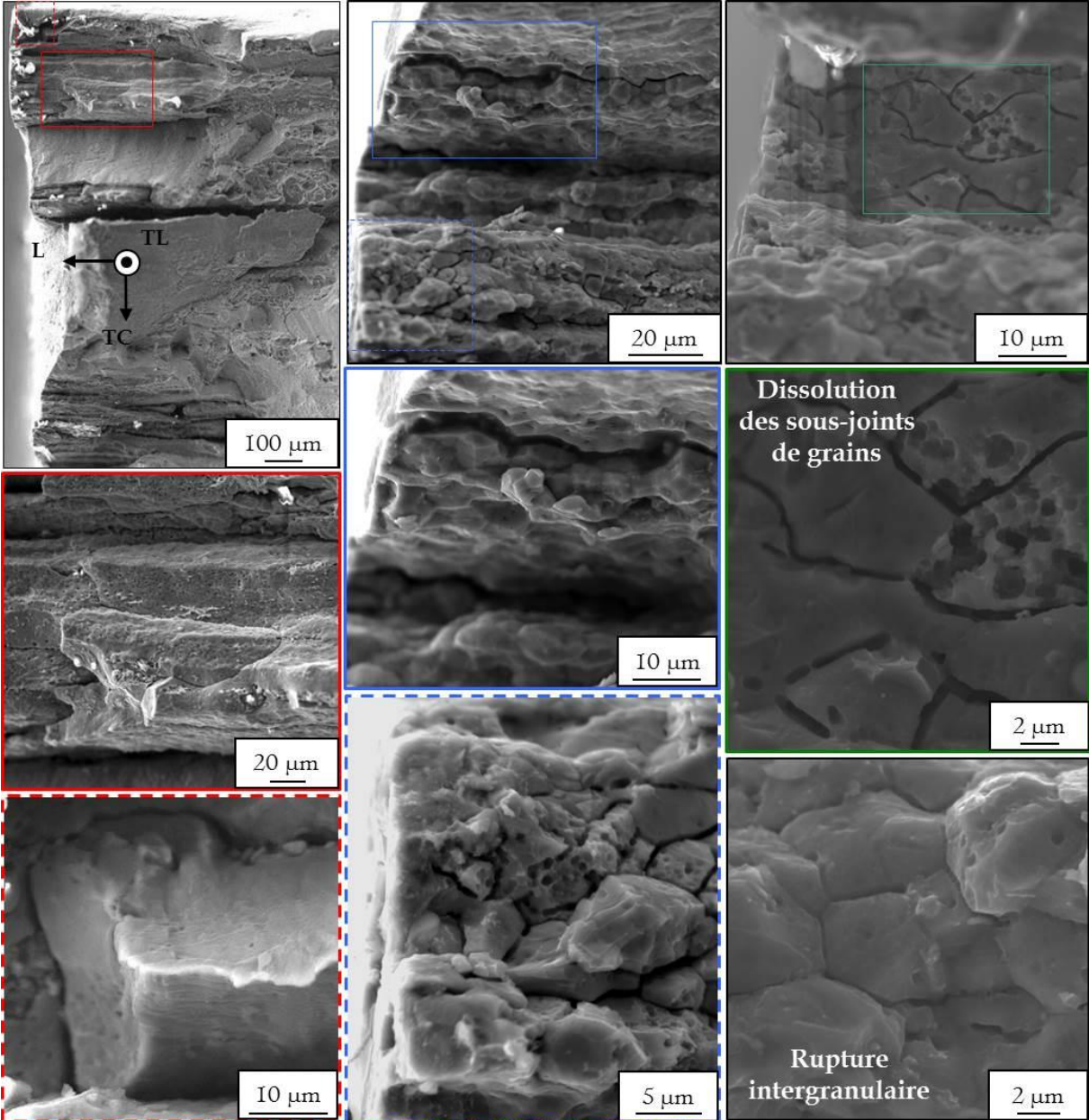


Figure II-4 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Microfractographies MEB d'éprouvettes corrodées dans des conditions CF 72 h.

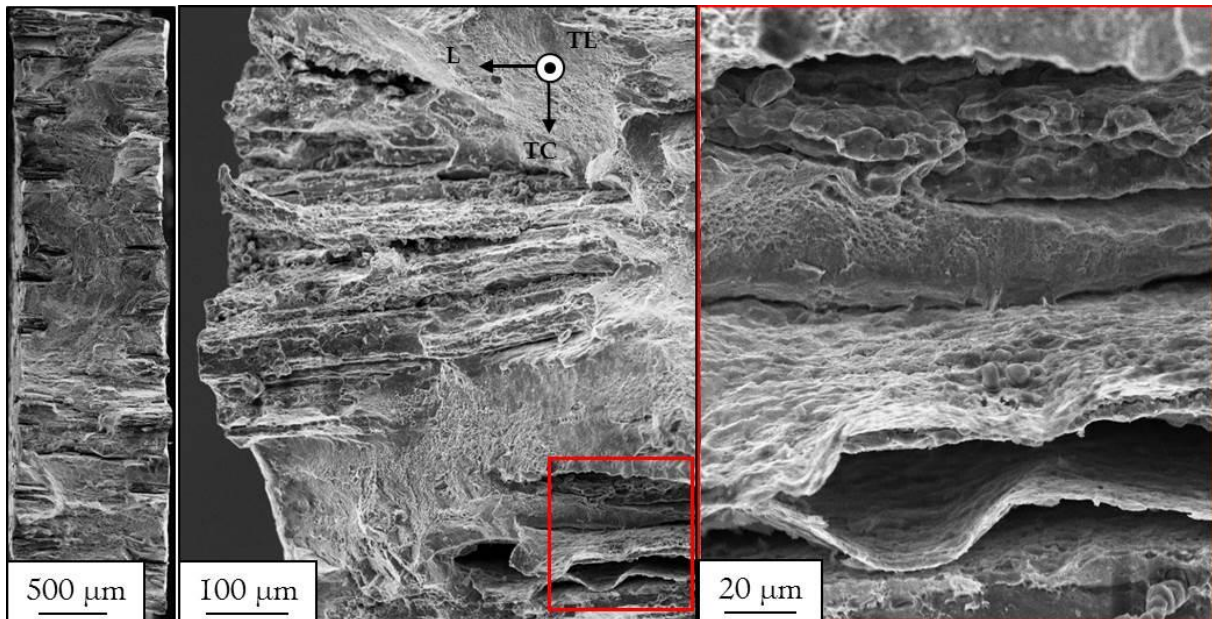


Figure II-5 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Microfractographies MEB d'éprouvettes corrodées dans des conditions CR 168 h.

Synthèse II

L'étude de l'abattement des propriétés mécaniques à l'issue d'essais de corrosion avec cyclage et l'analyse des faciès de rupture d'éprouvettes pré-corrodées ont permis de mettre en évidence des phénomènes dépendant des conditions d'exposition au milieu agressif. Les résultats majeurs sont rappelés ci-dessous :

- les essais de corrosion avec cyclage entraînent une perte considérable de la ductilité du matériau en particulier dans les conditions CR pour les états T34 et T34 revenu ;
 - les faciès de rupture obtenus pour des éprouvettes préalablement soumises à un essai de corrosion avec cyclage se distinguent de ceux observés après un essai d'immersion continue par la présence de nombreuses zones de rupture fragile pour l'état T34 ;
 - l'hypothèse d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène est sérieusement envisagée pour l'alliage AW2050 à l'état T34. Malgré l'absence d'indices relatifs à la fragilisation par l'hydrogène sur des éprouvettes pré-corrodées à l'état revenu, ce phénomène n'est cependant pas exclu pour cet état métallurgique.
-

III. Influence des conditions d'exposition et rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050

Compte-tenu des résultats précédents, des analyses complémentaires ont été réalisées pour déterminer le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050. Des mesures de la teneur en hydrogène du matériau ont été effectuées à l'aide d'un Analyseur à Gaz Instrumenté (IGA) de marque et de modèle Horiba EMGA-621W dans lequel les échantillons sont chauffés à 1200 °C. Avant de procéder aux mesures, les produits de corrosion ont été retirés en surface par polissage mécanique et les échantillons ont été découpés en pièces d'environ 0,1 grammes. Ces mesures ont été répétées au moins trois fois pour tous les échantillons corrodés. Afin d'étudier l'influence des conditions d'exposition au milieu agressif, les résultats des mesures effectuées sur les échantillons préalablement soumis à un essai de corrosion avec cyclage ont été comparés à ceux obtenus pour des échantillons ayant subi des essais d'immersion continue. L'échantillon CI 35 h permet de mesurer la teneur en hydrogène dans l'alliage AW2050 après 35 heures d'immersion continue ; cette durée correspond au temps total d'immersion des échantillons cyclés CR 168 h et CF 168 h. L'échantillon CI 168 h permet de mesurer la teneur en hydrogène dans l'alliage AW2050 après 168 heures d'immersion continue, durée qui correspond à la durée totale des essais de corrosion avec cyclage. Des échantillons non corrodés ont servi de référence. Les résultats des mesures de la teneur en hydrogène de ces échantillons sont synthétisés à la Figure III-1.

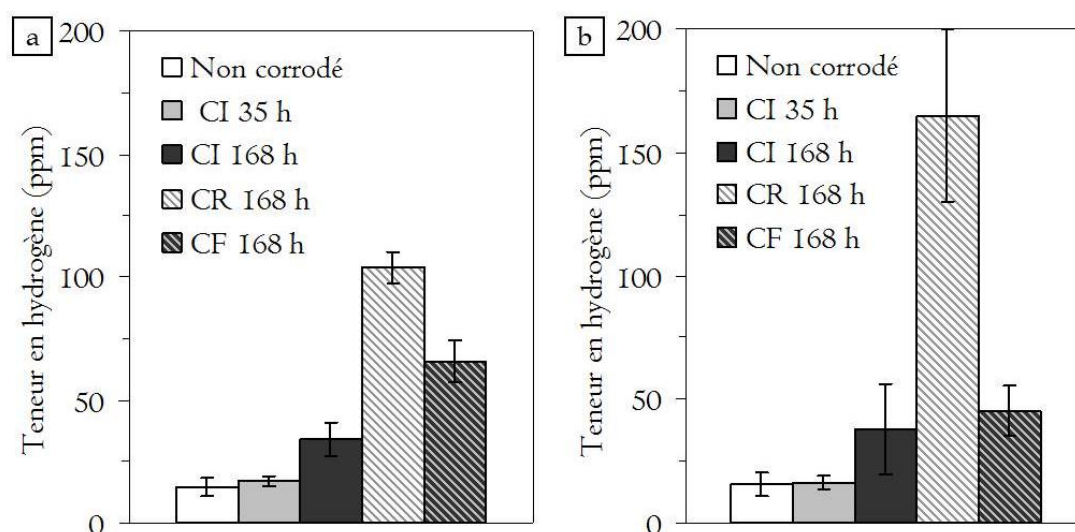


Figure III-1 : Teneur en hydrogène dans des échantillons sains et corrodés selon les conditions d'exposition CI 168 h, CR 168 h, CF 168 h - a) Alliage AW2050 à l'état T34 ; b) Alliage AW2050 à l'état T34 revenu.

On note tout d'abord que le matériau non corrodé présente une teneur en hydrogène non négligeable. Ce résultat est généralement attribué à l'affinité du lithium pour l'hydrogène dans ce type d'alliage. La comparaison des teneurs en hydrogène selon les conditions d'exposition met en évidence un fort enrichissement en hydrogène au cours des essais de corrosion avec

cyclage. Pour l'état T34, les teneurs en hydrogène pour les échantillons CR 168 h et CF 168 h atteignent respectivement 104 ppm et 67 ppm en moyenne alors qu'après un essai d'immersion continue elles sont en moyenne de 17 ppm et de 34 ppm respectivement pour les échantillons CI 35 h et CI 168 h. Bien entendu, bien que les produits de corrosion aient été retirés de la surface des échantillons avant d'effectuer les mesures, ceux présents à l'intérieur des défauts sont à prendre en considération dans les mesures. Cependant, comme cela a été mentionné précédemment, pour l'alliage AW2050 à l'état T34, en raison de la morphologie des sillons de corrosion intergranulaire développés au cours des essais de corrosion avec cyclage, la quantité de produits de corrosion dans ces échantillons est supposée faible en comparaison avec celle des échantillons CI. Ainsi, les mesures de teneur en hydrogène réalisées mettent bien en évidence un fort enrichissement du matériau en hydrogène au cours des essais de corrosion avec cyclage et sont en accord avec les mécanismes de corrosion proposés précédemment. De plus, ces résultats expliquent l'allure des courbes de traction et la baisse importante du taux de déformation à rupture. Pour l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu, les défauts de corrosion développés lors des essais de corrosion avec cyclage diffèrent peu de ceux développés au cours des essais CI. La contribution des produits de corrosion est alors considérée comme étant la même quelles que soient les conditions d'exposition au milieu pour l'alliage à l'état T34 revenu. Ainsi, les teneurs élevées en hydrogène mesurées suggèrent également une importante production et pénétration de l'hydrogène dans le matériau au cours des essais de corrosion avec cyclage. On peut rappeler ici que l'hydrogène est produit par la réaction cathodique de réduction des protons issus de l'hydrolyse des cations métalliques, eux-mêmes produits par la réaction anodique au sein des défauts de corrosion. La pénétration de l'hydrogène vers le cœur de l'échantillon crée alors une zone affectée par l'hydrogène en pointe de défaut. Bien entendu, les teneurs en hydrogène mesurées dans les échantillons après essais de corrosion vont dépendre d'une part de la quantité d'hydrogène produite donc disponible en fond de défaut mais aussi de la capacité de cet hydrogène à pénétrer dans le matériau. A l'état T34, la propagation plus importante des défauts de corrosion intergranulaire et leur plus forte densité linéaire observées pour les essais de corrosion avec cyclage en comparaison avec les essais d'immersion continue permettent de faire l'hypothèse d'une plus forte production d'hydrogène pour les essais de corrosion avec cyclage. Pour les essais CR et CF, la pénétration de l'hydrogène dans le matériau peut alors s'expliquer par des phénomènes de diffusion liés à un gradient de concentration en hydrogène comme suggéré par Zohdi et Meletis pour un alliage 2090 sans négliger le confinement de l'électrolyte en fond de défaut qui induit une forte teneur en hydrogène à cet endroit précis [44]. Un mécanisme de diffusion assistée par la contrainte peut aussi être envisagé pour les essais CF, comme cela a été proposé pour l'alliage 2024 dans une étude précédente [19], [45]. Les auteurs ont montré que, dans des conditions d'essais de type CF, la solidification de l'électrolyte en fond de défaut lors du passage à -25 °C pouvait générer une déformation plastique en fond de fissure du fait des incompatibilités de déformation entre zones saines et zones corrodées de l'éprouvette. 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. Ce mécanisme proposé par ces auteurs permettait d'expliquer la très forte teneur en hydrogène mesurée pour les échantillons CF de l'alliage 2024. Dans le cas de notre étude, la teneur en hydrogène mesurée dans les échantillons CF pour l'état T34 est nettement inférieure à celle mesurée dans les échantillons CR. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que la production d'hydrogène est favorisée lors des phases d'émersion à l'air ambiant par rapport aux phases d'exposition à -25 °C. En effet, à basse température, les phénomènes électrochimiques restent limités alors qu'à la température ambiante, l'activité électrochimique est poursuivie en raison du séchage seulement partiel des produits de corrosion. Ainsi, la teneur en hydrogène disponible pour pénétrer dans le matériau après les essais CF est plus faible qu'après les essais CR. Par conséquent, bien que la pénétration de l'hydrogène soit favorisée à basse température via un processus de transport par les dislocations, sa production étant limitée, la teneur contenue dans le matériau après essais CF est inférieure à celle d'un échantillon CR. En ce qui concerne les mécanismes de piégeage de l'hydrogène dans le matériau, l'étude bibliographique présentée plus tard au Chapitre 1 de la Partie III de ce manuscrit permet de mettre en évidence de nombreux pièges dans les alliages de type Al-Cu-Li-X. Compte-tenu de la caractérisation microstructurale de l'alliage AW2050 à l'état T34, seuls deux principaux pièges à hydrogène sont envisageables : les dislocations et les joints de grains.

Pour l'alliage à l'état T34 revenu (Figure III-1b), les teneurs en hydrogène mesurées coïncident avec les indices de fragilisation calculés précédemment (Figure II-3b). Les échantillons CR 168 h contiennent en moyenne 165 ppm d'hydrogène pour un indice de fragilisation de 0,7 alors que les échantillons CF 168 h n'en contiennent que 45 ppm pour un indice de fragilisation de 0,4. Les teneurs en hydrogène à l'issue des essais CI 35 h et CI 168 h sont similaires à celles mesurées pour l'état T34 dans les mêmes conditions d'exposition. Pour les essais CF, compte-tenu de la morphologie des défauts de corrosion intragranulaire de l'alliage à l'état T34 revenu, qui présentent un rayon de courbure élevé, les effets d'entaille sont négligeables et les phénomènes de plasticité en fond de défaut sont limités : pendant les phases d'émersion à -25 °C, la solidification de l'électrolyte et l'augmentation du volume résultante ne permettent pas de générer de contraintes mécaniques significatives dans la matière voisine du défaut de corrosion. Il n'y a donc pas d'effet significatif de la solidification de l'électrolyte sur la pénétration de l'hydrogène dans le matériau. De plus, comme pour l'alliage à l'état T34, les processus électrochimiques sont limités lors des phases d'exposition à -25 °C alors qu'à la température ambiante, ils sont exacerbés : la production d'hydrogène est donc plus importante pour les essais CR que CF. Tous ces éléments permettent d'expliquer l'écart important entre les teneurs en hydrogène mesurées dans les échantillons CR et CF. Par ailleurs, la morphologie de la corrosion intragranulaire induit une surface disponible à la pénétration de l'hydrogène plus importante que dans le cas de défauts intergranulaires ce qui permettrait d'expliquer en partie la teneur

plus élevée en hydrogène dans l'échantillon T34 revenu par rapport à l'état T34 dans les conditions d'exposition CR. De plus, dans les échantillons T34 à l'état revenu, les pièges à hydrogène sont plus nombreux que dans les échantillons T34. En effet, aux pièges constitués par les joints de grains et les dislocations peuvent s'ajouter ceux relatifs aux précipités T_1 . Afin de mettre en évidence le piégeage de l'hydrogène par les précipités T_1 , des essais de désorption ont été réalisés. Pour cela des échantillons à l'état T34 et T34 revenu ont été soumis à des essais CI 72 h et CR 72 h. A l'issue des essais de corrosion, les produits de corrosion ont été retirés de la surface des échantillons qui ont été maintenus pendant des durées variables à différentes températures. Les températures de désorption ont été choisies égales à 25 °C, 200 °C, 340 °C et 490 °C comme suggéré par Smith et Scully [46]. La durée du traitement de désorption varie entre 15 minutes et 24 heures. A l'issue du traitement de désorption, la teneur en hydrogène de chaque échantillon a été mesurée. Les résultats sont reportés à la Figure III-2. Ils confirment tout d'abord les précédentes mesures puisque la teneur en hydrogène mesurée, quelles que soient la température et la durée de désorption appliquées, est plus élevée pour les échantillons CR 72 h (Figure III-2b) que pour les échantillons CI 72 h (Figure III-2a). De plus, pour les échantillons à l'état T34, les données montrent nettement que la teneur en hydrogène diminue lorsque la température de désorption augmente de 25 °C à 490 °C. Cependant, aucune tendance ne peut être dégagée quant à l'influence du temps de désorption quelle que soit la température de désorption considérée. C'est pour cette raison qu'une représentation par une droite a été choisie afin de décrire l'évolution de la teneur en hydrogène pour les échantillons à l'état T34. Ces résultats mettent en évidence que l'hydrogène présent dans le matériau a bien été piégé au niveau des dislocations et des joints de grains. Cependant la méthodologie utilisée ne permet pas de différencier ces sites de piégeage pour cet échantillon, probablement en raison de la teneur insuffisante d'hydrogène piégé ou encore de la nature des pièges à hydrogène. Au contraire, pour les échantillons à l'état T34 revenu, les résultats montrent une variation significative de la teneur en hydrogène dans le matériau en fonction de la température et de la durée de désorption. L'évolution est la même pour les échantillons CI 72 h et CR 72 h : la teneur en hydrogène diminue progressivement lorsque la température de désorption augmente de 25 °C à 490 °C, indépendamment du temps de désorption, ce qui permet de mettre en évidence les différents pièges à hydrogène identifiés par Smith et Scully [46]. De plus, pour un temps de désorption long (24 heures) à 490 °C, une baisse significative de la teneur en hydrogène est observée, en particulier pour l'échantillon CR 72 h. La teneur en hydrogène atteint alors une valeur proche de 20 ppm correspondant à la teneur en hydrogène dans le matériau sain. Un tel traitement de désorption permet donc de libérer l'hydrogène piégé par les précipités T_1 et de mettre en évidence que le piégeage de l'hydrogène par les précipités T_1 est un phénomène majeur dans les processus de corrosion de l'alliage à l'état T34 revenu. Il confirme aussi indirectement l'absence de précipités T_1 dans l'alliage à l'état T34. Enfin, ce résultat vient appuyer l'hypothèse relative à l'apport négligeable en hydrogène des produits de corrosion.

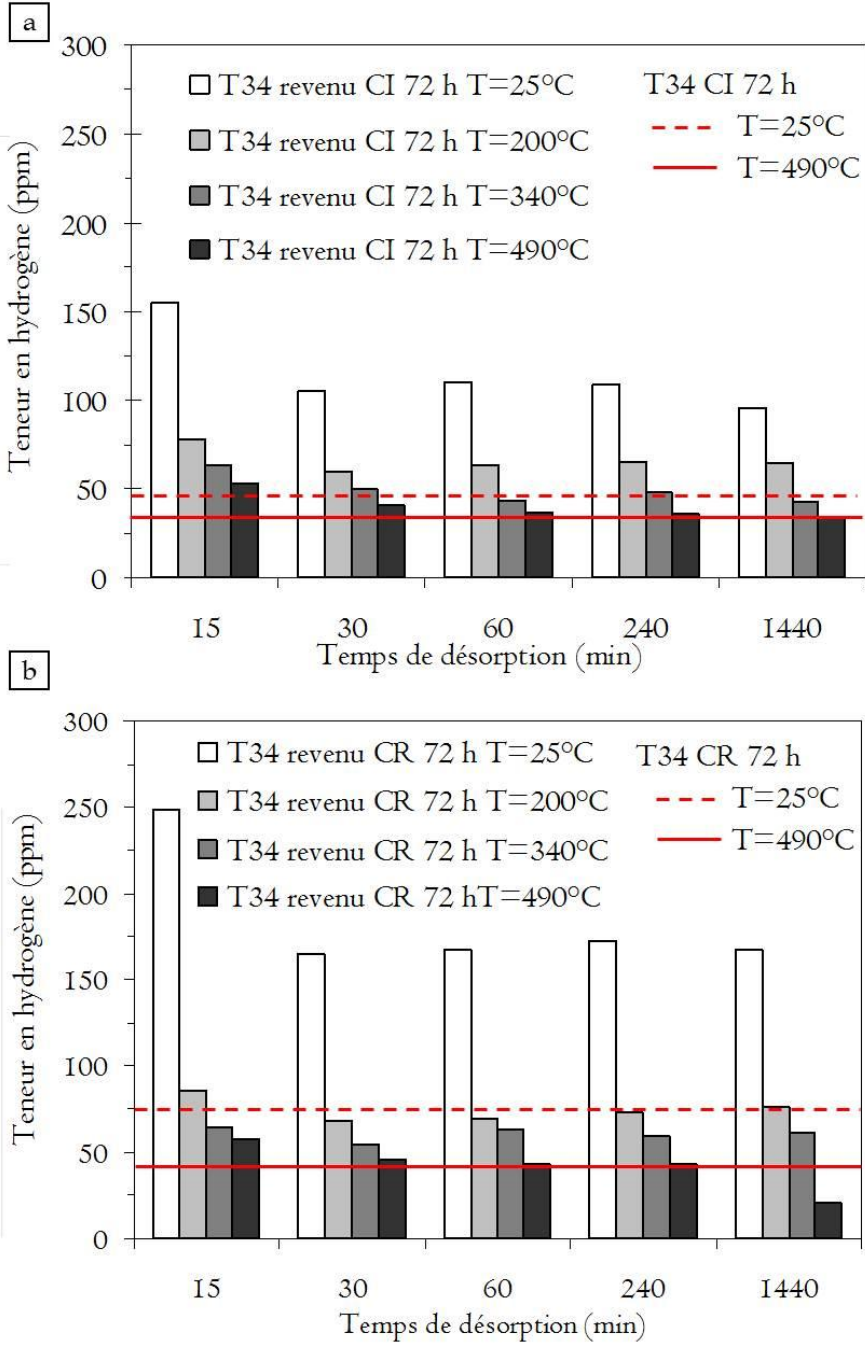


Figure III-2 : Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps de désorption pour différentes températures de désorption - a) Après un essai de type CI 72 h ; b) Après un essai de type CR 72 h. Les barres de l'histogramme et les traits pleins ou en pointillés représentent respectivement les teneurs en hydrogène dans l'échantillon T34 revenu et dans l'échantillon T34.

Synthèse III

Les analyses de la teneur en hydrogène dans le matériau et les essais de désorption selon différentes conditions d'exposition ont permis d'apporter des réponses quant au rôle de l'hydrogène. Les principales idées retenues sont rappelées ci-dessous :

- la chute de ductilité observée après des essais de corrosion avec cyclage est bien liée à une forte teneur en hydrogène dans le matériau en particulier pour les échantillons CR ;
 - les phases d'émersion, en particulier la température d'émersion, jouent un rôle essentiel dans les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène ;
 - les sites de piégeage de l'hydrogène diffèrent selon l'état métallurgique considéré. Les précipités T_1 apparaissent comme des pièges à hydrogène majeurs pour l'alliage AW2050.
-

IV. Influence des conditions d'exposition sur le comportement électrochimique de l'alliage AW2050

Des mesures électrochimiques ont été menées sur les échantillons T34 et T34 revenu dans l'objectif de mieux comprendre les différences de comportement observées entre les essais d'immersion continue et les essais de corrosion avec cyclage. Les mesures de potentiel libre pour les échantillons CR 72 h et CF 72 h sont reportées sur la Figure IV-1. L'évolution du potentiel libre au cours des essais d'immersion continue a également été tracée afin de permettre une comparaison.

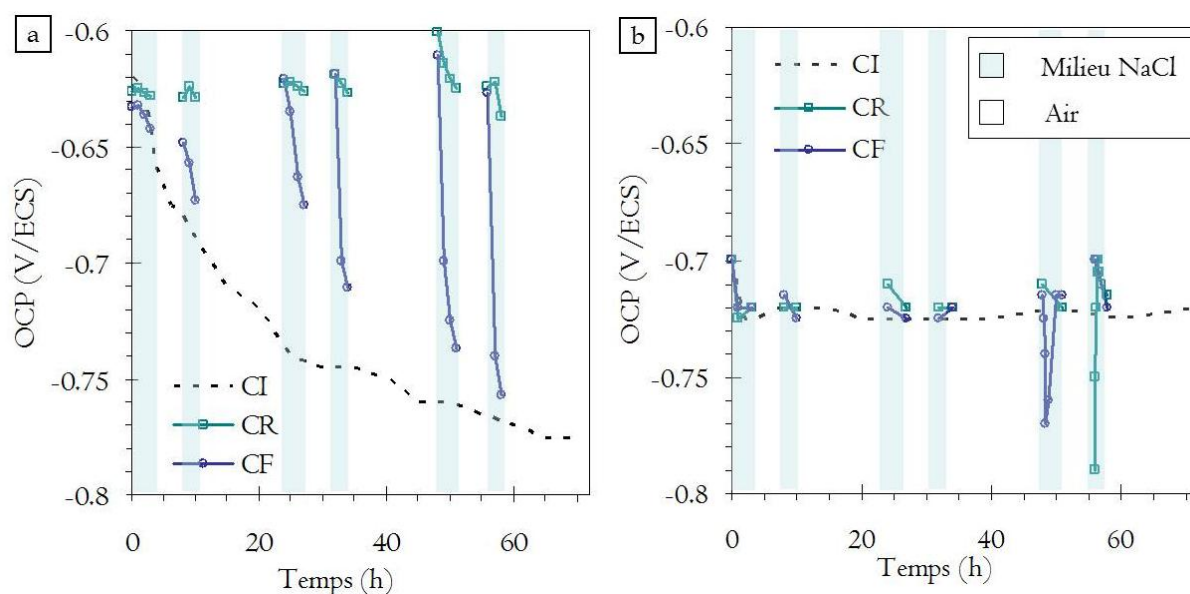


Figure IV-1 : Evolution du potentiel libre de l'alliage AW2050 au cours des essais CR 72 h et CF 72 h. Les données relatives aux essais CI 72 h ont été reportées à titre comparatif - a) Etat T34 ; b) Etat T34 revenu.

Lors des essais de corrosion avec cyclage, l'évolution du potentiel libre au cours des phases d'immersion pour les échantillons à l'état T34 diffère significativement de celle observée lors des immersions continues (Figure IV-1a). Alors qu'en immersion continue le potentiel libre diminue de manière significative et monotone, on peut observer, pour les échantillons CF comme CR, un retour à la valeur initiale du potentiel à savoir une valeur proche de -0,62 V/ECS après chaque phase d'émersion. Des mesures de potentiel libre réalisées sur un échantillon immergé en continue mais pour lequel l'électrolyte a été renouvelé toutes les 24 heures montrent une évolution du potentiel analogue à celle des essais CR et CF : à chaque renouvellement de l'électrolyte, le potentiel reprend sa valeur initiale (Figure IV-2). Ce résultat peut être expliqué par une augmentation de la densité de courant cathodique de réduction de l'oxygène à chaque renouvellement de l'électrolyte. Au cours des essais de corrosion avec cyclage, lors des phases d'immersion, le même phénomène peut être observé lorsque l'électrolyte pénètre en fond de défaut. Néanmoins, le fait majeur expliquant un tel comportement est certainement un phénomène d'auto-cicatrisation des surfaces. Du fait de phénomènes de corrosion accrus par rapport à ce qui est observé en immersion continue, une

accumulation de produits de corrosion serait observée induisant cet effet de cicatrisation de la surface. Toutefois, cela serait artificiel puisque l'on ne parle pas de repassivation mais bien d'accumulation de produits de corrosion et de conditions de corrosion très agressives. Ainsi, après chaque phase d'émersion, de nouveaux sites d'amorçage de défauts de corrosion seraient observés d'où le fait que le potentiel libre se remette à chuter. Ce résultat est en accord avec la plus forte densité linéaire de défauts de corrosion observée après les essais de corrosion avec cyclage et les essais avec renouvellement de l'électrolyte en comparaison avec des essais d'immersion continue. Par ailleurs, des différences sont à noter quant à l'évolution du potentiel libre au cours des phases d'immersion selon que l'on considère les essais CR et CF. Au cours des essais CR, le potentiel subit une chute modérée alors qu'au cours des essais CF, la chute de potentiel est considérable. A titre d'exemple, après 60 heures d'essai, le potentiel se situe respectivement à des valeurs de -0,64 et -0,76 V/ECS pour les échantillons CR et CF (Figure IV-1a). On peut noter que l'évolution du potentiel libre au cours des phases d'immersion lors des essais CF se rapproche de celle relevée au cours de l'essai de renouvellement de la solution. Cette chute de potentiel pourrait traduire une dissolution du métal plus importante pour l'échantillon CF liée à une couche de produits de corrosion moins « recicatrisante » ; or, l'analyse statistique effectuée pour caractériser la morphologie des défauts de corrosion dans les échantillons CR et CF n'a pas montré de grande différence entre les deux conditions d'essai ce qui ne permet pas de conclure, à ce stade, sur les propriétés de la couche d'oxyde en surface.

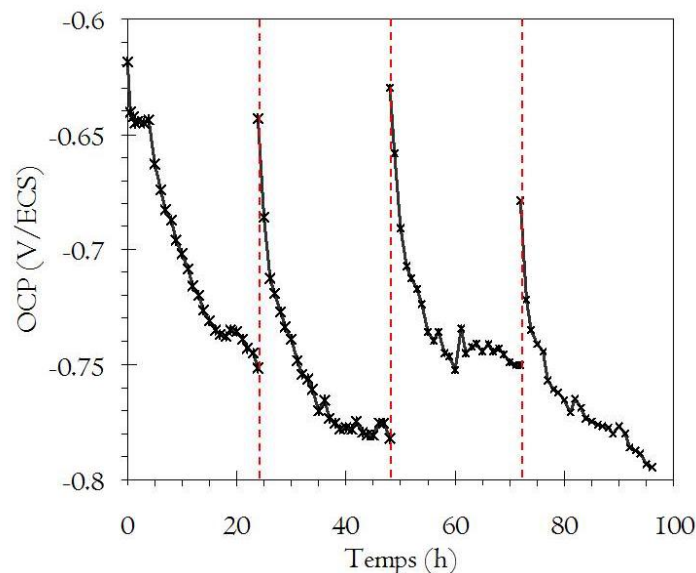


Figure IV-2 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Evolution du potentiel libre de l'échantillon au cours d'un essai d'immersion continue avec renouvellement de l'électrolyte toutes les 24 heures.

Par ailleurs, il est possible d'imaginer que l'hydrogène contenu dans le matériau peut influencer les valeurs de potentiel. A ce sujet, la littérature rapporte, pour l'alliage d'aluminium 2024, que des échantillons chargés en hydrogène ont un potentiel libre inférieur à celui d'échantillons sains [41]. Cette évolution est contraire à celle observée ici puisque l'échantillon qui contient le plus d'hydrogène a le potentiel le plus haut. Néanmoins, compte-

tenu des différences de comportement entre l'alliage AW2050 et l'alliage 2024, l'hypothèse d'une influence de l'hydrogène sur la valeur du potentiel libre apparaît pertinente.

Pour ce qui concerne les échantillons à l'état T34 revenu, lors des essais de corrosion avec cyclage CR 72 h et CF 72 h, au cours des phases d'immersion, le potentiel libre n'évolue globalement pas comme c'était aussi le cas en immersion continue (Figure IV-1b). Comme évoqué dans le Chapitre 2, cette différence de comportement entre les états T34 et T34 revenu pourrait provenir de la distribution de potentiels électrochimiques à l'échelle de la microstructure, distribution différente selon l'état métallurgique considéré.

Afin de compléter cette analyse, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées en début et en fin de chaque période d'immersion. Les diagrammes représentant l'impédance en coordonnées de Nyquist et en coordonnées de Bode, non représentés ici, ont la même allure que lors des essais d'immersion continue avec la présence de deux constantes de temps visibles. En revanche, l'impédance évolue différemment au cours du temps selon la température de la phase d'émersion. Afin de mieux visualiser l'évolution de l'impédance au cours de l'essai de corrosion, les valeurs de R_t pour chaque mesure ont été déterminées graphiquement et reportées sur la Figure IV-3. A l'état T34, globalement, au cours des phases d'immersion la résistance de transfert de charge de l'alliage a tendance à chuter quel que soit l'essai considéré. En revanche, alors qu'après chaque phase d'émersion à -25 °C , R_t continue à chuter, après chaque phase d'émersion à la température ambiante, R_t augmente. Ce résultat peut être associé à une évolution différente de la surface selon la température d'émersion, comme suggéré précédemment. En effet pendant la phase d'émersion à la température ambiante, le séchage des produits de corrosion peut générer un phénomène d'auto-cicatrisation de la surface, phénomène artificiel puisque, comme dit plus haut, les défauts de corrosion continuent de se propager pendant que de nouveaux défauts apparaissent comme l'a montré l'analyse statistique. La chute de R_t après la phase d'émersion à -25 °C suggère au contraire une couche d'oxyde défectueuse et/ou des produits de corrosion moins recouvrants, ceci en raison des contraintes générées par la solidification de l'électrolyte qui pourraient générer une fissuration de cette couche. Ce résultat est en accord avec la forte chute du potentiel qui suggère une forte dissolution de l'alliage dès le début de l'immersion de l'échantillon. Les mesures électrochimiques permettent donc de mettre en évidence que les phases d'émersion à -25 °C influencent significativement les propriétés de la couche d'oxyde en surface et à l'intérieur des défauts de corrosion. Les contraintes mécaniques générées par la solidification de l'électrolyte piégé à l'intérieur des défauts de corrosion pendant les périodes d'émersion induisent la présence d'une couche d'oxyde défectueuse qui favorise la pénétration de l'hydrogène dans le matériau. L'augmentation de la surface disponible pour la pénétration de l'hydrogène compense ainsi la plus faible production d'hydrogène lors des essais CF en comparaison avec les essais CR. Ce résultat contribue à expliquer la faible différence de teneur en hydrogène entre les essais CR et CF. Pour les échantillons à l'état T34 revenu, les faibles variations du potentiel libre au cours des essais de corrosion avec cyclage sont en accord avec la faible amplitude de variation des valeurs de R_t .

On pourra noter ici que l'observation des surfaces d'échantillons aux états T34 et T34 revenu à l'issue des essais CR 72 h et CF 72 h montre une coloration différente des produits de corrosion entre les deux conditions. Des analyses approfondies de la densité des produits de corrosion, du taux de recouvrement de la surface par les produits de corrosion ou encore de la nature de la couche d'oxyde pourraient éventuellement apporter des éléments de réponse quant à l'effet de l'exposition de l'échantillon à des températures négatives.

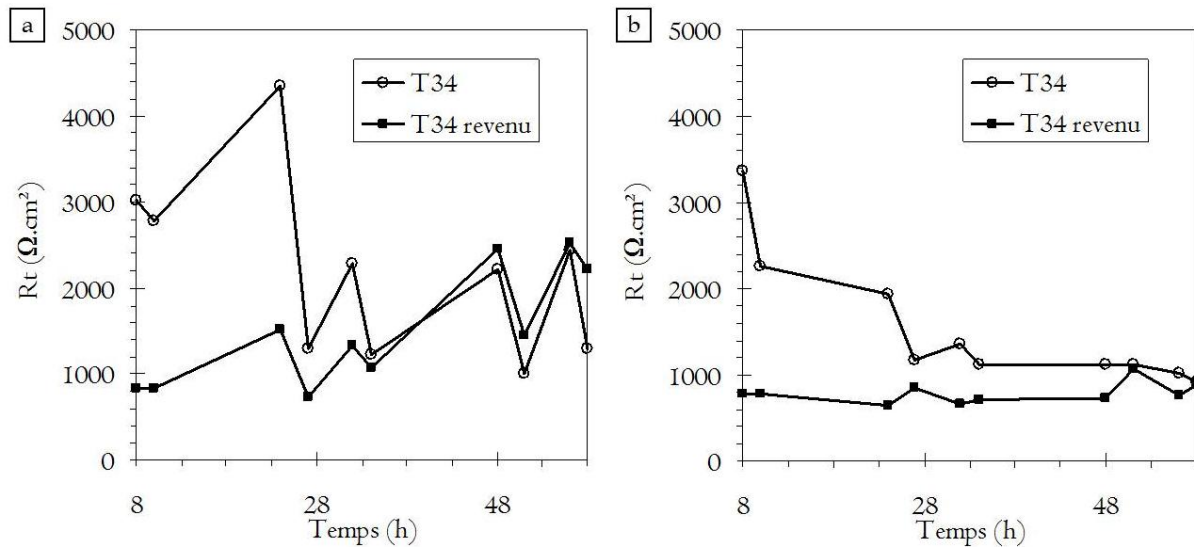


Figure IV-3 : Evolution de la résistance de transfert de charge au cours des phases d'immersion des essais de corrosion avec cyclage pour l'alliage AW2050 aux états T34 et T34 revenu - a) CR 72 h ; b) CF 72 h.

Synthèse IV

Les essais de corrosion avec cyclage ont un impact sur l'évolution des variables électrochimiques de l'alliage AW2050. Les variations les plus notables sont rappelées ci-dessous :

- à l'état T34, les essais de corrosion avec cyclage induisent une évolution du potentiel libre de l'alliage différente par rapport à un essai d'immersion continue. Ces évolutions du potentiel libre sont très dépendantes de la température appliquée au cours de la phase d'émersion lors des essais CR et CF. A l'état T34 revenu, les différences entre immersion continue et essais de corrosion avec cyclage d'une part et essais CF et CR d'autre part sont très peu marquées ;
- les évolutions de potentiel libre sont parfaitement corrélées aux évolutions de l'impédance électrochimique pour les deux états métallurgiques ;
- un phénomène d'auto-cicatrisation artificiel des surfaces, lié à l'accumulation de produits de corrosion, est mis en avant pour expliquer les résultats obtenus.

V. Influence des conditions d'exposition et impact des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage AW2050 à l'échelle du polycristal

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'impact des conditions d'exposition au milieu agressif sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 d'un point de vue microstructural. Les conditions d'exposition modifient-elles les idées avancées dans le cadre de l'étude de l'influence des paramètres métallurgiques à l'échelle du polycristal pour des conditions d'immersion continue ? Afin de répondre à cette question, la démarche suivie dans ce paragraphe sera la même que pour les essais d'immersion continue pour l'alliage AW2050 aux états T34 et T34 revenu. Les résultats seront interprétés en fonction des données déjà fournies au Chapitre 3.

V.1. Analyse pour un échantillon à l'état T34

V.1.1. Niveau de désorientation des interfaces

La distribution du niveau de désorientation des interfaces pour les échantillons CR et CF avant corrosion est similaire à celle de l'échantillon CI (cf. Chapitre 3) : 85 % des interfaces sont des sous-joints de grains. Parmi les 15 % de joints de grains, les niveaux de désorientation intermédiaire (20 à 40°) sont les moins représentés (Figure V-1).

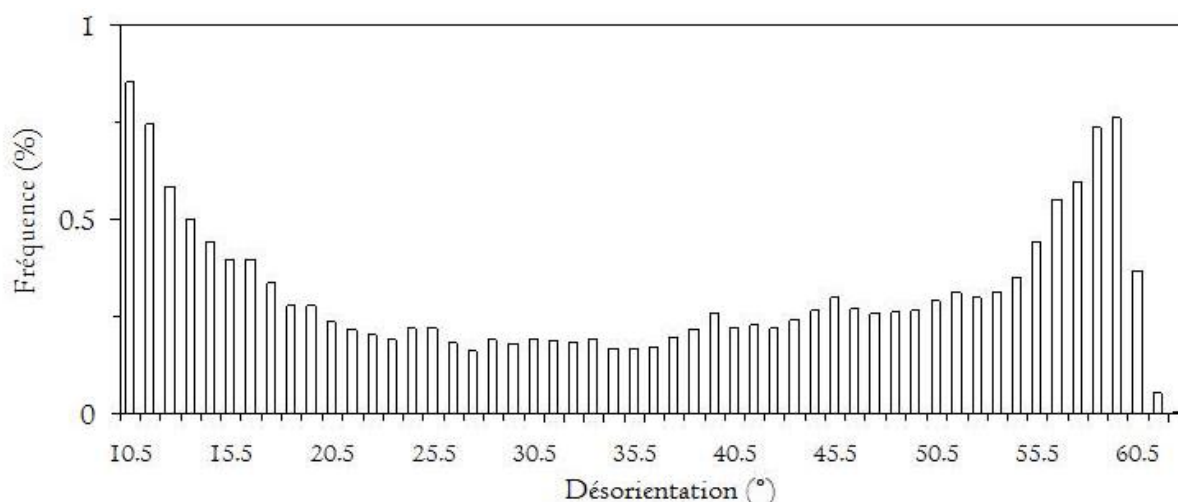


Figure V-1 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Distribution du niveau de désorientation des interfaces avant corrosion dans l'échantillon CR pour les fortes désorientations. Fréquence en longueur de joints de grains.

La distribution du niveau de désorientation des interfaces corrodées montre qu'après l'essai CR, 40 % des interfaces corrodées sont des sous-joints de grains contre 30 % dans le cas de l'essai CI (Figure V-2). De plus, la distribution du niveau de désorientation des interfaces corrodées est analogue à celle des interfaces non corrodées (Figure V-2 et Figure V-1) : peu de défauts de corrosion sont observés au niveau des interfaces de désorientations intermédiaires (entre 20 et 40°), moins fréquentes dans l'échantillon que celles de faibles et de

fortes désorientations. La majorité des défauts de corrosion est localisée sur des joints de grains fortement désorientés ($\theta > 50^\circ$). Ce résultat est similaire aux observations réalisées pour l'échantillon CI.

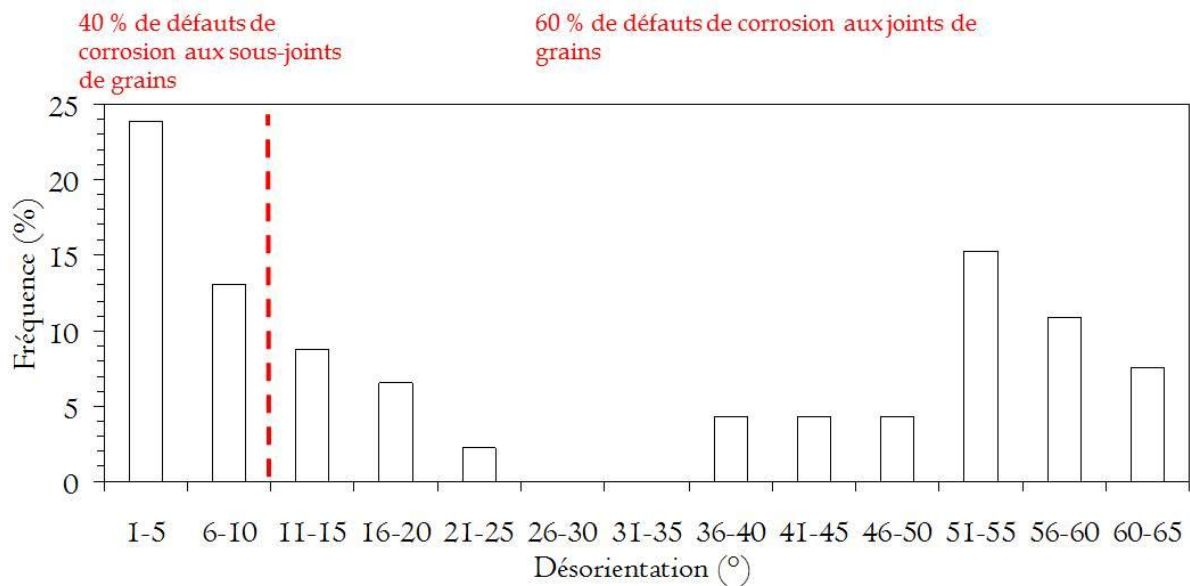


Figure V-2 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Distribution de la désorientation des interfaces corrodées après un essai CR. Fréquence en nombre de défauts de corrosion.

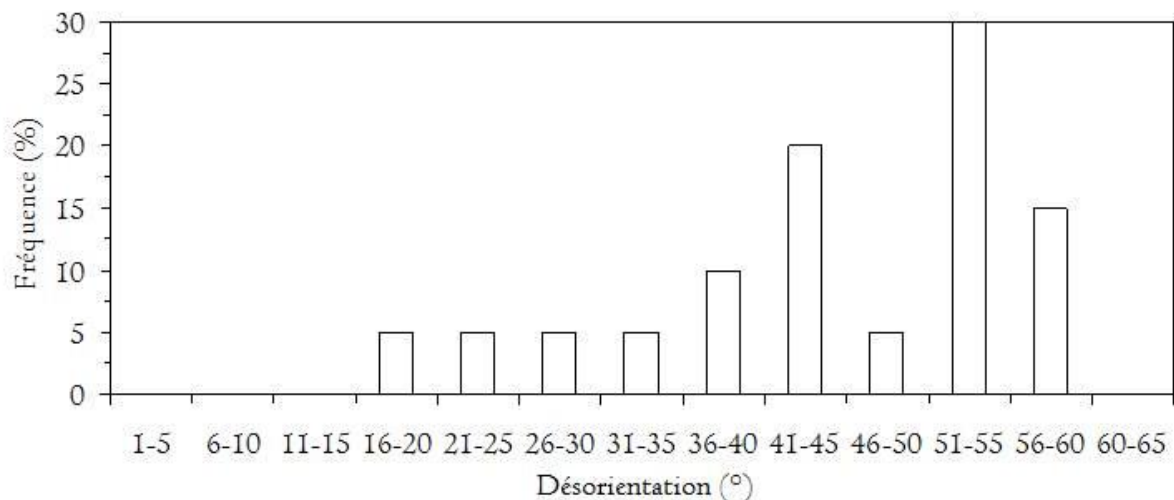


Figure V-3 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Distribution du niveau de désorientation des interfaces corrodées après un essai CF. Fréquence en nombre de défauts de corrosion.

De manière surprenante, et contrairement aux échantillons CI et CR, l'échantillon CF ne présente pas de défauts de corrosion aux sous-joints de grains (Figure V-3). Ce résultat pourrait être considéré comme non représentatif car attribué à la faible quantité de défauts de corrosion dans cet échantillon ; cependant, il pourrait aussi traduire un réel effet des conditions d'exposition. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour confirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Il est vrai que, compte-tenu de la proportion élevée de sous-joints de grains dans l'échantillon, il apparaît étonnant de ne pas observer de défauts aux

sous-joints de grains. Ce résultat pourrait laisser entendre que leur cinétique d'amorçage est plus lente que celle des défauts aux joints de grains.

V.1.2. Type de joints de grains

Les distributions des joints de grains en fonction de leur degré de coïncidence dans les échantillons CR et CF sont similaires à celles de l'échantillon CI : la majorité des joints de grains spéciaux présente un degré de coïncidence égal à $\Sigma 3$ (respectivement 48 % et 53 % de cette population). Par conséquent, seuls les joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$ ont été considérés dans l'analyse des échantillons corrodés. Les résultats de cette analyse montrent qu'aucun joint de grain de type $\Sigma 3$ n'a été affecté par la corrosion ni dans l'échantillon CR ni dans l'échantillon CF et que seuls des défauts de corrosion au niveau de joints de grains généraux ont été observés. Cette observation diverge avec celle de l'échantillon CI qui présentait environ 8 % de joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$ corrodés pour une proportion de $\Sigma 3$ inférieure (30 %). Comme proposé précédemment lors de l'analyse de l'effet du niveau de désorientation des interfaces, ce présent résultat pourrait traduire une cinétique d'amorçage des défauts de corrosion intergranulaire sur les joints de grains spéciaux plus lente que sur les joints de grains généraux et par conséquent une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire des joints de grains spéciaux.

V.1.3. Taille de grain

L'aire des grains, dans le cas de défauts de corrosion aux sous-joints de grains, et le rapport d'aire des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion intergranulaire sont des paramètres métallurgiques majeurs à prendre en compte pour expliquer les mécanismes de corrosion en immersion continue de l'alliage AW2050 T34. Ces paramètres ont donc été considérés pour les échantillons CR et CF. Les résultats obtenus étant similaires pour les échantillons CR et CF, seules les données relatives à l'échantillon CR sont présentées. La distribution des grains en fonction de leur aire dans l'échantillon CR met en évidence, comme dans le cas de l'échantillon CI, une très forte population de petits grains (d'aire inférieure à 10 000 μm^2) avec néanmoins l'absence de grains de taille très importante contrairement à l'échantillon CI (aire maximale divisée par trois) (Figure V-4). La même analyse effectuée sur l'échantillon corrodé montre, contrairement à l'échantillon CI, que toutes les populations de grains sont affectées par la corrosion aux sous-joints de grains (Figure V-5).

Dans le cas de l'échantillon CR, il apparaît donc difficile de relier l'aire des grains à la sensibilité à la corrosion aux sous-joints de grains contrairement au cas de l'échantillon CI. Toutefois, compte-tenu de la plus forte sensibilité des sous-joints de grains lorsque l'échantillon est soumis à un essai de corrosion avec cyclage de type CR en comparaison avec un essai CI, il n'apparaît pas étonnant que la totalité de la plage d'aire soit affectée par la corrosion aux sous-joints de grains. Au contraire, ce résultat confirme la plus grande sensibilité des sous-joints de grains à la corrosion lors d'essais de corrosion avec cyclage.

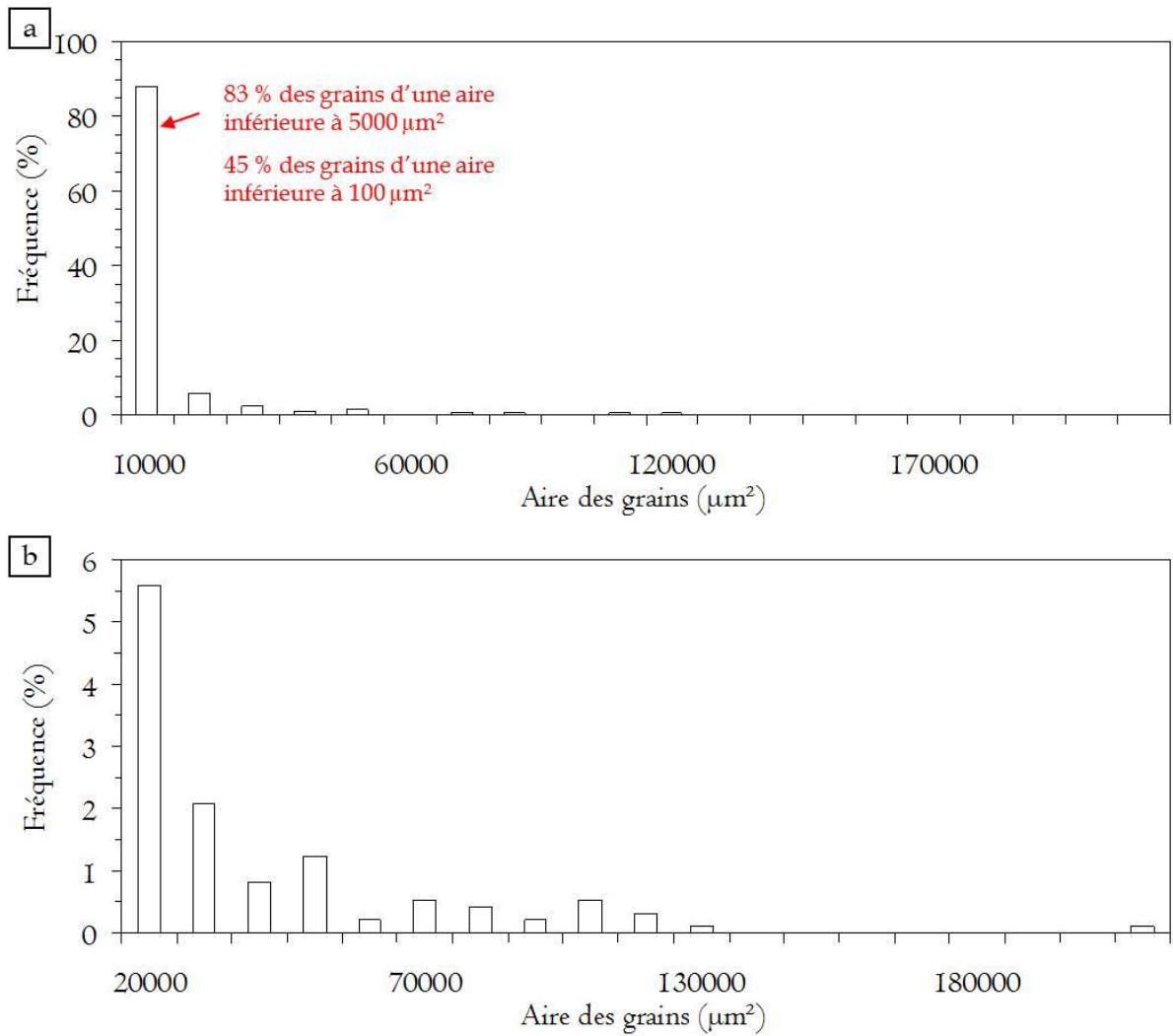


Figure V-4 : Alliage AW2050 à l'état T34 - a) Distribution de l'aire des grains pour le matériau sain ; b) Zoom sur les aires élevées. Lecture du graphique en abscisse : chaque barre correspond à un intervalle de valeurs ayant pour borne supérieure la valeur indiquée, par exemple 10 000 comprend les grains d'une aire comprise entre 8 et 10 000 μm^2 , 20 000 entre 10 001 et 20 000 μm^2 .

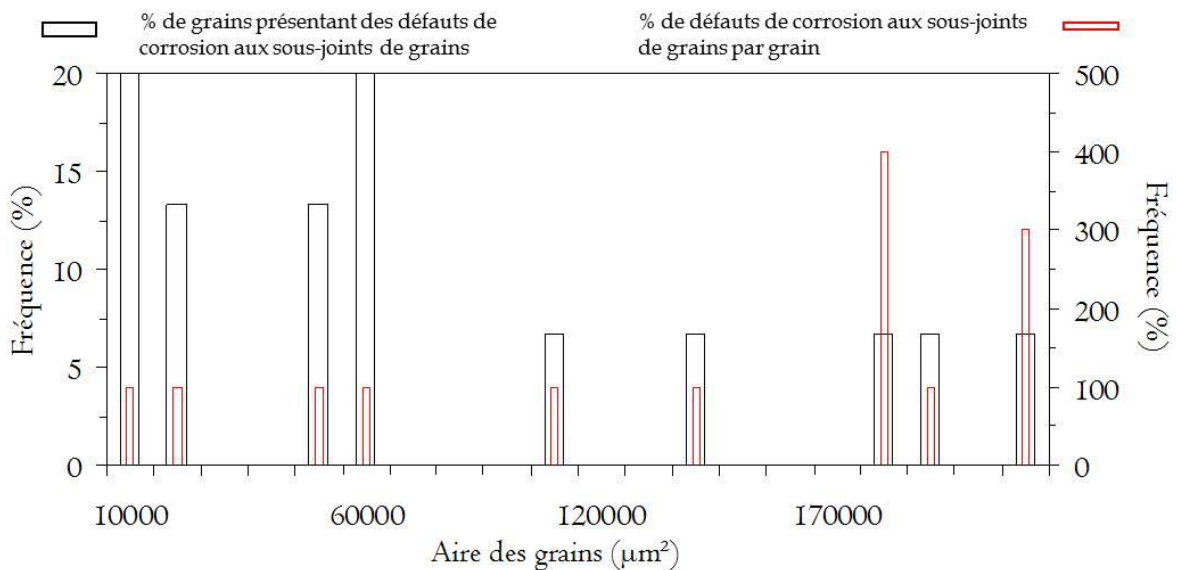


Figure V-5 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Echantillon CR. Distribution de l'aire des grains présentant des sous-joints de grains corrodés. Lecture du graphique en abscisse : se référer à la Figure V-4.

La Figure V-6a représente la fréquence des défauts de corrosion intergranulaire selon la taille des grains situés de part et d'autre d'un joint de grains pour l'échantillon CR (les résultats sont similaires pour l'échantillon CF). Elle met en évidence le fait que les défauts de corrosion intergranulaire se développent majoritairement, environ à 40 %, à proximité de grains de taille inférieure à 10 000 μm^2 comme dans le cas de l'échantillon CI (barres noires sur la Figure V-6a). Le même constat que pour l'échantillon CI peut être fait dans le cas de l'échantillon CR : les grains de petite taille ne sont adjacents qu'à un défaut de corrosion alors que les grains de taille élevée sont adjacents à plusieurs défauts de corrosion (barres rouge sur la Figure V-6a).

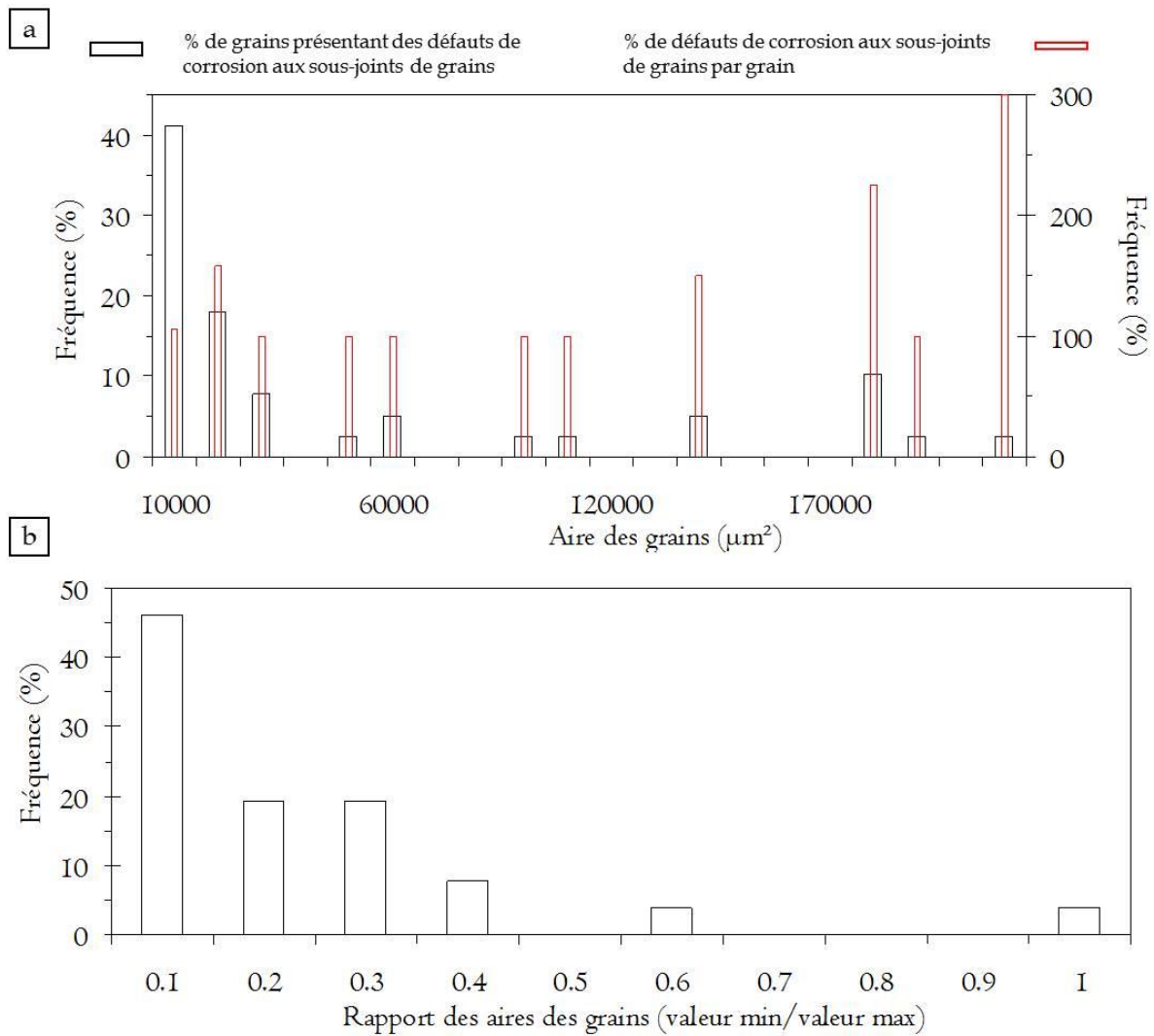


Figure V-6 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Echantillon CR - a) Distribution de l'aire des grains situés de part et d'autre de joints de grains corrodés. Lecture du graphique en abscisse : se référer à la Figure V-4 ; b) Distribution du rapport des aires des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion aux joints de grains.

La Figure V-6b montre que la majorité des défauts de corrosion intergranulaire se développe entre des grains de tailles très différentes puisque le rapport d'aire majoritaire est de 0,1. Ce résultat confirme que le rapport d'aire des grains situés de part et d'autre d'un joint de grains est un facteur prépondérant dans les mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage

AW2050 à l'état T34 et semble indiquer qu'il existe bien un couplage entre des grains de tailles très différentes.

V.1.4. Désorientation interne des grains

La distribution des grains en fonction de leur désorientation interne montre, comme pour l'échantillon CI, une majorité de grains faiblement désorientés dans les échantillons CR et CF avant corrosion (cf. Chapitre 3). La même analyse effectuée pour l'échantillon corrodé CR montre que les grains attaqués par la corrosion aux sous-joints de grains sont fortement désorientés (désorientation interne supérieure à 3°) (Figure V-7). Les grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion intergranulaire aux joints de grains de l'alliage présentent une désorientation interne majoritairement comprise entre 1 et 15° (Figure V-8a). Ces résultats sont globalement en accord avec les observations effectuées sur l'échantillon CI et confirment que les grains à forte désorientation interne sont les plus sensibles à la corrosion aux sous-joints de grains et que leurs interfaces sont les plus sensibles à la corrosion aux joints de grains.

De plus, la représentation du rapport des désorientations internes pour deux grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion intergranulaire montre une forte proportion de rapports compris entre 0 et $0,5$ (Figure V-8b). Ce résultat suggère des phénomènes de couplage entre des grains de désorientations internes relativement différentes. Cela apparaît d'autant plus logique que les résultats ont mis en évidence un couplage entre des grains de tailles très différentes et qu'il a été établi que la taille de grains et leur désorientation interne étaient liées.

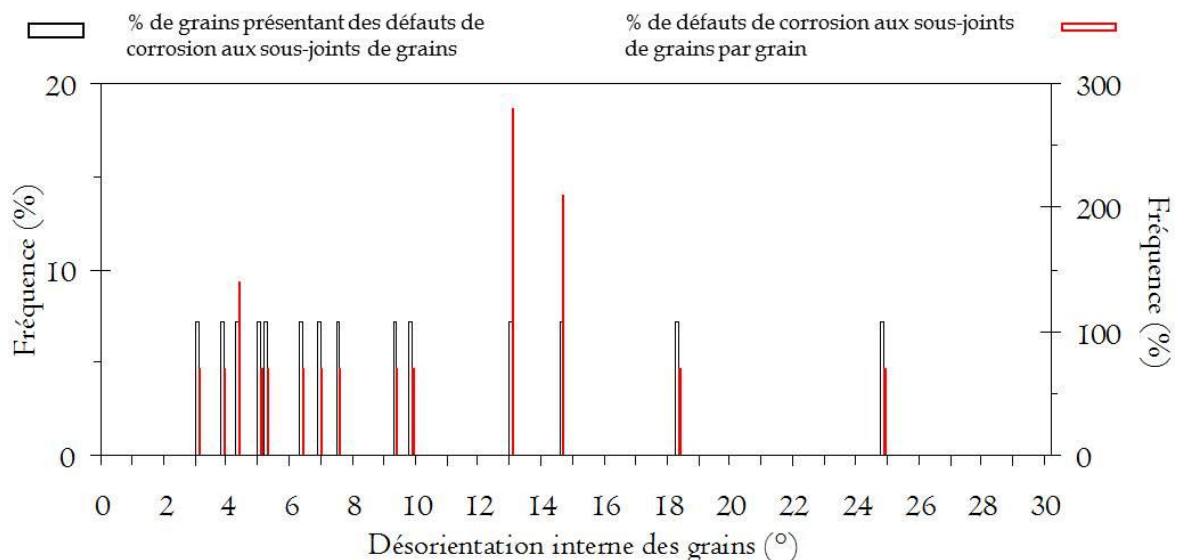


Figure V-7 : Alliage AW2050 à l'état T34 - Echantillon CR. Distribution de la désorientation interne des grains présentant des sous-joints de grains corrodés.

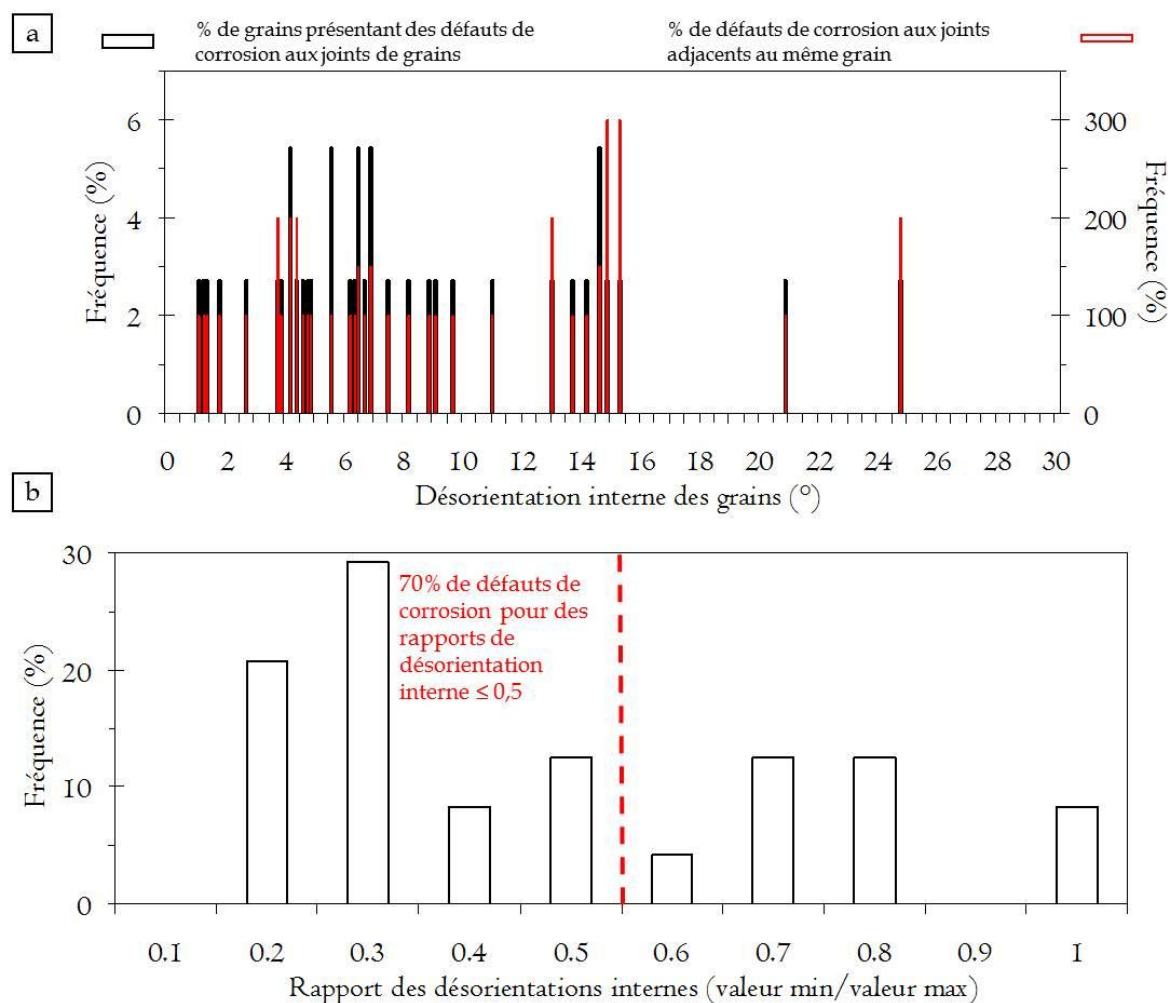


Figure V-8 : Alliage AW2050 à l'état T34. Echantillon CR - a) Distribution de la désorientation interne des grains situés de part et d'autre des défauts de corrosion aux joints de grains ; b) Distribution du rapport des désorientations internes des grains situés de part et d'autre d'un défaut de corrosion aux joints de grains. Lecture en abscisse pour b) : un rapport de 0,5 correspond à des valeurs comprises entre 0,41 et 0,5.

V.2. Analyse d'un échantillon à l'état T34 revenu

V.2.1. Taille et morphologie des grains

La répartition des grains en fonction de leur aire montre que la majorité des grains a une aire inférieure à $10\,000\ \mu\text{m}^2$ (Figure V-9a). Ce résultat est valable pour les échantillons CR et CF et est comparable aux données de l'échantillon CI. Après l'essai de corrosion de type CR, la tendance est la même que pour l'échantillon CI : les grains les plus fréquemment corrodés sont les grains les plus étendus (Figure V-9b). Néanmoins la proportion de défauts de corrosion au niveau des grains d'aire importante augmente de 10 % par rapport à l'échantillon CI. Dans les conditions d'essais de type CF, les défauts de corrosion intragranulaire observés sont essentiellement localisés au niveau de grains très étendus (Figure V-9c). Ces résultats confirment que la taille de grain a un impact sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage AW2050 à l'état T34 revenu.

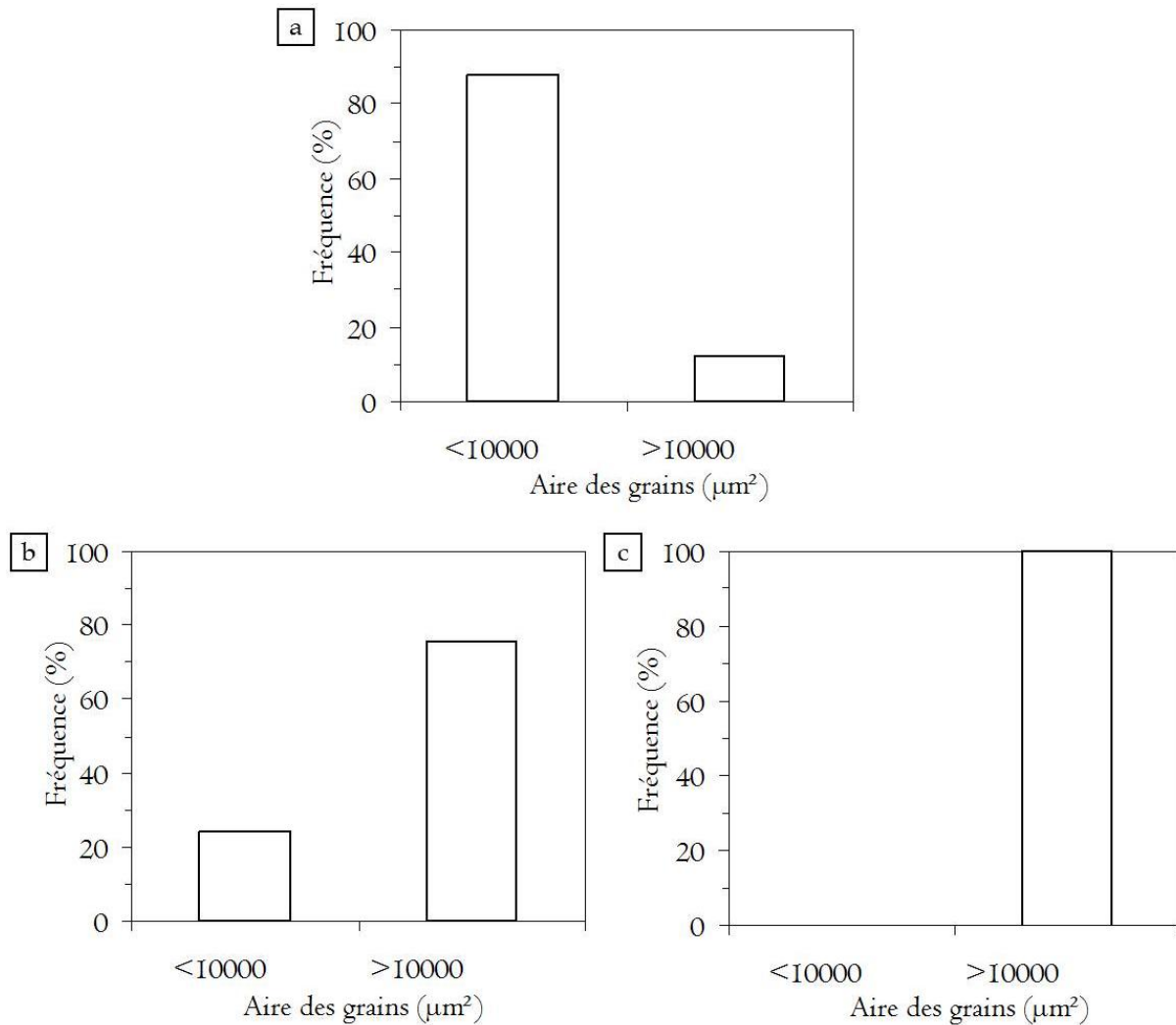


Figure V-9 : Alliage AW2050 à l'état T34 revenu - a) Répartition de l'aire des grains avant corrosion pour l'échantillon CR (échantillon CF similaire) ; b) Répartition de l'aire des grains corrodés après un essai CR ; c) Répartition de l'aire des grains corrodés après un essai CF.

V.2.2. Désorientation interne

La distribution des désorientations internes des grains avant corrosion est la même pour les échantillons qui ont été soumis aux essais CR et CF et est également similaire à celle de l'échantillon CI (cf. Chapitre 3). Après les essais de corrosion CR et CF, la distribution des désorientations internes est globalement décalée vers des désorientations plus importantes en comparaison avec la distribution des désorientations internes après l'essai CI. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la proportion de grains de taille importante corrodés observée pour les essais de corrosion avec cyclage compte-tenu de la dépendance établie entre la désorientation interne et la taille de grains. La distribution pour l'échantillon CR est plus étalée que pour l'échantillon CF et comprend des désorientations plus faibles. Ce résultat est également en lien avec la taille des grains corrodés : l'absence de grains corrodés de faible désorientation pour l'échantillon CF est liée à l'absence de corrosion au niveau des grains de petite taille.

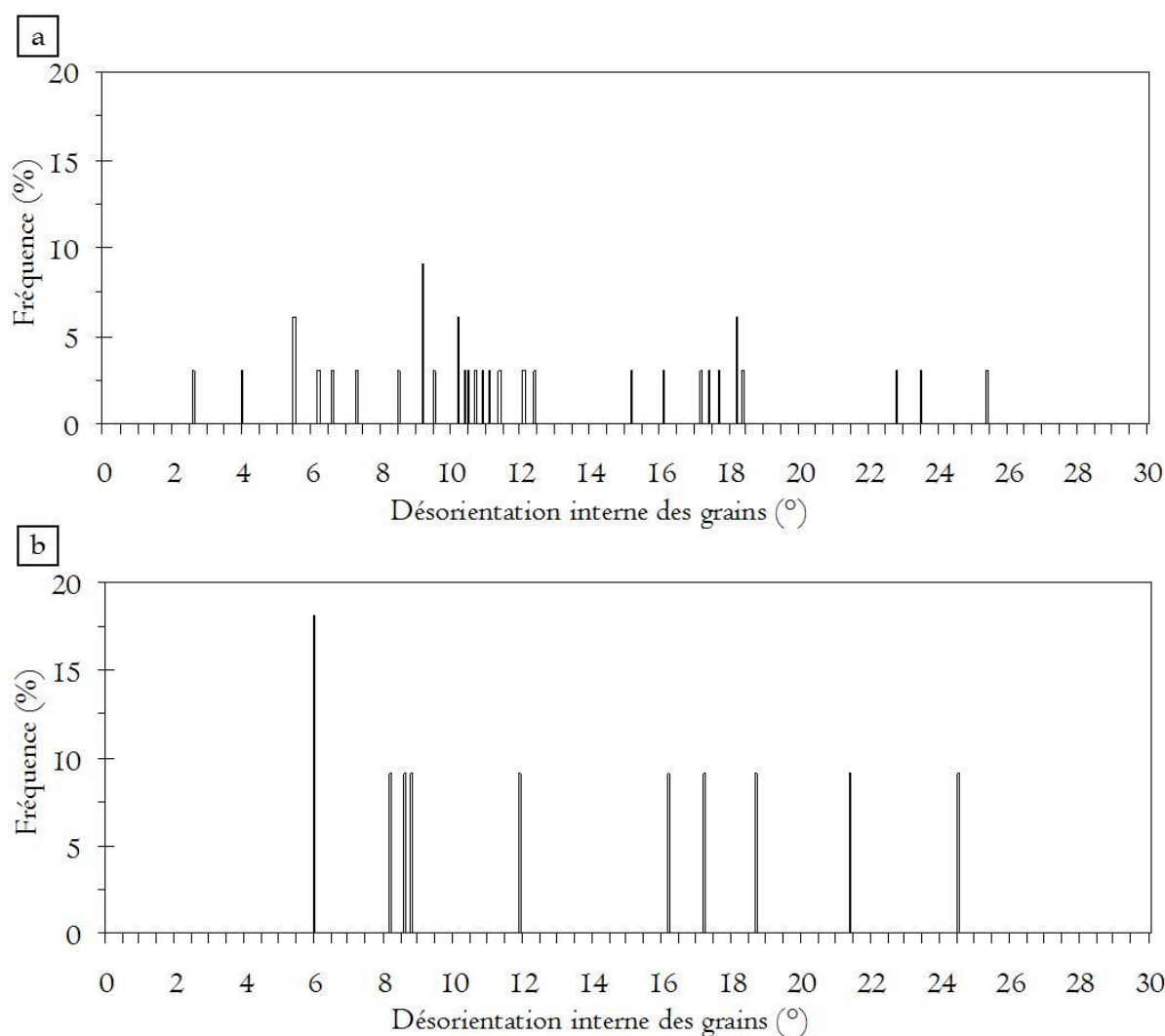


Figure V-10 : Alliage AW2050 à l'état T34 revenu - a) Distribution de la désorientation interne des grains présentant des défauts de corrosion intragranulaire pour l'échantillon CR ; b) Distribution de la désorientation interne des grains présentant des défauts de corrosion intragranulaire pour l'échantillon CF.

V.2.3. Orientation des grains par rapport au plan d'exposition

Pour ce qui concerne l'orientation des grains par rapport au plan de coupe lors d'essais de corrosion avec cyclage, l'effet est moins marqué que lors d'essais d'immersion continue. On observe en effet à l'issue des essais CR et CF la présence de corrosion intragranulaire au niveau de grains de différentes orientations. Il ne semble donc pas y avoir une orientation des grains particulièrement sensible à la corrosion intragranulaire dans ces conditions d'exposition. Cela signifierait que l'effet des propriétés intrinsèques au matériau, du moins de l'orientation des grains par rapport au plan d'exposition, pourrait être gommé pour des essais de corrosion avec cyclage qui correspondent à des conditions d'exposition particulièrement agressives.

Synthèse V

A l'échelle du polycristal, la modification des conditions d'exposition au milieu agressif de l'alliage AW2050 ne change pas fondamentalement les conclusions proposées dans le Chapitre 3 quant à l'influence des variables intrinsèques au matériau. Les similitudes entre les essais CI, CR et CF sont nombreuses.

A l'état T34 :

- les joints de grains les plus fortement désorientés et les joints de grains généraux sont les moins résistants à la corrosion intergranulaire ;
- il existe un couplage galvanique entre des grains de tailles très différentes menant à la sensibilisation à la corrosion intergranulaire de leur interface commune ;
- les défauts de corrosion aux joints de grains sont adjacents à des grains fortement désorientés. Un phénomène de couplage galvanique entre grains de désorientations internes très différentes est observé.

A l'état T34 revenu, on observe que les grains de taille importante, qui sont également ceux qui présentent une forte désorientation interne, sont les plus sensibles à la corrosion intragranulaire.

On note toutefois qu'en modifiant les conditions d'exposition au milieu agressif, certaines évolutions du comportement en corrosion apparaissent.

A l'état T34 :

- les essais CR semblent générer plus de défauts aux sous-joints de grains que les essais CI. Ainsi, la corrosion aux sous-joints de grains concerne tous les grains sans distinction de taille ;
- les joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$ ne sont pas affectés par la corrosion à l'issue d'essais CR ;
- le couplage entre des grains de désorientations internes différentes est plus marqué après des essais CR que des essais CI.

A l'état T34 revenu, on observe que la sensibilité des grains de taille importante augmente pour des essais de corrosion avec cyclage en particulier pour l'essai CF. Ce résultat peut être relié à la désorientation interne de ces grains.

Synthèse du chapitre

En conclusion, cette étude a permis de montrer que, malgré l'effet significatif des conditions d'exposition au milieu agressif sur la morphologie de la corrosion, sur l'abatement des propriétés mécaniques, sur l'effet de l'hydrogène et sur le comportement électrochimique du matériau, l'influence des variables intrinsèques à l'alliage AW2050 à l'échelle du polycristal est globalement indépendante des conditions d'exposition au milieu agressif. Les variables intrinsèques au matériau à l'échelle du polycristal sont un facteur de premier ordre dans les mécanismes de corrosion de l'alliage AW2050 quel que soit l'état métallurgique considéré. Afin d'aller plus loin dans cette étude, il serait intéressant de prendre en compte parmi les paramètres intrinsèques au matériau les phénomènes de percolation des joints de grains en relation avec la nature et la distribution des jonctions triples. Une étude sur des aciers austénitiques a par exemple montré l'influence du degré de connectivité en 2D d'une famille de joints de grains sur les phénomènes de corrosion intergranulaire et en particulier de CSC [47]. De plus compte-tenu que lors des essais de corrosion avec cyclage, une forte quantité d'hydrogène est produite et/ou est piégée dans le matériau, il pourrait être envisagé d'étudier l'influence des caractéristiques des grains et des interfaces sur les phénomènes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène comme cela a pu être fait sur un alliage de nickel [48], [49].

Références bibliographiques

- [1] V. Vargel, Corrosion of aluminum, 2004.
- [2] V. Proton, Caractérisation et compréhension du comportement en corrosion de structures en alliage d'aluminium-cuivre-lithium 2050 assemblées par Friction Stir Welding (FSW), Thèse de Doctorat, INP Toulouse, 2012.
- [3] E. Bousquet, Durabilité des assemblages soudés par Friction Stir Welding (FSW), Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2011.
- [4] F. Viejo, A.E. Coy, F.J. Garcia-Garcia, Z. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2179–2187.
- [5] H. Amar, V. Vignal, H. Krawiec, C. Josse, P. Peyre, S.N. da Silva, et al., Influence of the microstructure and laser shock processing (LSP) on the corrosion behaviour of the AA2050-T8 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3215–3221.
- [6] J.G. Rinker, M. Marek, Microstructure, toughness and stress corrosion cracking behavior of aluminum alloy 2020, *Mater. Sci. Eng.* 64 (1984) 203–221.
- [7] H. Li, Y. Tang, Z. Zeng, F. Zheng, Exfoliation corrosion of T6- and T8-aged AlxCuYLiz alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 18 (2008) 778–783.
- [8] J.E. Kertz, P.I. Gouma, R.G. Buchheit, Localized Corrosion Susceptibility of Al-Li-Cu-Mg-Zn Alloy AF/C458 Due to Interrupted Quenching from Solutionizing Temperatures, *Met. and Mat. Trans. A.* 32 (2001) 2561–2573.
- [9] V. Proton, J. Alexis, E. Andrieu, J. Delfosse, A. Deschamps, F. De Geuser, M.-C. Lafont, C. Blanc, The influence of artificial ageing on the corrosion behaviour of a 2050 aluminium–copper–lithium alloy, *Corros. Sci.* 80 (2014) 494–502.
- [10] R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, Localized corrosion behavior of alloy 2090-The role of microstructure heterogeneity, *Corrosion.* 46 (1990) 610–617.
- [11] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media, *Corros. Sci.* 42 (2000) 105–125.
- [12] J.R. Galvele, S.M. De Micheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corros. Sci.* 10 (1970) 795–807.
- [13] R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, Electrochemical behavior of the T1 (Al₂CuLi) intermetallic compound and its role in localized corrosion of Al-2%Li-3%Cu alloys, *Corrosion.* 50 (1994) 120–130.
- [14] J.F. Li, Z.Q. Zheng, N. Jiang, S.C. Li, Study on localized corrosion mechanism of 2195 Al-Li alloy in 4.0% NaCl solution (pH 6.5) using a three-electrode coupling system, *Mater. Corros.* 56 (2005) 192–196.
- [15] C. Kumai, J. Kusinski, G. Thomas, T.M. Devine, Influence of aging at 200 °C on the corrosion resistance of Al-Li and Al-Li-Cu alloys, *Corros. Sci.* 45 (1989) 294–302.
- [16] F.D. Wall, G.E. Stoner, The evaluation of the critical electrochemical potentials influencing environmentally assisted cracking of Al-Li-Cu alloys in selected environments, *Corros. Sci.* 39 (1997) 835–853.
- [17] J.-F. Li, Z.-Q. Zheng, W.-D. Ren, W.-J. Chen, X.-S. Zhao, S.-C. Li, Simulation on function mechanism of T1 (Al₂CuLi) precipitate in localized corrosion of Al-Cu-Li alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 16 (2006) 1268–1273.
- [18] P. Niskanen, T.H. Sanders, J.G. Rinker, M. Marek, Corrosion of aluminum alloys containing lithium, *Corros. Sci.* 22 (1982) 283–304.
- [19] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, J.-C. Salabura, Corrosion Damages Induced by Cyclic Exposure of 2024 Aluminum Alloy in Chloride-Containing Environments, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) C284.

- [20] A. Hughes, T.H. Muster, A. Boag, A.M. Glenn, C. Luo, X. Zhou, et al., Co-operative corrosion phenomena, *Corros. Sci.* 52 (2010) 665–668.
- [21] A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, et al., Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion, *Corros. Sci.* 53 (2011) 27–39.
- [22] S.P. Knight, M. Salagaras, A.R. Trueman, The study of intergranular corrosion in aircraft aluminium alloys using X-ray tomography, *Corros. Sci.* 53 (2011) 727–734.
- [23] S.P. Knight, M. Salagaras, A.M. Wythe, F. De Carlo, A.J. Davenport, A.R. Trueman, In situ X-ray tomography of intergranular corrosion of 2024 and 7050 aluminium alloys, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3855–3860.
- [24] S. Zhao, D.A. Wolfe, T.-S. Huang, G.S. Frankel, Generalized model for IGC growth in aluminum alloys, *J. Stat. Plan. Inference.* 137 (2007) 2405–2412.
- [25] C. Augustin, E. Andrieu, C. Blanc, G. Mankowski, J. Delfosse, Intergranular Corrosion of 2024 Alloy in Chloride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 637-644.
- [26] C. Augustin, Préviation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [27] A.W. Thompson, I.M. Bernstein, The Role of Plastic Fracture Processes in Hydrogen Embrittlement, in: *Fract. 1977*, 4th Int. Conf. Fract. Waterloo, Canada, 1977: pp. 249–254.
- [28] R.E. Lobnig, D.J. Siconolfi, G. Maisano, G. Grundmeier, H. Streckel, R.P. Frankenthal, et al., Atmospheric corrosion of aluminum in the presence of ammonium sulfate particles, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1175–1182.
- [29] T. Hagyard, W.B. Earl, Potential of Aluminum in Aqueous Chloride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 694–698.
- [30] T. Hagyard, W.B. Earl, K.J. Kirkpatrick, I.G. Watson, The Electrode Potential of Evaporated Aluminum Films in Chloride Solution, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 962-963.
- [31] M. Keddad, C. Kuntz, H. Takenouti, D. Schuster, D. Zuili, Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 87–97.
- [32] J. Tedim, M.L. Zheludkevich, A.C. Bastos, A.N. Salak, A.D. Lisenkov, M.G.S. Ferreira, Influence of preparation conditions of layered double hydroxide conversion films on corrosion protection, *Electrochim. Acta.* 117 (2014) 164–171.
- [33] C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, a. E. Hughes, Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy, *Corros. Sci.* 61 (2012) 35–44.
- [34] S.H. Kim, U. Erb, K. Aust, G. Palumbo, Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum, *Scr. Mater.* 44 (2001) 835–839.
- [35] L. Priester, *Les joints de grains - De la théorie à l'ingénierie*, EDP Sciences, 2006.
- [36] M. Wining, A.D. Rollett, Transition between low and high angle grain boundaries, *Acta Mater.* 53 (2005) 2901–2907.
- [37] M. Froment, Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques, *J. Phys. Colloq.* 36 (1975) 371–385.
- [38] K.D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1729–1736.
- [39] L. Lapeire, E. Martinez Lombardia, K. Verbeken, I. De Graeve, L.A.I. Kestens, H. Terryn, Effect of neighboring grains on the microscopic corrosion behavior of a grain in polycrystalline copper, *Corros. Sci.* 67 (2013) 179–183.

- [40] C. Larignon, Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024-T351, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [41] C. Augustin, E. Andrieu, C. Baret-Blanc, J. Delfosse, G. Odemer, Empirical Propagation Laws of Intergranular Corrosion Defects Affecting 2024 T351 Alloy in Chloride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 428–436.
- [42] S.G. Pantelakis, P.G. Daglaras, C.A. Apostolopoulos, Tensile and energy density properties of 2024, 6013, 8090 and 2091 aircraft aluminum alloy after corrosion exposure, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 33 (2000) 117–134.
- [43] H. Kamoutsi, G.N. Haidemenopoulos, V. Bontozoglou, S. Pantelakis, Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminum alloy 2024, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1209–1224.
- [44] T.I. Zohdi, E.I. Meletis, On the intergranular hydrogen embrittlement mechanism of Al-Li alloys, *Scr. Metall. Mater.* 26 (1992) 1615–1620.
- [45] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, G. Odemer, C. Blanc, The contribution of hydrogen to the corrosion of 2024 aluminium alloy exposed to thermal and environmental cycling in chloride media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 211–220.
- [46] S.W. Smith, J.R. Scully, The Identification of Hydrogen Trapping States in an Al-Li-Cu-Zr Alloy Using Thermal Desorption Spectroscopy, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 179–193.
- [47] D.B. Wells, J. Stewart, A.W. Herbert, P.M. Scott, D.E. Williams, The use of percolation theory to predict the probability of failure of sensitized, austenitic stainless steels by intergranular stress corrosion cracking, *Corrosion.* 45 (1989) 649–660.
- [48] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, et al., Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, *Acta Mater.* 60 (2012) 6814–6828.
- [49] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, X. Feaugas, The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel, *Scr. Mater.* 66 (2012) 37–40.

Lire
la seconde partie
de la thèse