



HAL
open science

Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène d'alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg) : identification des paramètres microstructuraux critiques pilotant l'endommagement à l'échelle locale.

Loïc Oger

► To cite this version:

Loïc Oger. Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène d'alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg) : identification des paramètres microstructuraux critiques pilotant l'endommagement à l'échelle locale.. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2017. Français. NNT : 2017INPT0107 . tel-04228477

HAL Id: tel-04228477

<https://theses.hal.science/tel-04228477>

Submitted on 4 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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 :

M. LOÏC OGER

le jeudi 23 novembre 2017

Titre :

Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène d'alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg): identification des paramètres microstructuraux critiques pilotant l'endommagement à l'échelle locale.

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. GREGORY ODEMER

Rapporteurs :

M. GILBERT HENAFF, ENSMA POITIERS

M. XAVIER FEAUGAS, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Membre(s) du jury :

M. ALEXIS DESCHAMPS, INP DE GRENOBLE, Président

M. CEDRIC BOSCH, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE, Membre

M. GREGORY ODEMER, INP TOULOUSE, Membre

M. JOËL DOUIN, CEMES TOULOUSE, Membre

M. LIONEL PEGUET, CONSTELLIUM, Membre

Mme CHRISTINE BLANC, INP TOULOUSE, Membre

Remerciements

Après 3 années passées à travailler sur ce sujet de recherche et 6 mois à choisir rigoureusement chaque mot de ce manuscrit, l'écriture des remerciements apparaît comme un véritable soulagement et surtout, un plaisir. Un plaisir parce que bien que le thésard soit généralement observé de loin comme une espèce solitaire, reclus dans sa tanière, donnant journées et parfois nuits entières à sa tâche, cette image est loin d'être réelle (au moins pour certains points...). La thèse est loin d'être un travail solitaire. Ces travaux n'auraient pas été ce qu'ils sont sans un certain nombre de personnes qui ont toujours été là et d'autres que j'ai pu rencontrer sur cette longue route ; autant parce qu'ils ont participé à m'éveiller scientifiquement et personnellement que parce qu'ils m'ont parfois permis de dévier du chemin pour me forcer à regarder ailleurs et reprendre la route, plus serein.

Je souhaite adresser les premiers mots de ces remerciements à la première personne que j'ai croisé sur cette route, à savoir Christine Blanc qui m'a permis de mener à bien ce travail de thèse tout en me faisant suffisamment confiance pour me permettre de le faire à ma manière. Comme tu me l'as répété de nombreuses fois, j'ai également pris du plaisir à travailler avec toi parce que tu m'as envisagé plus comme un collaborateur que comme un étudiant et pour cela je te remercie. Ton investissement est contagieux et tu m'auras permis de grandir à de nombreux points de vue.

En second lieu, j'adresse un grand merci à l'attention de Grégory Odemer qui a co-dirigé ces travaux et qui a su créer une atmosphère de travail agréable, merci pour ta sympathie et ton humour. Merci également de m'avoir appris à dédramatiser et d'avoir souvent été une bouffée d'air frais quand ça devenait difficile (souvent à cause d'un certain doseur à hydrogène...que je ne remercierai définitivement pas ici).

Bien qu'il n'ait pas directement participé à ces travaux, je tiens à adresser mes profonds remerciements à Eric Andrieu qui incarne pour moi l'image pure de la recherche. J'apprécie particulièrement le temps que tu as pris pour que nous puissions partager, le temps que tu as pris pour m'expliquer tout...et parfois son contraire, pour me faire me rendre compte que c'est cela la recherche. Mais j'apprécie encore plus le temps que tu as pris pour simplement venir t'asseoir et discuter de la vie, j'ai rencontré quelqu'un de passionné autant par la science, que par l'art, la cuisine, le sport... et ça a été un vrai plaisir.

Ces travaux ont certes principalement été réalisés au CIRIMAT de Toulouse, mais ils ont d'abord été initiés et financés par l'entreprise Constellium Technology Center. Je me souviens m'être autorisé à faire une thèse uniquement si le sujet me paraissait fait pour moi et je n'ai pas été déçu. Je tiens à remercier Lionel Peguet qui a été mon encadrant industriel pendant ces trois années. Merci pour ton enthousiasme et surtout pour m'avoir toujours soutenu, encouragé et permis de mener ce projet sans m'imposer de direction à prendre. Merci également de m'avoir toujours valorisé au sein de l'entreprise. Je tiens à remercier également Diana Koschel qui a rejoint le projet en cours de route pour suivre le projet et plus largement toute l'équipe pour leurs conseils et leur accueil lors de mes quelques visites.

Je souhaite ensuite adresser quelques lignes aux membres du jury d'une part parce qu'ils ont accepté de relire ce travail et d'autre part pour m'avoir permis de prendre du plaisir à discuter lors de la soutenance. Je remercie donc les rapporteurs, Xavier Feugas, Professeur de l'Université de La Rochelle et Gilbert Henaff, Professeur de l'ISAE-ENSMA ainsi que les examinateurs, Cédric Bosch, Chargé de Recherche à l'école des Mines de Saint-Etienne, Alexis Deschamps, Professeur de l'INP de Grenoble et Joël Douin, Directeur de Recherche au CEMES.

Comme je ne saurais assez le répéter, ce travail ne serait pas non plus ce qu'il est sans ces personnes qui ont directement apporté leur contribution. Ronan, peut-être l'une des personnes les plus recherchées du labo, notre sauveur à tous...Merci pour ton aide quotidienne sans laquelle rien ne serait possible. Alexandre pour sa sympathie et son organisation. Merci d'avoir pris autant soin de nous que des polisseuses et tronçonneuses...qui te l'ont parfois mal rendu ! Claudie pour ta pédagogie et ta bonne humeur lors des découpes au FIB. Marie-Christine pour les analyses MET et Alessandro qui a pris la relève et apporte encore plus de soleil au CIRIMAT. Cédric pour ton aide avec l'AFM auquel il arrive (← euphémisme) d'être capricieux...Yannick et Djar pour votre aide au MEB. Benoit pour ta pédagogie, ton humour et pour ton soutien sur les mesures DRX. Je tiens également à remercier Romain Bergeron de Constellium Technologie Center pour m'avoir aidé à distance sur les essais de corrosion.

Merci également aux deux groupes de projets étudiants 2A que j'ai eu la chance d'encadrer : Nizar, Céline, Laetitia et Louise ainsi que Tanguy, Aline et Colette. Deux groupes très différents mais qui d'une part ont permis de faire avancer cette thèse et d'autre part m'ont permis de prendre du plaisir à encadrer et à enseigner. Je vous remercie pour votre curiosité et je vous souhaite vraiment le meilleur pour la suite.

J'adresse également un remerciement spécial à celles qui font que la vie au labo est plus simple, à celles à qui on demande souvent (toujours) de tout faire en urgence, celles qui sont nos mamans de substitution : Katia et Caro.

J'ai eu la chance d'intégrer l'équipe MEMO (Mécanique, Microstructure, Oxydation et Corrosion), de côtoyer les autres équipes du CIRIMAT et d'avoir pour collègue nombre de mes anciens professeurs du temps de l'ENSIACET. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec vous de près ou de loin, de discuter avec vous et de continuer à apprendre à votre contact dans tous les domaines. Merci à vous, Lydia, Juliette, Olivier, Nicolas, Bernard, Dominique, Jacques, Daniel, Aurélie, Olivier, Ghislaine et ceux que j'oublie sûrement.

Mais le laboratoire c'est aussi et surtout une grande famille de doctorants, de stagiaires, d'élèves de projets parfois, qui passent leurs journées et parfois leurs soirées ensemble...et pour tout ce que l'on a pu vivre ensemble, j'aimerais vous adresser aujourd'hui un grand merci.

En premier lieu, il y a bien sûr eu ceux qui ont été mes précepteurs de la corrosion : Clément et Mathilde, vous m'avez beaucoup forgé à travers nos discussions tardives, vous avez été mes deux grands exemples par vos connaissances, vos façons d'aborder la thèse, vos caractères...et je suis aujourd'hui convaincu que cela a été une bonne chose. J'ai également pensé pour Pauline parce que j'ai toujours en mémoire tes conseils avisés et Jon parce que tu auras été un sacré soutien, un ami et tu avais raison...la thèse est bien un marathon, il faut savoir prendre le temps. Plus largement, je remercie les anciens, Maxime, Pierre G, Franck, Manu, Maëla, Aurélien F, Jean pour avoir été un terreau agréable sur lequel pousser.

Ensuite, je tiens à remercier la « team » corrosion toutes générations confondues : Rosanne, dernière de l'ancienne génération, Marie-Laetitia avec qui on a été pour le coup vraiment co-doctorants ; Manon qui aura été d'une grande aide (que ce soit au labo pour mettre un terme aux complots du SKPFM et du doseur ou pour trouver à manger au Yellowstone ou à Paris) et que je remercie de m'avoir supporté dans tous nos déplacements ; Romain qui aura autant subi le haut que le bas des vagues, je reste admiratif de tes compétences et je te remercie vraiment pour tout, c'est agréable d'avoir plus qu'un collègue ; et également Xavier le semi-nouveau. Enfin il y a bien sûr la nouvelle génération, Clément, Adrien, Nizar, de la bonne graine que j'aurai bien aimé voir grandir : je vous souhaite de prendre un maximum de plaisir.

Merci plus généralement à tous mes co-doctorants sans lesquels ces trois années auraient été bien tristes, et plus particulièrement à :

- Mes anciens collègues de bureau, Aurélien P. pour les discussions scientifiques, l'interdiffusion Ni-Al et non je n'ai pas besoin de tes doigts...PP pour les bons plans

Légo et les jeux de mots, Bruno pour ton calme (une vertu !) et ton soutien et Panpan, le meilleur pâtissier.

- Mes nouveaux collègues, bien sûr : Nathan et Rémi les deux compères, pour tous les restaurants, les sushis, les grand buffets...et les sushis ! Mais aussi pour la bonne humeur, l'accent de Lézignan, le geekage, et même les discussions parfois métaphysiques...Tout ce qu'on peut attendre de bons copains ! Et Caroline bien sûr pour ce merveilleux accent et cet optimisme.
- Héloïse et Coralie, Coco et Lolo, merci d'avoir entretenu le coin « Disney » du labo, ça aura été un vrai plaisir de vous côtoyer tous les jours.
- André, pour mes céréales, Mathieu, pour les discussions passionnantes que ce soit autour des atomes ou de Pug et ses copains, on a encore plein de théories à discuter... Ugras, une vraie belle rencontre, j'ai presque apprécié notre petite sortie forge...et Michau, le mec 0 défaut, un vrai exemple.
- Alexandra, pour tes quelques cours de danse, d'œnologie et de self-défense (dans le désordre) ; et Elodie, la plus belle, en bucheronne ou en bordeaux, ça aura été un plaisir d'accueillir les nouveaux en ta compagnie, j'espère qu'il nous reste encore quelques danses à partager. Un jour, promis je vaincrai mon vertige ! j'en profite pour faire un merci spécial à Maëlen pour ses encouragements et sa patience face à mon immobilité sur le mur d'escalade...
- Camille, le nouveau garant du bureau-bouffe, merci pour tes conseils (critiques ?) au quotidien, vous me manquerez quand même toi et tes dents...
- Fouzi, le sarrazin, pour les moments détentes, pour tes valeurs, et parce que j'apprécie sincèrement ta compagnie.
- La nouvelle génération, Tom (il paraît que se doucher à l'eau froide c'est bon pour la peau...), Anass, Antoine...le CIRIMAT a de beaux jours devant lui.

Enfin, je souhaiterais dédier mes derniers remerciements à un certains nombres de personnes auxquels j'ai fini par vouer un attachement plus que particulier et qui m'ont élevé, m'ont sorti la tête de l'eau et ont parfois été des exemples pour moi.

Tout d'abord, je tiens à remercier deux stagiaires, Cécile et Florian, qui sont arrivés en cours de route et pour seulement quelques mois, mais qui sont surtout arrivés exactement au moment où j'en avais besoin. Merci particulièrement à toi Flo de m'avoir permis de lâcher prise, d'avoir réveillé mes passions et surtout de ne pas avoir été « que » de passage.

Ensuite, il y a mes « copainings » d'ACD7, même après 6 ans, c'est un vrai plaisir de pouvoir continuer à se voir et de passer ces moments ensemble, que ce soit autour d'un feu avec de bonnes châtaignes du Lot (ou pas d'ailleurs...) ou n'importe où dans le monde. Vous êtes ma famille de l'A7.

Parmi ceux-là, il y en a deux en particulier auxquels je souhaite adresser des remerciements plus soutenus. Tout d'abord, Thibault, parce qu'on s'est rencontré le premier jour à l'A7, que tu as toujours été là quand il le fallait et que tu es toujours là. Merci pour ta bonne humeur et ce bon goût que tu as d'être toujours heureux. Et ensuite Charlotte, parce que comme moi tu as été embarquée dans cette aventure, dans le même bateau et on a navigué ensemble jusqu'à la fin. Tu as été un vrai soutien et la meilleure des « compères ». Merci également à ta famille pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. J'ai également envie d'adresser des remerciements particuliers à Jacques B. qui a également commencé cette histoire avec nous et qui a été suffisamment présent dans toutes les situations. Ça fait plaisir de te retrouver maintenant.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement ceux sans qui rien n'aurait été possible sans leur soutien : ma famille. Mon père, ma mère, qui plus que tous a subi mes états d'âmes tout en m'encourageant peu importe la voie que j'aurais décidé de prendre, ma sœur, Séverine, la femme qui me fait le plus rire au monde, mon grand frère, Julien, qui a été le meilleur des exemples a

beaucoup de points de vue, mon petit frère, Lucas, qui me manque depuis le jour où je suis parti, ma belle-sœur Caro, mon beau-frère Julien, Mélyne, Amaury, Louise (les plus beaux enfants de la terre...), mes cousins, cousines (mention spéciale à Dominique, Lucile et Chloé)... Merci pour tout le soutien que vous m'avez apporté pendant ces trois années et au-delà de ça depuis que j'ai quitté la maison il y a 9 ans. Cela paraissait fou sur le moment mais finalement, j'espère que vous êtes convaincu que cela en valait le coût. J'ai pour unique regret de ne pas avoir pu passer plus de temps auprès de vous, mais sachez que je vous aime et que tout cela est le résultat de ce que vous m'avez donné.

Je terminerai sur un hommage à **Carrie Fisher**, qui résume finalement très bien ces 3 années :

« Vous ne pouvez jamais dire : Ouf, j'ai finalement réussi, je peux aussi bien faire la sieste »

« Restez effrayé, mais agissez quand même. Ce qui est important, c'est l'action. Vous n'avez pas à attendre afin de pouvoir avoir confiance en vous. Soyez en confiance et le reste suivra. »

Que la force soit avec elle...

Table des matières

Introduction	1
Partie I. Etat de l'art : Sensibilité à la corrosion sous contrainte et à la fragilisation par l'hydrogène en relation avec la microstructure des alliages d'aluminium 7000	5
Table des matières – Partie I	7
Chapitre I-1. Microstructure et propriétés mécaniques	9
I.1.1. Introduction – Généralités sur les alliages d'aluminium	9
I.1.2. Influence des traitements de mise en forme sur la microstructure des alliages d'aluminium de la série 7000 (Al-Zn-Mg).....	11
I.1.2.1. Traitements thermomécaniques classiques	11
I.1.2.2. Phases indépendantes du traitement de durcissement structural.....	12
I.1.2.3. Influence du traitement de durcissement sur la précipitation	14
I.1.3. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques.....	18
I.1.3.1. Durcissement par précipitation	18
I.1.3.2. Modes de rupture à l'air à température ambiante sous sollicitation monotone uniaxiale.....	20
I.1.4. Conclusion du chapitre	23
Chapitre I-2. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte	25
I.2.1. Introduction à la corrosion de l'aluminium	25
I.2.2. Comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 7000.....	27
I.2.2.1. Comportement électrochimique.....	27
I.2.2.2. Sensibilité à la corrosion localisée des alliages 7000.....	28
I.2.3. Le cas particulier de la corrosion sous contrainte (CSC) des alliages d'aluminium Al-Zn-Mg-(Cu) : une synergie matériau-contrainte mécanique-environnement	35
I.2.3.1. Définition générale	35
I.2.3.2. Le cas particulier des alliages d'aluminium 7000.....	36
I.2.4. Conclusion du chapitre	40
Chapitre I-3. Fragilisation par l'hydrogène : mécanismes élémentaires	43
I.3.1. Mécanismes élémentaires	43

I.3.1.1.	Adsorption et absorption de l'hydrogène	43
I.3.1.2.	Absorption en environnement gazeux.....	45
I.3.1.3.	Diffusion de l'hydrogène réticulaire et notion de piégeage.....	46
I.3.2.	Interactions hydrogène – microstructure.....	49
I.3.2.1.	Influence de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage	49
I.3.2.2.	Retour sur la CSC – mécanismes de FPH	51
I.3.3.	Conclusion du chapitre	59
Conclusion de la partie I.....		61
Partie II. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte		63
Tables des matières – Partie II.....		65
Chapitre II-1. Méthode expérimentale.....		67
II.1.1.	Préparation des échantillons	67
II.1.2.	Caractérisation de la microstructure.....	68
II.1.2.1.	Microscopie optique (MO).....	68
II.1.2.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
II.1.2.3.	Microscopie électronique en transmission (MET)	70
II.1.3.	Caractérisation des propriétés mécaniques	71
II.1.3.1.	Essais de traction à vitesse de déformation imposée.....	71
II.1.3.2.	Essais de microdureté	72
II.1.4.	Caractérisation du comportement en corrosion et en corrosion sous contraintes	73
II.1.4.1.	Montage expérimental et mesures.....	73
II.1.4.2.	Caractérisation des défauts de corrosion.....	75
II.1.4.3.	Caractérisation du comportement en corrosion sous contrainte	75
II.1.5.	Méthode de détection de l'hydrogène	78
Chapitre II-2. Microstructure et propriétés mécaniques.....		83
II.2.1.	Composition et état métallurgique	83
II.2.2.	Caractérisation de la microstructure.....	84
II.2.2.1.	Caractérisation de la morphologie des grains.....	84
II.2.2.2.	Caractérisation de la précipitation grossière et des dispersoïdes	86

II.2.2.3.	Effet du traitement de revenu sur la précipitation fine.....	90
II.2.3.	Propriétés mécaniques	92
II.2.3.1.	Dispersion des résultats et direction de sollicitation.....	92
II.2.3.2.	Influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques	93
II.2.4.	Conclusion du chapitre	99
Chapitre II-3. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte		101
II.3.1.	Comportement en corrosion	101
II.3.1.1.	Etude préliminaire : dispersion des résultats et influence des conditions d'exposition.....	101
II.3.1.2.	Influence du traitement thermique sur le comportement en corrosion	103
II.3.1.3.	Discussion : mécanisme de corrosion par piqûre	110
II.3.1.4.	Sensibilité à d'autres formes de corrosion.....	116
II.3.1.5.	Conclusions sur le comportement en corrosion.....	118
II.3.2.	Comportement en corrosion sous contrainte	121
II.3.2.1.	Comportement de l'alliage 7046 soumis à une sollicitation mécanique monotone en traction uniaxiale à l'air	121
II.3.2.2.	Influence de l'application d'une contrainte sur le comportement en corrosion.....	123
II.3.2.3.	Durabilité de l'alliage après exposition en milieu corrosif sous contrainte..	126
II.3.3.	Conclusion du chapitre	139
Conclusion de la partie II.....		141
Partie III. Diffusion et piégeage de l'hydrogène : interactions hydrogène – microstructure – environnement.....		143
Table des matières – Partie III		145
Chapitre III-1. Méthode expérimentale		147
III.1.1.	Méthode de chargement en hydrogène	147
III.1.2.	Méthode de détection locale de l'hydrogène	148
III.1.2.1.	Mode KFM.....	149
III.1.2.2.	Préparation des échantillons et traitement des données	150
III.1.3.	Caractérisation des interactions hydrogène – éléments microstructuraux	152

III.1.3.1.	Traitements thermiques.....	152
III.1.3.2.	Interactions hydrogène – dislocations	152
Chapitre III-2. Elaboration de microstructures pertinentes		157
III.2.1.	Etude des interactions hydrogène – précipités durcissants	157
III.2.1.1.	Influence du traitement thermique sur la microstructure.....	157
III.2.1.2.	Retour sur les propriétés mécaniques.....	159
III.2.1.3.	Retour sur le comportement en corrosion	162
III.2.2.	Etude des interactions hydrogène – dislocations.....	164
III.2.2.1.	Influence du pré-écrouissage sur les propriétés mécaniques – choix du taux d’écrouissage.....	164
III.2.2.2.	Influence du pré-écrouissage sur la microstructure	166
III.2.2.3.	Influence du pré-écrouissage sur le comportement en corrosion.....	167
III.2.3.	Etude de la diffusion le long des joints de grains.....	169
III.2.4.	Conclusion du chapitre	173
Chapitre III-3. Mécanismes élémentaires		175
III.3.1.	Optimisation des conditions de chargement cathodique et de détection de l’hydrogène	175
III.3.1.1.	Chargement en hydrogène en milieu H ₂ SO ₄	175
III.3.1.2.	Développement d’une méthode de détection de l’hydrogène : le SKPFM	177
III.3.2.	Interactions Hydrogène – précipités fins.....	185
III.3.2.1.	Influence de l’état de précipitation sur la diffusion de l’hydrogène.....	186
III.3.2.2.	Influence de l’hydrogène sur l’abatement des propriétés mécaniques	188
III.3.2.3.	Conclusions intermédiaires	193
III.3.3.	Interactions hydrogène – dislocations	194
III.3.3.1.	Influence de la vitesse de déformation sur la pénétration de l’hydrogène ...	194
III.3.3.2.	Influence de l’écrouissage sur la diffusion de l’hydrogène	207
III.3.4.	Retour sur la sensibilité à la CSC de l’alliage 7046.....	213
III.3.5.	Conclusion du chapitre	216
Conclusion de la partie III		219

Conclusion générale & Perspectives	221
Références bibliographiques.....	227
Annexe A : Analyses à la microsonde.....	239
Annexe B : Analyse de la profondeur de pénétration en hydrogène au SIMS	240
Annexe C : Développement d'une technique de chargement en hydrogène	241
Annexe D : Influence de l'état de contrainte sur la profondeur de pénétration de l'hydrogène	243
Liste des figures.....	245
Liste des tableaux	256

Introduction

Ces dernières décennies, les technologies évoluent de plus en plus rapidement et le secteur des transports n'échappe pas à cette règle. Les matériaux sont conçus pour permettre aux véhicules de se déplacer sur de longues distances, à grande vitesse, tout en consommant un minimum d'énergie et en garantissant la sécurité des usagers. A l'instar de ces aspects techniques et économiques, les enjeux environnementaux prennent de l'ampleur. Dans le domaine de l'automobile, l'augmentation du nombre de véhicules en circulation à travers le monde a conduit à des conséquences environnementales sévères qui sont actuellement au cœur des problématiques industrielles, au même titre que l'innovation et la compétitivité. Concrètement, des accords globaux de réduction des émissions de CO₂ générées par les voitures ont été mis en place et plus particulièrement en Europe où les exigences sont les plus contraignantes puisque la limite qui était de 142 gCO₂/km en 2010 sera repoussée à 95 gCO₂/km d'ici 2020, soit une réduction de 3,9% des émissions de gaz carbonique par an [1].

Plusieurs leviers d'action sont possibles pour répondre à ces exigences :

- La réduction directe de la masse des véhicules consiste à remplacer les matériaux lourds par d'autres plus légers.
 - La réduction indirecte passe par le dimensionnement de certains éléments comme les freins ou le moteur.
 - L'optimisation des systèmes de transmission (rapport d'engrenage, électronique du moteur...) constituera une source secondaire d'économie d'énergie.
- } Source primaire d'économie d'énergie

La principale option consiste donc à alléger les véhicules en utilisant des matériaux plus légers mais sans pour autant que ce soit au détriment des propriétés mécaniques ou de la résistance à une exposition en environnement hostile. Cela impacte donc directement les politiques industrielles des fabricants de matières premières comme Constellium, leader sur le marché de l'aluminium.

Effectivement, parmi l'ensemble des choix possibles, les alliages d'aluminium émergent comme une solution idéale, et notamment les alliages des séries 2000 (Al-Cu), 5000 (Al-Mg), 6000 (Al-Mg-Si) et 7000 (Al-Zn-Mg-(Cu)) déjà largement utilisés dans l'industrie aéronautique pour leurs propriétés mécaniques élevées. Jusqu'à présent, le matériau de référence dans l'automobile était l'acier mais sa masse volumique proche de 7,8 g.cm⁻³ le rend aujourd'hui moins attractif que l'aluminium, plus de trois fois plus léger (2,7 g.cm⁻³ en moyenne). Actuellement, ce sont principalement les alliages des séries 6000 (Al-Mg-Si) et 5000 (Al-Mg) qui sont les plus utilisés dans le domaine de l'automobile. Ils présentent en effet le meilleur compromis entre propriétés

mécaniques, formabilité et résistance à la corrosion [2]. La polyvalence de ces alliages permet de les utiliser dans quasiment toute la structure des véhicules comme le montre la *Figure 1*.

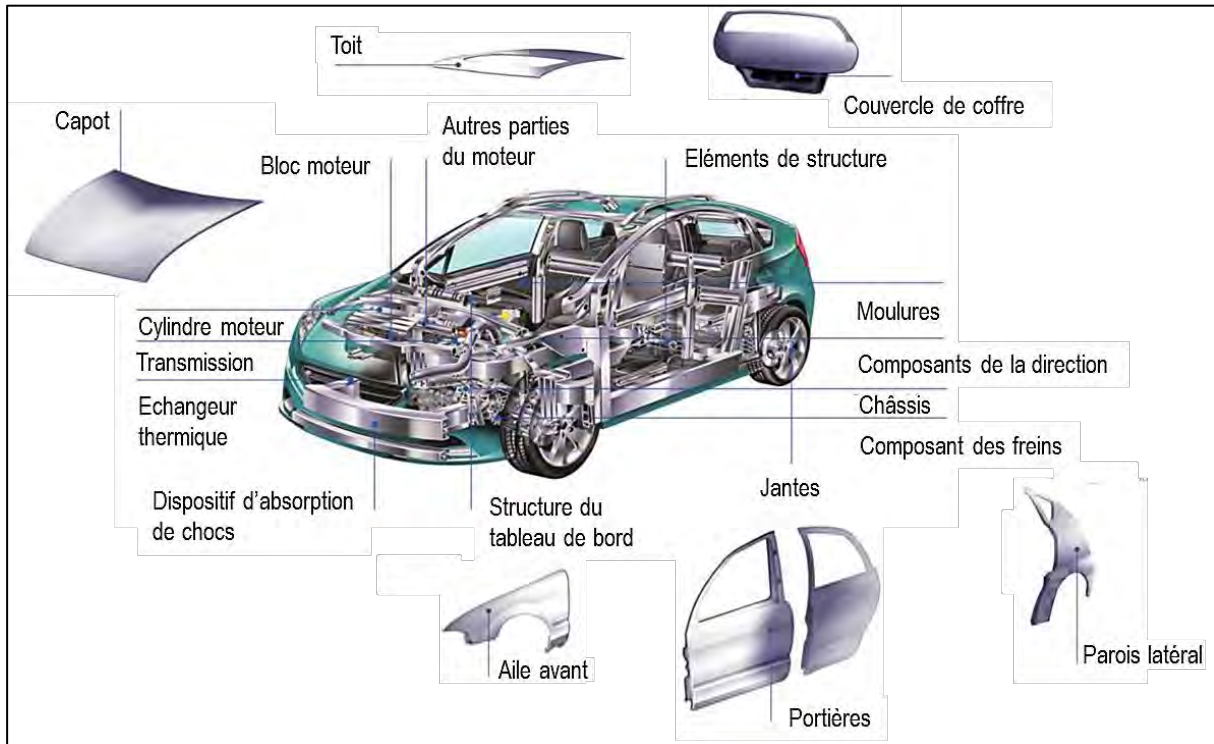


Figure 1 : Potentiel d'application des alliages d'aluminium dans l'automobile [1]

Cependant, le niveau maximum de limite d'élasticité que proposent ces nuances limite le gain de masse potentiel pour les composants de structure. Pour des raisons évidentes, l'un des critères de dimensionnement pour ces pièces est la résistance à l'enfoncement. Par comparaison avec une tôle en acier, l'épaisseur d'une tôle en aluminium peut être définie par [3] :

$$e_{Al} > e_{Acier} \sqrt{\frac{R_{p0,2 \text{ Acier}}}{R_{p0,2 \text{ Al}}}}$$

Par conséquent, le gain de masse permis par l'utilisation de l'aluminium est fortement dépendant de sa limite d'élasticité. Une opportunité qui permettrait de poursuivre le développement des alliages d'aluminium dans ces structures consisterait donc à utiliser des alliages de la série 7000 (Al-Zn-Mg). La *Figure 2* offre une comparaison des propriétés mécaniques de différentes nuances d'aluminium confortant ce choix.

Cependant, bien que ces nuances présentent des caractéristiques mécaniques élevées, leur utilisation à l'échelle industrielle se heurte à des difficultés en termes de formabilité, soudabilité et de résistance à la corrosion. Il est en effet reconnu que les alliages de la nuance 7000 peuvent présenter une sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) et à la fragilisation par l'hydrogène (FPH). Il est donc difficile, à l'heure actuelle, d'envisager leur utilisation pour fabriquer des pièces

de structure d'automobile qui sont soumises à des environnements dont les températures et les taux d'humidités sont variables et connus pour favoriser la pénétration d'hydrogène.

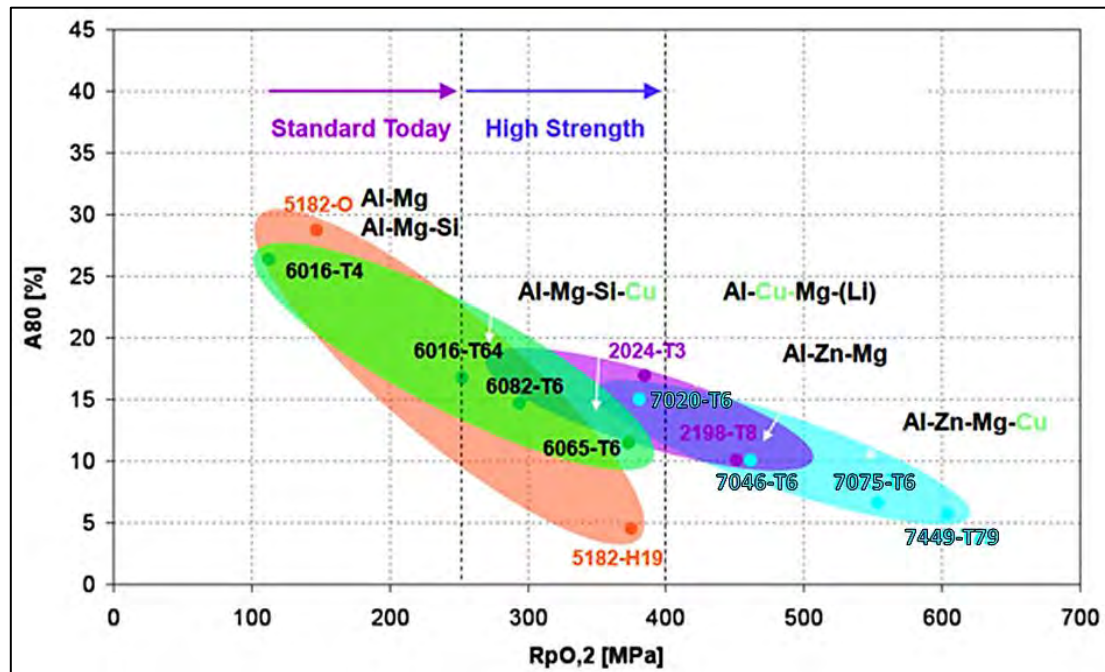


Figure 2 : Comparaison des propriétés de différents alliages produits par Constellium

Dans le cadre d'un projet plus global qui consiste à rendre effective l'utilisation de ces alliages, il s'agit ici de réaliser un travail amont de compréhension des mécanismes de CSC et de FPH dans les alliages de la série 7000 afin d'en optimiser la microstructure. Il est aujourd'hui largement reconnu que l'hydrogène est un paramètre de premier ordre intervenant lors des mécanismes de CSC en compétition avec la dissolution anodique issue du processus même de corrosion. Néanmoins, la prédominance de l'un ou l'autre des phénomènes est encore aujourd'hui mal connue et de nombreuses interrogations demeurent quant aux interactions entre l'hydrogène et les éléments microstructuraux. Parmi les défauts identifiés, on distingue les joints de grains, les dislocations, les lacunes ou encore même certains précipités.

Afin d'étudier la contribution de chacun de ces sites de piégeage sur la diffusion de l'hydrogène et sur la perte de propriétés mécaniques du matériau, l'alliage 7046 a été étudié après différents traitements thermomécaniques à l'origine de différentes microstructures. Cette nuance commerciale a été choisie comme référence en s'attachant à toujours conserver la même coulée afin d'éviter un éventuel effet, souvent non négligeable, de composition chimique [4]. Enfin, il s'agit d'une nuance contenant peu de cuivre, qui présente une plus grande sensibilité à la CSC mais également une meilleure résistance à la corrosion localisée qu'un alliage Al-Zn-Mg-Cu, ce qui permettra d'exacerber le rôle de l'hydrogène au détriment de la dissolution anodique.

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le CIRIMAT et la société Constellium Technology Center, représentée par Lionel Peguet. La thèse a été menée dans le cadre d'une convention CIFRE.

Ce manuscrit est divisé en trois parties :

- La première partie s'attache à établir un état de l'art qui détaille successivement la microstructure des alliages d'aluminium de la série 7000, leurs propriétés mécaniques, leur comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte. Une attention toute particulière est portée au rôle de l'hydrogène sur les mécanismes impliqués dans ces dernières formes d'endommagement. Par ailleurs, chaque fois que cela a été possible, l'accent a été mis sur le comportement de l'alliage d'aluminium 7046 en particulier.
- La deuxième partie est tout d'abord consacrée à la présentation de l'alliage 7046 et des conséquences de différents traitements thermomécaniques sur la microstructure de ce matériau, ses propriétés mécaniques et son comportement en corrosion. L'objectif est de définir et caractériser les différents paramètres microstructuraux étudiés qui jouent un rôle majeur pour ce qui concerne la sensibilité à la CSC/FPH de l'alliage. Ensuite, les résultats obtenus ont été exploités pour étudier le couplage état métallurgique / réactivité / sollicitation mécanique de façon à proposer un modèle descriptif des mécanismes de CSC affectant l'alliage d'aluminium 7046.
- Enfin, la dernière partie consiste à vérifier le modèle proposé et s'articule autour du rôle de l'hydrogène sur l'endommagement observé. L'objectif est de déterminer l'impact de différents éléments microstructuraux sur le piégeage et la diffusion de l'hydrogène. Dans l'optique de mieux maîtriser les conditions de pénétration de l'hydrogène, cette étude a en partie été réalisée sur des échantillons chargés cathodiquement en milieu sulfurique. Cette partie repose sur l'analyse d'essais mécaniques et l'utilisation de méthodes plus locales comme la microscopie à force atomique.

Les deux dernières parties débutent par un chapitre consacré à la description des méthodes expérimentales spécifiques. Le manuscrit se termine par une conclusion dans laquelle les principaux résultats sont rappelés et mis en relation afin de conclure quant au rôle de l'hydrogène, à l'importance de chaque paramètre métallurgique sur le contrôle de la FPH et de proposer des éléments de réponse pour permettre une optimisation métallurgique des alliages en vue de leur industrialisation future.

Partie I. Etat de l'art : Sensibilité à la corrosion sous
contrainte et à la fragilisation par l'hydrogène en
relation avec la microstructure des alliages
d'aluminium 7000

Table des matières – Partie I

Chapitre I-1. Microstructure et propriétés mécaniques.....	9
I.1.1. Introduction – Généralités sur les alliages d'aluminium.....	9
I.1.2. Influence des traitements de mise en forme sur la microstructure des alliages d'aluminium de la série 7000 (Al-Zn-Mg).....	11
I.1.2.1. Traitements thermomécaniques classiques.....	11
I.1.2.2. Phases indépendantes du traitement de durcissement structural.....	12
I.1.2.2.a. Précipités intermétalliques grossiers.....	12
I.1.2.2.b. Dispersoïdes.....	13
I.1.2.3. Influence du traitement de durcissement sur la précipitation.....	14
I.1.2.3.a. Les zones de Guinier-Preston.....	15
I.1.2.3.b. La phase durcissante η'	16
I.1.2.3.c. La phase d'équilibre η	16
I.1.3. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques.....	18
I.1.3.1. Durcissement par précipitation.....	18
I.1.3.2. Modes de rupture à l'air à température ambiante sous sollicitation monotone uniaxiale.....	20
I.1.4. Conclusion du chapitre.....	23
Chapitre I-2. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte.....	25
I.2.1. Introduction à la corrosion de l'aluminium.....	25
I.2.2. Comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 7000.....	27
I.2.2.1. Comportement électrochimique.....	27
I.2.2.2. Sensibilité à la corrosion localisée des alliages 7000.....	28
I.2.2.2.a. Corrosion par piqûre.....	30
I.2.2.2.b. Corrosion intergranulaire et corrosion exfoliante.....	34
I.2.3. Le cas particulier de la corrosion sous contrainte (CSC) des alliages d'aluminium Al-Zn-Mg-(Cu) : une synergie matériau-contrainte mécanique-environnement.....	35
I.2.3.1. Définition générale.....	35
I.2.3.2. Le cas particulier des alliages d'aluminium 7000.....	36

I.2.3.2.a.	Initiation.....	36
I.2.3.2.b.	Propagation.....	37
I.2.3.2.c.	Caractéristiques de la CSC des alliages Al-Zn-Mg.....	38
I.2.4.	Conclusion du chapitre	40
Chapitre I-3.	Fragilisation par l'hydrogène : mécanismes élémentaires.....	43
I.3.1.	Mécanismes élémentaires	43
I.3.1.1.	Adsorption et absorption de l'hydrogène	43
I.3.1.1.a.	Absorption en milieu aqueux.....	44
I.3.1.2.	Absorption en environnement gazeux.....	45
I.3.1.3.	Diffusion de l'hydrogène réticulaire et notion de piégeage.....	46
I.3.2.	Interactions hydrogène – microstructure.....	49
I.3.2.1.	Influence de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage	49
I.3.2.1.a.	Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques	49
I.3.2.1.b.	Influence de l'hydrogène sur le comportement en corrosion.....	50
I.3.2.2.	Retour sur la CSC – mécanismes de FPH	51
I.3.2.2.a.	Modèle de décohésion interne (HID : Hydrogen-Induced Decohesion)	52
I.3.2.2.b.	Modèle de Lynch (AIDE : Adsorption-Induced Dislocation Emission).....	52
I.3.2.2.c.	Modèle HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity).....	53
I.3.2.2.d.	Modèle de Magnin	55
I.3.2.2.e.	Synthèse.....	56
I.3.3.	Conclusion du chapitre	59

Chapitre I-1. Microstructure et propriétés mécaniques

I.1.1. Introduction – Généralités sur les alliages d'aluminium

L'aluminium, second métal le plus utilisé après le fer, est de plus en plus employé dans les secteurs de l'industrie automobile et aéronautique. Sa faible masse volumique, $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $7,8 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les aciers [2], alliée à de bonnes propriétés de conduction thermique et électrique, en fait ainsi un matériau de choix. Sous forme quasi-pure, c'est le cas des alliages de la série 1000 (>99%Al), l'aluminium présente toutefois des propriétés mécaniques peu intéressantes, jusqu'à quatre fois plus faibles que celles des aciers. C'est pourquoi il est généralement allié à d'autres éléments afin de le rendre plus compétitif mais également d'améliorer son aptitude à la mise en forme. Les différentes catégories d'alliages d'aluminium sont répertoriées suivant une série de quatre chiffres dont le premier se rapporte aux éléments majoritaires qui constituent ces matériaux [5].

Parmi les éléments constitutifs de ces alliages, on distingue tout d'abord les impuretés issues de la transformation de la bauxite comme le **fer** et le **silicium** (excepté pour les alliages des séries 4000 (Al-Si), 6000 (Al-Mg-Si) et 8000 (Al-Fe-Si) dans lesquels ces éléments sont introduits volontairement). Ces derniers forment des précipités grossiers qui jouent un rôle important dans cette étude puisque, comme cela sera rediscuté, ils constituent les principaux sites d'initiation de la corrosion localisée dans les alliages d'aluminium.

Ensuite, les alliages de la série 7000 (Al-Zn-Mg) comme ceux des séries 2000 (Al-Cu) et 6000 (Al-Mg-Si) sont des alliages à durcissement structural. C'est-à-dire que les éléments d'alliage majoritaires ajoutés, comme le **zinc**, le **magnésium** et parfois le **cuivre** pour la série 7000, favorisent la précipitation de phases qui améliorent significativement les propriétés mécaniques de l'alliage. En effet, l'aluminium présente une structure cubique à faces centrées (cfc) qui permet de nombreuses directions de glissement pour les dislocations, ce qui en fait un matériau très ductile. Les phases formées lors du durcissement, en limitant la mobilité des dislocations, entraînent une augmentation significative de la limite d'élasticité de ces alliages. Néanmoins, la présence de ces éléments affecte également le comportement électrochimique global de l'alliage et leur ségrégation au niveau des joints de grains a pour conséquence d'augmenter la sensibilité du matériau à la corrosion intergranulaire.

Enfin, d'autres éléments tels que le **chrome**, le **zirconium**, le **manganèse** ou encore le **titane** sont ajoutés à des teneurs inférieures à 1% massique afin d'améliorer certaines propriétés, notamment de mise en forme comme la trempabilité, la coulabilité ou bien permettre de mieux contrôler le phénomène de recristallisation. Il s'agit des éléments d'addition.

Dans le cas des alliages d'aluminium 7000 étudiés dans cette thèse, il convient de distinguer les alliages Al-Zn-Mg avec et sans Cu. Les seconds, plus utilisés dans le domaine de l'aéronautique pour leurs hautes caractéristiques mécaniques, présentent une moins bonne résistance à la corrosion que les premiers du fait de la présence de Cu dont le potentiel de corrosion très noble exacerbe les hétérogénéités locales de comportement. L'intérêt ici est d'étudier un alliage dont la sensibilité à la corrosion est suffisamment faible pour ne pas écranter le rôle de l'hydrogène pendant les processus de corrosion sous contrainte. On se focalisera donc sur l'alliage 7046 qui a été jusqu'à présent très peu étudié dans la littérature et dont les limites de composition chimique sont données dans le *Tableau I- 1*.

Pds%

Elément	Al	Zn	Mg	Fe	Cu	Si	Zr	Mn	Cr	Ti
7046 (Réf)	Bal.	6,6-7,6	1,0-1,6	<0,4	<0,5	<0,2	0,08-0,1	<0,4	<0,2	<0,06

Tableau I- 1 : Spécifications de composition de l'alliage 7046 selon « Aluminium Association » [6]

Seuls A. Cassell [6] et S. Pinlung [7] ont étudié l'alliage 7046 spécifiquement : ces travaux apportent donc une première source d'informations. Toutefois, il est également intéressant de considérer d'autres alliages Al-Zn-Mg faiblement alliés en Cu dont le rapport massique **Zn/Mg** et la teneur totale **Zn+Mg** sont proches de ceux du 7046. La *Figure I- 1* suggère que ces paramètres sont impliqués dans la tenue à la corrosion sous contrainte de ces alliages, en relation avec d'une part la présence de Cu qui anoblit certaines phases impliquées dans l'initiation et la propagation des défauts de corrosion, et d'autre part l'excès de Mg par rapport au Zn qui détermine la nature des phases durcissantes comme cela sera discuté ultérieurement [8-10].

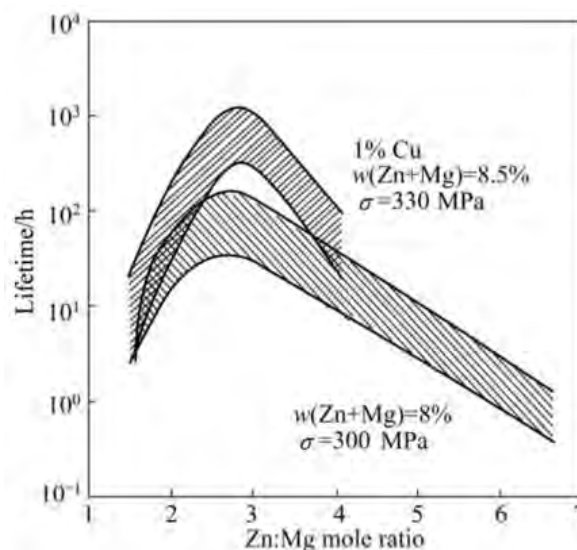


Figure I- 1 : Evolution de la durée de vie en corrosion sous contrainte des alliages Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu [10].

I.1.2. Influence des traitements de mise en forme sur la microstructure des alliages d'aluminium de la série 7000 (Al-Zn-Mg)

I.1.2.1. Traitements thermomécaniques classiques

Les alliages de la série 7000 corroyés subissent un certain nombre d'étapes de mise en forme illustrées sur la **Figure I- 2**. On distingue d'abord le traitement dit « primaire » qui débute par la coulée de l'alliage et se termine par plusieurs étapes de laminage permettant d'aboutir à une tôle dont l'épaisseur varie selon l'utilisation visée. Ensuite, le traitement de durcissement structural consiste en une série de traitements thermiques et/ou mécaniques qui modifient la microstructure en faisant précipiter le zinc et le magnésium (le cuivre également lorsqu'il y en a suffisamment), ce qui permet à l'alliage d'acquérir ses propriétés mécaniques finales [11]. Au cours de ces étapes, plusieurs paramètres microstructuraux sont impactés : la forme et la taille des grains, la nature des précipités, leur fraction volumique ainsi que la présence de contraintes internes plus ou moins élevées. L'influence des étapes primaires ne faisant pas l'objet de cette étude, on se limitera essentiellement aux traitements de durcissement structural dans ce chapitre.

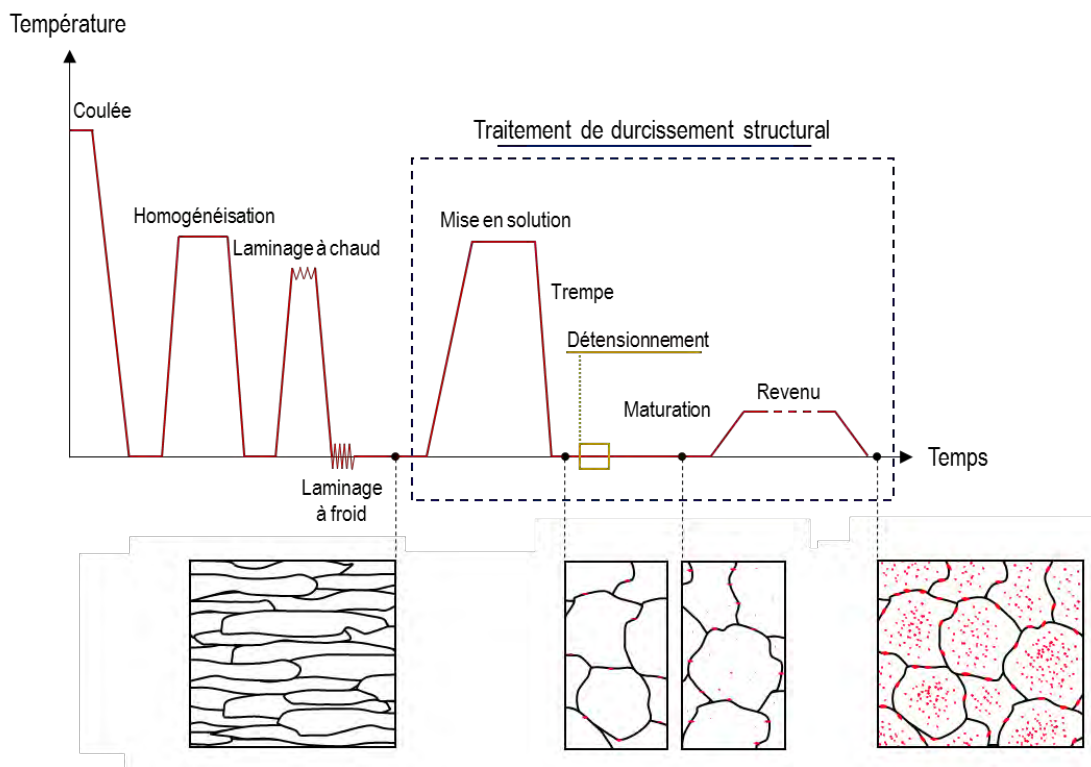


Figure I- 2 : Représentation schématique des traitements thermomécaniques spécifiques aux alliages d'aluminium à durcissement structural et de quelques microstructures intermédiaires.

Pour le cas particulier des alliages à durcissement structural, les traitements thermiques sont désignés par la lettre **T** suivie d'une séquence de 1 à 5 chiffres. Le premier caractérise le traitement thermique subi par l'alliage, c'est-à-dire les étapes de trempe, d'érouissage, de mise en solution, de revenu ou de maturation. Le **Tableau I- 2** résume les traitements les plus

communs. Les chiffres suivants indiquent les variantes de chaque état. Ainsi, ces chiffres peuvent signifier que des traitements ont été appliqués dans le but de diminuer les tensions internes comme c'est le cas pour le traitement T351 (détensionnement par traction après maturation). Dans le cas du traitement T7, le second chiffre indique le degré de sur-revenu qui va de 9 (faiblement sur-revenu) à 3 (sur-revenu maximum). L'état T6 correspond au maximum de dureté : c'est l'état dit « revenu au pic ».

Principaux états	Définition
T1	Trempe-maturation
T3	Mis en solution- trempé-écroui- maturé
T4	Mis en solution- trempé- maturé
T5	Trempé-revenu
T6	Mis en solution- trempé- revenu
T7	Mis en solution- trempé- sur-revenu
T8	Mis en solution- trempé- écroui- revenu
T9	Mis en solution- trempé- revenu- écroui
T10	Trempé- revenu- écroui

Tableau I- 2 : Nomenclature des traitements thermomécaniques appliqués sur les alliages d'aluminium

Dans les paragraphes suivants, il s'agit de mettre l'accent sur les paramètres microstructuraux impactés par ces traitements et susceptibles de jouer un rôle sur les propriétés mécaniques mais également sur la sensibilité à la corrosion et à la fragilisation par l'hydrogène des alliages d'aluminium de la série 7000.

I.1.2.2. Phases indépendantes du traitement de durcissement structural

I.1.2.2.a. Précipités intermétalliques grossiers

Les **phases intermétalliques grossières**, issues d'équilibre eutectique liquide-solide [12], apparaissent lors de la **coulée** (réalisée à une température proche de 700 °C) et sont insolubles lors des étapes qui suivent. Elles sont constituées d'impuretés comme le Fe et le Si, et parfois de cuivre lorsqu'il est présent en assez grande quantité. Elles ont généralement une taille maximale de 10 µm après les traitements de mise en forme et sont incohérentes avec la matrice : de ce fait l'interface entre ces particules et la matrice favorise la décohésion et donc la nucléation de cupules qui mènent à la rupture ductile. Leur effet est surtout néfaste lors d'une sollicitation en fatigue, d'autant que ces particules sont broyées et réparties dans la matrice lors des étapes de laminage. Ces particules peuvent présenter de très nombreuses stœchiométries dont une grande partie est décrite dans les travaux de F. Andreatta qui a recensé les précipités présents dans les alliages 7075 et 7475 [13]. Dans les alliages 7000 sans cuivre, on trouve principalement des

précipités de type **Al-Fe-Mn-Si**, **Al₃Fe**, **Al₃Ti** ou encore **Mg₂Si** lorsque la quantité de silicium est suffisante [14]. Du fait de leurs compositions qui diffèrent de celle de la matrice, ces particules présentent des caractéristiques électrochimiques différentes de celle-ci, ce qui favorise l'initiation de la corrosion par couplage galvanique, point qui sera évoqué plus en détail par la suite.

I.1.2.2.b. Dispersoïdes

Lors de la coulée, le refroidissement se fait plus rapidement en surface qu'au cœur de la tôle ce qui conduit à des hétérogénéités de solidification ; des dendrites de phase α riches en Al se forment suivant la direction du flux de température et les éléments d'alliage ségrégent dans les zones interdendritiques. Il en résulte un matériau qui présente des propriétés macroscopiques hétérogènes et qui ne peut pas être utilisé comme tel [15]. Le traitement d'**homogénéisation** (**Figure I-2**) qui suit permet de réduire les ségrégations microscopiques induites lors de la coulée. L'alliage est traité à une température comprise entre 450 et 530 °C suivant sa composition et la nature des phases souhaitée ce qui permet de redistribuer les éléments d'alliage. Au cours de cette étape, la présence d'éléments d'addition comme Cr, Mn et Zr favorise la formation de **dispersoïdes** qui auront par la suite un rôle d'antirecristallinants, ce qui permet d'aboutir à une structure d'alliage fibrée après le laminage [15,16]. Au-delà de cette propriété, la fraction volumique et la composition des dispersoïdes a également un impact sur la ténacité du matériau.

Dans le cas de l'alliage 7046, c'est la phase **Al₃Zr** qui nous intéresse particulièrement. Ces particules de forme sphérique ont une taille comprise entre 20 et 60 nm et elles sont très peu désorientées par rapport à la matrice ($\approx 1\%$) [17]. Dans leurs travaux, A. Deschamps *et al.* [18] ont mis en évidence des bandes de ségrégation en Al₃Zr se formant suivant la direction de laminage (**Figure I-3**). Leur précipitation, issue d'un équilibre péritectique, favorise leur présence au cœur des dendrites. Ces ségrégations sont ensuite conservées au cours des traitements qui suivent, notamment du fait de la faible diffusivité de Zr dans l'aluminium ; les bandes se forment au cours des traitements de laminage qui suivent, les précipités Al₃Zr étant insolubles lors des traitements qui font suite à l'homogénéisation.

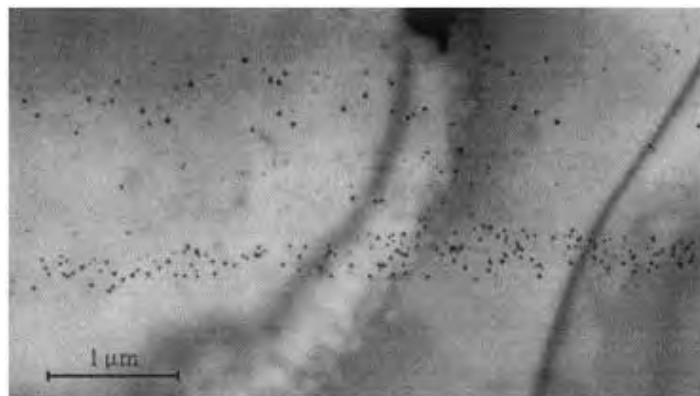


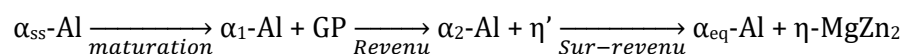
Figure I-3 : Distribution spatiale des dispersoïdes Al₃Zr après mise en solution et trempe à l'eau [18].

I.1.2.3. Influence du traitement de durcissement sur la précipitation

Après l'homogénéisation, des étapes de **laminage à chaud** puis à **froid** se succèdent afin de répondre à deux objectifs : réduire l'épaisseur de la tôle pour la rendre industrialisable et écrouir le matériau (*Figure I- 2*). L'énergie totale des dislocations générées lors de cette étape constituera par la suite l'énergie motrice nécessaire à la recristallisation lors de la **mise en solution** [19], première étape du traitement de durcissement structural qui permet au matériau d'acquérir une microstructure équiaxe. Comme son nom l'indique, cette étape consiste à remettre en solution un maximum d'éléments d'alliage (qui auraient pu précipiter lors des étapes précédentes) à une température comprise entre 450 et 475 °C selon l'alliage et les taux de corroyage induits pendant les étapes précédentes [20]. Elle est généralement suivie d'une trempe qui permet de maintenir, à température ambiante, une solution solide sursaturée en atomes de soluté et en lacunes. Ce système métastable évolue spontanément à température ambiante : c'est la maturation, pendant laquelle la solution solide se décompose pour former des amas d'atomes de solutés aux nœuds du réseau : les zones de **Guinier-Preston (zones GP)** (état T4).

L'alliage est ensuite généralement traité à des températures comprises entre 100 et 200°C pour des durées variables suivant la nature, la taille et la fraction volumique de précipités souhaitées (états T6 – T7x) [8,19,21]. Ces traitements de revenus et sur-revenus accentuent la décomposition de la solution solide en conduisant à la dissolution des zones GP et à la précipitation de particules intermétalliques fines [15]. L'évolution de la précipitation est généralement souhaitée pour améliorer les caractéristiques mécaniques de l'alliage mais également pour améliorer son comportement en corrosion dont il sera question par la suite.

Dans le cas des alliages 7000 faiblement alliés en cuivre, deux séquences de précipitation sont proposées et aboutissent aux précipités stables **η** et **T**. Néanmoins, dans le cadre de cette étude, la teneur en Mg de l'alliage (<2 pds%) et les températures de revenu considérées sont trop faibles pour que la phase T ne se forme [11,22]. C'est pourquoi seule la séquence de précipitation de **η** sera décrite par la suite. Cette dernière, bien que complexe, fait cas d'un grand nombre d'études et est généralement décrite comme suit [11,23–25]:



On distingue la solution solide α sursaturée (α_{ss}), la solution solide à l'équilibre (α_{eq}) et la solution solide dans un état intermédiaire (α_1 et α_2) selon son niveau de saturation en éléments d'alliage. Les particules qui se forment ont des dimensions qui varient entre 1 et 100 nm [26] et leurs caractéristiques chimiques et cristallographiques dépendent des paramètres du traitement thermique.

I.1.2.3.a. Les zones de Guinier-Preston

Les **zones GP** sont issues de la décomposition à basse température de la solution solide α_{ss} -Al sursaturée en Zn et Mg [27], leur formation dépendant principalement des concentrations en lacunes piégées pendant la trempe [15,18]. Ces zones constituées d'amas de solutés de taille nanométrique ont la même structure cristallographique que la matrice et sont donc cohérentes avec celle-ci, ce qui est confirmé par le fait qu'aucune interface de dislocations n'a pu être observée autour pour accommoder d'éventuelles contraintes locales [27–29]. Deux types de zones GP sont généralement décrites pour les alliages 7000 avec et sans Cu [30,31] :

- les **GPI** se forment à partir de clusters riches en atomes de solutés à une température comprise entre l'ambiante et 150 °C. Elles se trouvent sous la forme de couches alternées de Mg et Zn parallèles aux plans {100} [30].
- Les **GPII** apparaissent durant la trempe et évoluent au-dessus de 70 °C. Plus précisément, Berg *et al.* ont associé l'existence de ces zones à la formation de « vacancy-rich clusters », des amas de lacunes qui se forment pendant la trempe qui suit la mise en solution. Les GPII seraient des zones riches en Zn et en lacunes parallèles à l'axe {111}_{Al} [30]. Une micrographie de telles zones est fournie sur la *Figure I- 4*.

Dans le cadre de cette étude, il ne nous sera pas fondamental de distinguer les deux types de zones GP, d'autant que certains auteurs supposent que les zones GPI sont prédominantes après plusieurs jours de maturation [25]. On retiendra donc seulement que les zones GP sont cohérentes avec la matrice, caractérisées par un rayon variant entre 1 et 2 nm et qu'elles sont réparties dans l'alliage avec une fraction volumique proche du pourcent, soit 10^{17} à 10^{18} GP/cm³ pour un alliage dont la microstructure est stable [20,32]. Lors des traitements qui suivent, les zones GP sont également parfois considérées comme des nucléi de la phase η' , bien que ce point soit toujours controversé [30,33]. En fait, on distingue la précipitation homogène, notamment au niveau des zones GP ou au niveau des amas de lacunes, de la précipitation hétérogène associée à un processus de germination sur des sites que la précipitation ne modifie pas, comme les dislocations ou les dispersoïdes [34]. Dans le cadre de cette revue bibliographique, nous nous consacrerons uniquement à l'étude de la précipitation homogène et intergranulaire.

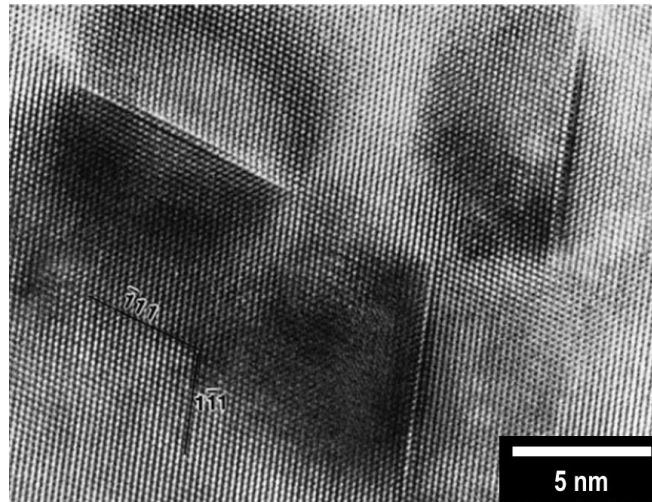


Figure I-4 : Image haute résolution au MET de zones GPII observées selon l'axe de zone [110] dans l'alliage 7108 [30].

I.1.2.3.b. La phase durcissante η'

La phase η' (Figure I- 5a) est la principale phase durcissante de l'alliage ; elle est métastable et se forme entre 120 et 180 °C [11]. La structure cristallographique et la composition précise de cette phase sont particulièrement difficiles à décrire précisément compte-tenu de l'évolution continue de cette phase au cours du traitement thermique [24,35,36], mais des observations couplant plusieurs techniques d'analyse lui confèrent une composition proche de 20% Al-55%Zn-25%Mg [35]. Cette phase peut par ailleurs être cohérente ou semi-cohérente avec la matrice selon la taille des particules [24,36,37]. De manière générale, elle est décrite comme ayant une structure hexagonale compacte avec pour paramètres de maille $a = 0,496$ nm et $c = 1,405$ nm et elle se présente sous forme de plaquettes d'une quinzaine d'Angström d'épaisseur selon les plans (111) de l'aluminium et de diamètre moyen observé entre 2 et 6 nm [32,35]. L'existence de cette phase serait, d'après Thompson *et al.* [29], favorisée par la présence de Cu qui améliore sa stabilité ; elle serait donc moins stable dans les alliages sans cuivre, ce qui favoriserait le passage à la forme stable η .

I.1.2.3.c. La phase d'équilibre η

Lors d'un revenu prolongé, la phase η' est progressivement remplacée par sa forme stable η (Figure I- 5b). La formation de cette dernière phase en suffisamment grande quantité s'accompagne généralement d'un adoucissement de l'alliage en relation avec le caractère généralement incohérent de la phase η , lorsque sa taille est suffisamment grande [38]. Ces précipités sont de composition MgZn_2 (dans un alliage ternaire Al-Zn-Mg) et leur structure est hexagonale avec pour paramètres de maille $a = 0,515 - 0,523$ nm et $c = 0,848 - 0,862$ nm [34]. Enfin, de nombreuses relations d'orientation de cette phase avec la matrice existent, dépendant principalement du site de germination des précipités. En tant que précipités intragranulaires, ils ont généralement une taille comprise entre 4 et 30 nm [35,39].

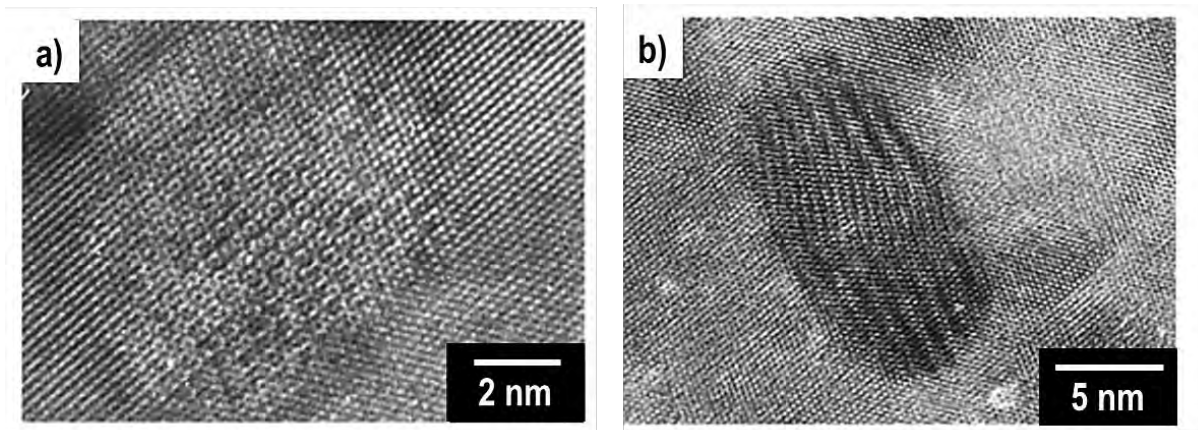


Figure I-5 : Image METHR selon l'axe de zone [100] d'un alliage Al-6.23Zn-2.8Mg-1.58Cu (traité 7h à 115°C puis 12h à 160°C) : à gauche, η' semi-cohérent ; à droite η non cohérent [40].

Cette phase peut également être observée au niveau des joints de grains à la suite de la trempe. En effet, la désorientation qui existe entre deux grains contribue à abaisser la barrière d'énergie de germination [26]. D'autre part, Deng *et al.* [41] ont montré que la formation de ces **précipités intergranulaires** au sein d'un alliage 7050 était due à des ségrégations en Zn, Mg et Cu au niveau des joints de grains juste après la coulée. Ces précipités peuvent avoir une taille allant de 7 à près de 100 nm selon la température et la durée du traitement appliquées [21].

Lorsque la durée du revenu est prolongée, les précipités η -MgZn₂ intergranulaires coalescent et une zone pauvre en éléments d'alliage appelée « **Precipitate Free Zone** » (**PFZ**) se forme autour des joints de grains [26]. Deux mécanismes, qui coexistent certainement, sont communément évoqués pour expliquer la formation de cette zone :

- La zone proche du joint de grains est appauvrie en lacunes du fait de leur diffusion vers le joint qui constitue un puits de lacunes. Or, comme cela a été discuté précédemment, les amas de lacunes participent à la formation des zones GP, et/ou de la phase η' .

- Du fait de la croissance des précipités intergranulaires, les atomes de soluté en solution solide de part et d'autre des joints sont alors drainés par ces derniers [11,23]. Ils ne sont donc plus disponibles pour permettre la formation des précipités.

Les micrographies sur la **Figure I-6** mettent en évidence les résultats précédemment évoqués sur un alliage 7085 [42]. On note, à l'état T6, la présence de précipités η' intragranulaires tandis qu'ils coalescent à l'état T74 pour faire apparaître une PFZ autour des joints dans lesquels les précipités ont également grossi.

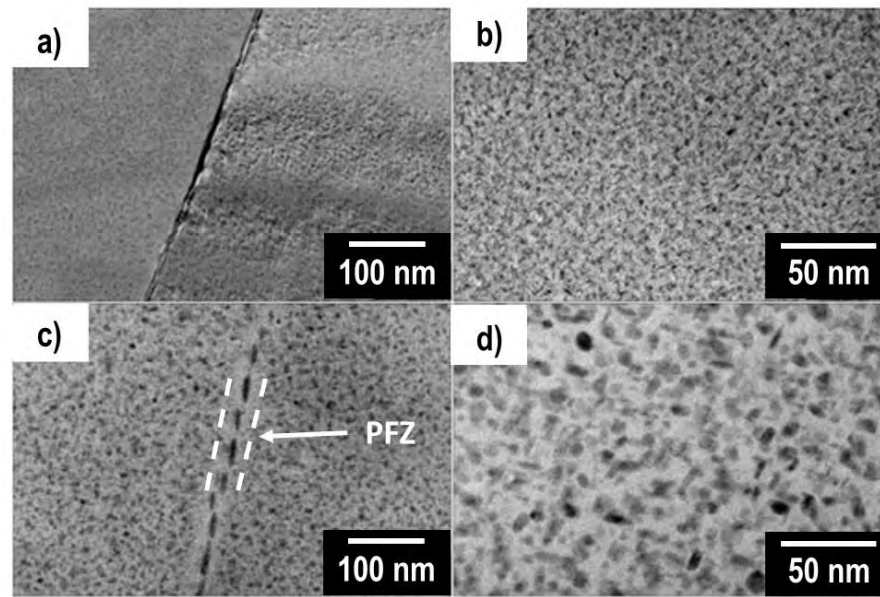


Figure I-6 : Micrographies MET de la microstructure au niveau d'un joint de grains dans l'alliage d'aluminium 7085 à l'état T6 (a et b) et à l'état T74 (c et d) [42].

I.1.3. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques

La revue bibliographique du paragraphe précédent a démontré que les alliages d'aluminium de la série 7000 pouvaient présenter, au gré de différents traitements thermomécaniques, des microstructures particulièrement riches et hétérogènes, et ce, à toutes les échelles. Dans les paragraphes qui suivent, il s'agit de discuter des mécanismes de durcissement et d'endommagement en lien avec la microstructure.

I.1.3.1. Durcissement par précipitation

Les alliages d'aluminium ont une structure cfc qui offre un grand nombre de systèmes de glissement et donc une grande ductilité. Néanmoins, la mise en mouvement des dislocations peut être rendue plus difficile par la présence de particules : c'est le principe du durcissement par précipitation. Dans les paragraphes précédents, il a été montré que les traitements de durcissement structural favorisent la formation de trois phases distinctes et chacune d'entre elles apporte une contribution différente au durcissement. La *Figure I- 7* met en évidence l'évolution et la stabilisation des propriétés mécaniques pendant les premières semaines de maturation [20]. Cette évolution est attribuée à la décomposition de la solution solide en zones GP dont il a été question dans le paragraphe I.1.2.3.a.

Par ailleurs, la comparaison des microstructures intragranulaires fines aux états T6 et T7 des alliages Al-Zn-Mg a mis en évidence la présence majoritaire de particules métastables η' à l'état T6, qui correspond au maximum de durcissement, tandis que ce sont les précipités η -MgZn₂ qui sont majoritairement observés à l'état T7, qui lui présente une dureté plus faible [35,42,43].

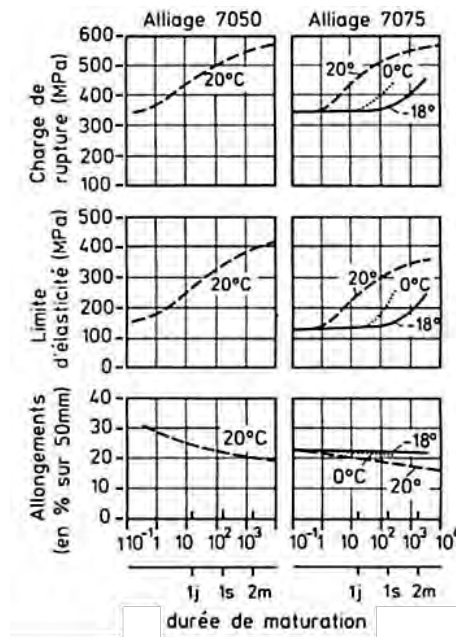


Figure I-7 : Evolution des propriétés mécaniques de différents alliages d'aluminium de la série 7000 en fonction de la durée de maturation [20].

L'évolution des propriétés mécaniques est en fait directement en lien avec l'évolution de la microstructure fine. Dans un matériau métallique, la **limite d'écoulement plastique** dépend de la facilité qu'ont les **dislocations** à se mouvoir dans l'alliage. Par conséquent, tout obstacle à leur mouvement entraîne un durcissement. Lorsqu'une dislocation rencontre un précipité, deux mécanismes sont généralement possibles selon la taille et la cohérence de ce dernier avec la matrice : le cisaillement et le contournement. La **Figure I- 8** décrit schématiquement ces deux comportements :

- Pendant les premières étapes du durcissement, les précipités sont suffisamment petits et cohérents avec la matrice pour être **cisailés par les dislocations**, ce qui contribue à l'augmentation des propriétés mécaniques avec l'augmentation du rayon des particules en $R^{\frac{1}{2}}$ (**Figure I- 8a**) [44].
- Au-delà d'un rayon critique de précipités, le mécanisme par **contournement d'Orowan** (**Figure I- 8b**) qui suit une loi en $\frac{1}{R}$ devient moins coûteux d'un point de vue énergétique ; il est donc favorisé, conduisant à une diminution du durcissement [44,45].

Ce changement de mécanisme s'explique par le fait que, lors du cisaillement, une nouvelle interface précipité / matrice est créée au passage de la dislocation. La création de cette interface nécessite un apport énergétique proportionnel au diamètre du précipité. Le pic de durcissement correspond à l'état dans lequel cisaillement et contournement entrent en compétition.

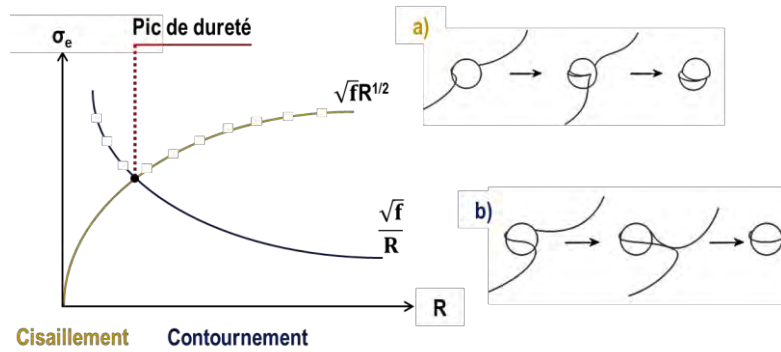


Figure I- 8 : Contribution des mécanismes de cisaillement et de contournement au durcissement du matériau avec a) le mécanisme de cisaillement et b) le mécanisme de contournement d’Orowan [34,45]. R représente le rayon moyen des précipités et f, leur fraction volumique.

La Figure I- 9a présente un comparatif des propriétés mécaniques d’un alliage 7017 après différents traitement thermomécaniques [46]. On observe tout d’abord une évolution logique de la limite d’élasticité, en lien direct avec l’évolution de la dureté entre les états T4, T6 et T7 et en relation avec les modes de franchissement des précipités par les dislocations décrits plus haut. Par ailleurs, on observe une diminution de l’allongement à rupture pour les états revenus, associée au fait que la localisation accrue de la plasticité au niveau des précipités durcissants induit une rupture plus rapide. Les données couplées de travaux existants sur l’alliage 7046 confirment ces résultats (Figure I- 9 b) [6,7].

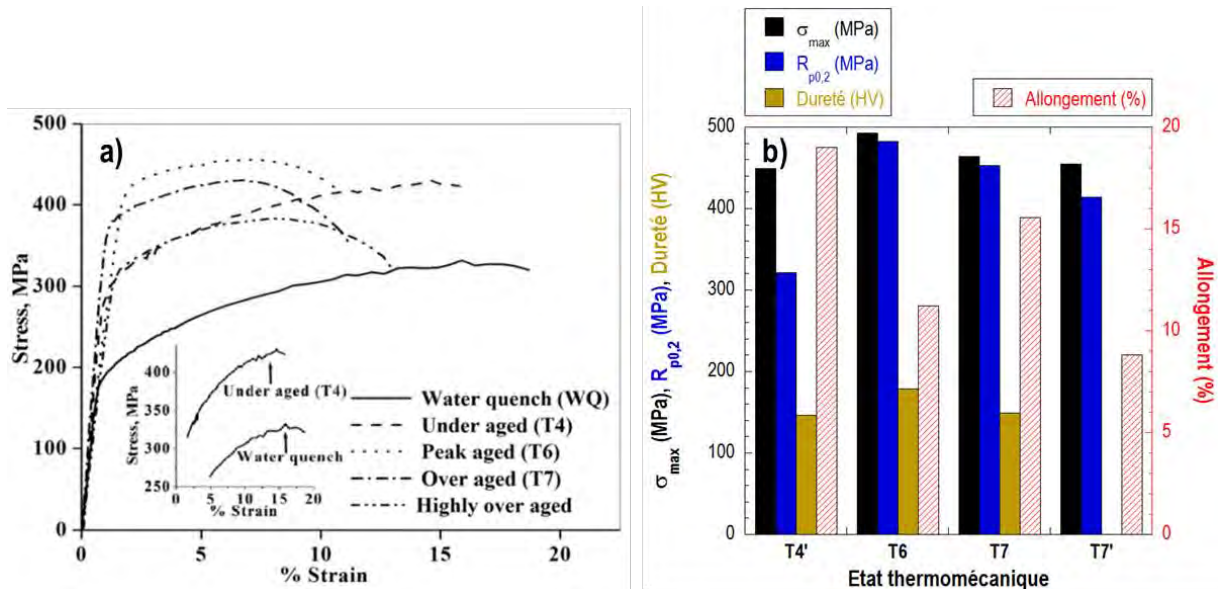


Figure I- 9 : a) Evolution des propriétés mécaniques d’un alliage 7017 (faiblement allié en cuivre, Cu %pds ≈ 0,12) en fonction de son état microstructural [46]. b) Evolution des propriétés mécaniques d’alliages 7046 étudiés dans la littérature en fonction du traitement thermomécanique appliqué (T4’ et T7’ [7] et T6 et T7 [6]).

I.1.3.2. Modes de rupture à l’air à température ambiante sous sollicitation monotone uniaxiale

La rupture des alliages d’aluminium après traction à l’air à température ambiante se caractérise généralement par un faciès **transgranulaire ductile à cupules** (Figure I- 10a). Ce type de rupture s’explique par la localisation de la déformation autour des phases plus dures que

la matrice, principalement les intermétalliques grossiers mais également des dispersoïdes / inclusions et des précipités durcissants si ceux-ci sont présents [47]. La *Figure I- 10b* met en évidence des particules intermétalliques grossières en fond de cupules [46] et les différentes tailles de cupules qui dépendent des précipités / inclusions à l'origine de leur formation. Les particules intermétalliques riches en Fe et en Si les plus grossières génèrent des incompatibilités de déformation avec la matrice ce qui conduit rapidement à leur **décohésion** voire à leur rupture [47].

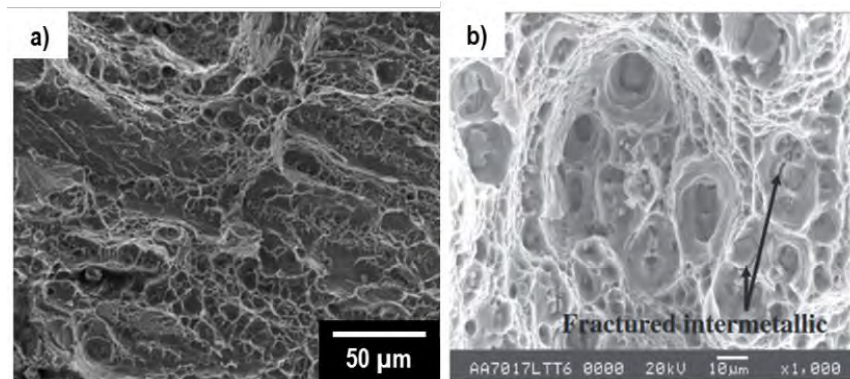


Figure I- 10 : Faciès de rupture transgranulaire ductile d'un alliage 7085-T6 [42] (a) et zoom sur les précipités intermétalliques en fond de cupules d'un alliage 7017-T6 [46] (b).

Néanmoins, ces alliages d'aluminium peuvent offrir une plus grande diversité de modes de rupture que celle attendue en lien avec les diverses microstructures dont il a été discuté. Sur les alliages de la série 7000, de nombreux cas de la littérature ont montré la possibilité d'observer une rupture qualifiée d'« **intergranulaire- ductile** » qui met en évidence les surfaces intergranulaires de l'alliage, elles-mêmes recouvertes de cupules de taille nanométrique (*Figure I- 11a* et *11b*) [23,42,47,48]. De prime abord, il apparait que le facteur microstructural prédominant pour expliquer la localisation de la rupture aux joints de grains soit la présence d'une PFZ couplée à l'existence d'une précipitation intergranulaire. L'absence de tout précipité dans la PFZ favoriserait en effet la localisation de la déformation plastique autour des joints de grains et plus particulièrement des précipités intergranulaires [47,48]. Cela a été confirmé par l'observation en microscopie électronique en transmission (MET) de fortes densités de dislocations autour des joints de grains après qu'un faible taux de déformation a été appliqué sur des alliages Al-Zn-Mg [49]. La *Figure I- 12* résume schématiquement le rôle de la PFZ :

- **Sans PFZ**, des incompatibilités de déformation et de contrainte existent au niveau des joints de grains en raison des précipités intergranulaires, beaucoup plus durs que la matrice, ce qui peut conduire à la formation de microcavités.
- **En présence d'une PFZ**, la principale différence réside dans le fait que la déformation plastique est beaucoup plus localisée, cette zone étant plus molle que la matrice durcie par

précipitation par ailleurs. La déformation autour des précipités intergranulaires par nucléation et coalescence de cavités est d'autant plus aisée.

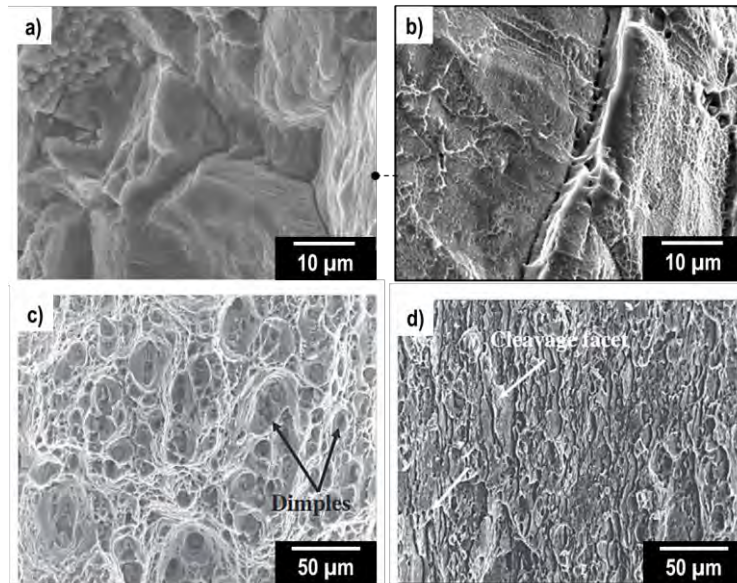


Figure I-11 : Comparaison des faciès de rupture de différents alliages 7000 : (a) et (b) faciès intergranulaire-ductile d'un alliage 7050-T6 [47], (c) faciès ductile à cupules d'un alliage 7017-T6 et (d) faciès transgranulaire fragile d'un alliage 7017-T4 [46].

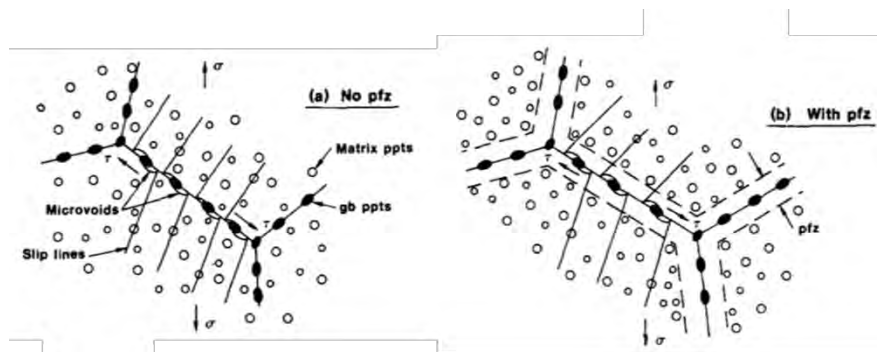


Figure I-12 : Représentation schématique des processus de déformation avec (a) et sans (b) PFZ [48].

Cette hypothèse implique donc que le mode de rupture intergranulaire-ductile ne peut être observé que pour les états revenus et sur-revenus (Figure I- 11a et 11b). Néanmoins, la comparaison des faciès de rupture d'un alliage 7017 aux états T6 (Figure I- 11c) et T4 (Figure I- 11d) suggère qu'il ne s'agit pas d'une règle générale : le comportement tout à fait inverse peut être observé. Le paramètre « PFZ » seul n'est donc pas suffisant pour interpréter les modes de rupture dans ces alliages et ce point est d'ailleurs sujet à controverse [47]. Pardoen *et al* ont notamment réalisé une étude par éléments finis de ces mécanismes de rupture et ont conclu à un effet positif de l'augmentation de la largeur de la PFZ sur la ductilité lorsque le mécanisme est transgranulaire et négatif lorsque le mécanisme est intergranulaire [50] sans toutefois parvenir à montrer un effet de la largeur de la PFZ sur la détermination du mode de rupture. Ces observations ont donc également amené à évoquer un rôle de la précipitation intergranulaire. Les précipités η qui se forment pourraient en effet atteindre une taille suffisante pour générer des états de contrainte

locaux suffisants pour favoriser la rupture intergranulaire. Néanmoins, actuellement aucune règle ne permet de prévoir précisément le mode de rupture dominant de ces alliages.

Enfin, un dernier mode de rupture par **cisaillement transgranulaire** peut être observé, notamment dans les zones de striction. Elles sont dues à une localisation des bandes de glissement à 45° de l'axe de sollicitation [47].

I.1.4. Conclusion du chapitre

En conclusion, devant la variété d'alliages d'aluminium qui existe, ceux de la série 7000 se distinguent par leurs hautes caractéristiques mécaniques. Ils sont principalement utilisés aux états T6 et T7 pour lesquels les phases durcissantes η' et η -MgZn₂ améliorent leurs propriétés mécaniques. Cependant, les évolutions microstructurales de ces alliages peuvent également affecter leur comportement en corrosion. La présence de particules grossières, principalement constituées d'impuretés comme le Fe et le Si, a été observée. Ces particules sont largement reconnues pour leur rôle néfaste dans l'initiation des phénomènes de corrosion comme cela sera discuté dans le chapitre suivant. De plus, même si les principales transformations microstructurales induites par le traitement de revenu se produisent à une échelle très fine, elles peuvent néanmoins modifier le comportement électrochimique global de ces alliages. Dans le cadre d'une étude basée sur la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte, il est donc indispensable d'identifier les paramètres microstructuraux les plus influents sur le comportement en corrosion général de ces alliages puis sur leur comportement en corrosion sous contrainte.

Chapitre I-2. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte

I.2.1. Introduction à la corrosion de l'aluminium

L'aluminium pur présente une très bonne résistance naturelle à la corrosion et plus particulièrement à la corrosion généralisée du fait de la présence d'un **film d'oxyde natif** à l'air d' Al_2O_3 de 2,5 à 3 nm d'épaisseur [51]. Néanmoins, comme cela a été discuté dans le chapitre précédent, l'addition d'éléments d'alliage conduit à la formation de différentes phases qui, outre leur effet sur les propriétés mécaniques du matériau, modifient également son comportement en corrosion. Parmi les différentes séries présentées, toutes ne sont donc pas sensibles forcément aux mêmes formes de corrosion ou tout du moins peuvent l'être à un degré divers, en raison de différences de composition et de répartition des précipités mais également de morphologie des grains, texture... La *Figure I- 13* décrit l'évolution classique des propriétés mécaniques et du comportement en corrosion des alliages à durcissement structural lors des traitements de revenu. Si à l'état T6, revenu au pic, les propriétés mécaniques de l'alliage sont maximales, l'industrie lui préfère les états sur-revenus, i.e. T7x, qui présentent une meilleure tenue à la corrosion [20]. Concernant le comportement en corrosion sous contrainte, l'effet du revenu est plus complexe et les caractéristiques microstructurales influençant fortement la sensibilité de l'alliage à ce type de corrosion seront discutées par la suite [8,42,52,53].

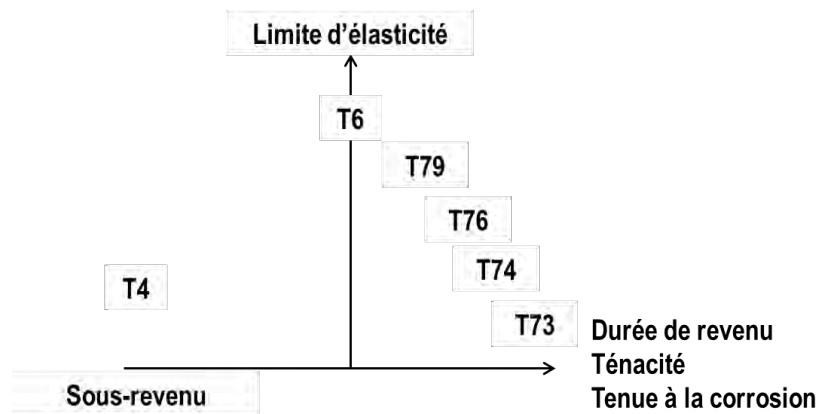


Figure I- 13 : Evolution de quelques propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium à durcissement structural [39].

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium, donné en *Figure I- 14*, met en évidence le caractère **amphotère** de ce matériau, ce qui signifie qu'il est sensible à la corrosion généralisée en milieu basique et en milieu acide dans certaines gammes de pH données. Néanmoins, dans des milieux aqueux de pH usuellement compris entre 4 et 9, une couche d'oxy-hydroxyde d'aluminium, plus complexe que le film d'oxyde natif d' Al_2O_3 , et d'une épaisseur d'environ 10 nm, recouvre la surface de l'aluminium [54]. Cette couche, dite passive, stable à température ambiante, ralentit les phénomènes d'oxydation/corrosion. Elle est constituée d'une structure double : une

première couche dite couche barrière est constituée d'un oxyde amorphe et compact tandis que la seconde, au contact du milieu extérieur, est poreuse [55]. La protection que cette couche confère aux alliages d'aluminium n'est que relative, car si l'on n'observe pas de corrosion généralisée, certains sites sont néanmoins favorables à l'initiation de défauts de corrosion localisée. Autrement dit, les défauts de corrosion s'initient au niveau d'hétérogénéités qui affaiblissent la couche passive et qui peuvent être d'ordre microstructural, liées au milieu ou encore à l'état de contrainte du matériau, conduisant localement à des couplages galvaniques entre une zone anodique et une zone cathodique.

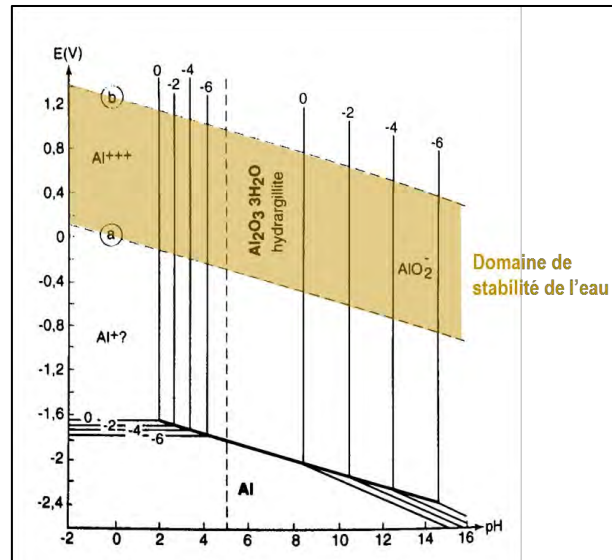
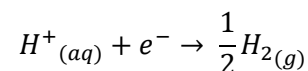
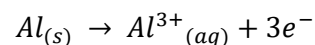
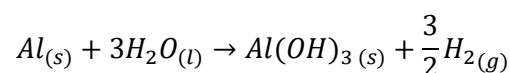


Figure I- 14 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à 25°C [54].

La dissolution de l'aluminium peut être décrite par la somme d'une demi-réaction d'oxydation et d'une demi-réaction de réduction, généralement celle des protons H^+ (issus de l'autoprotolyse $H_2O \rightarrow H^+ + HO^-$) :



Une fois en solution, les ions Al^{3+} forment des complexes métal-ions de type $Al(OH)_3$ qui constituent les dépôts de corrosion blanchâtres généralement observés à la surface des alliages d'aluminium. La réaction globale se traduit par l'équation suivante :



Dans ce chapitre, il s'agit d'abord d'étudier les paramètres dont dépend le comportement en corrosion des alliages d'aluminium avant d'étudier plus précisément les phénomènes de corrosion, de corrosion sous contrainte et de fragilisation par l'hydrogène, souvent impliqués dans la perte de propriétés mécaniques des alliages d'aluminium de cette série.

I.2.2. Comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 7000

I.2.2.1. Comportement électrochimique

Dans le cas des alliages d'aluminium de la série 7000, les courbes de polarisation présentent généralement deux potentiels de rupture, notés E_{r1} et E_{r2} sur la **Figure I- 15a**. Chacun de ces deux potentiels correspond à l'initiation de différentes formes de corrosion localisée. E_{r1} correspondrait au potentiel de dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers (**Figure I- 15b**). Pour d'autres, en revanche, ce potentiel E_{r1} correspond plutôt à la dissolution de l'extrême surface et plus particulièrement de la couche écrouie, induite par le polissage mécanique des échantillons. A ce sujet, Liu *et al.* [56] ont observé sur un alliage AA7075-T6 une zone constituée de nano-grains sur une épaisseur d'environ 400 nm et dans laquelle les précipités intergranulaires $MgZn_2$ ont été remplacés par des bandes de ségrégation en Zn. Ces ségrégations favoriseraient la dissolution des nano-grains par le biais de micro-couplages galvaniques. Cette particularité a également été observée par A. Cassell sur un alliage 7046-T6 poli mécaniquement [6]. Au-delà du second potentiel de rupture, E_{r2} , le régime de propagation des piqûres de corrosion peut mener, selon l'alliage et sa microstructure, à de la corrosion intergranulaire ou exfoliante (**Figure I- 15c** [13]).

Les courbes de la **Figure I- 15a** suggèrent que l'augmentation de la durée de revenu entraîne un décalage du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus nobles, attribué à la formation des particules de seconde phase η' et η - $MgZn_2$. En effet, dans leurs travaux, Birbilis *et al.* ont étudié le comportement électrochimique local de différentes phases présentes dans les alliages d'aluminium en milieu NaCl 0,6 M [57]. Le **Tableau I- 3** résume quelques-uns de leurs résultats. Zn et Mg sont deux éléments connus pour abaisser le potentiel électrochimique global de la matrice lorsqu'ils sont présents en solution solide. Lorsqu'ils précipitent, leur teneur en solution solide diminue et la matrice est donc globalement plus noble, le potentiel de corrosion prenant donc une valeur plus élevée.

D'autre part, le **Tableau I- 3** fait mention de quelques-unes des principales phases rencontrées dans les alliages Al-Zn-Mg, notamment les précipités grossiers Al_3Fe et Al_3Ti ainsi que les dispersoïdes Al_3Zr . Il ressort qu'en milieu NaCl 0,6 M, classiquement utilisé en corrosion sous contrainte, ces phases présentent des écarts de potentiel de corrosion significatifs par rapport à la matrice. Ce sont ces hétérogénéités locales de comportement électrochimique qui rendent l'alliage sensible à la corrosion localisée : les couplages galvaniques qui existent entre les zones de potentiels différents conduisent à la dissolution de la zone de plus bas potentiel. Pour ce qui concerne les alliages d'aluminium de la série 7000, les principales formes de corrosion rencontrées sont les corrosions par piqûre, intergranulaire et exfoliante [6,13,39,58]. Il s'agit donc

dans les paragraphes suivants d'expliciter les mécanismes relatifs à chacune de ces formes d'endommagement.

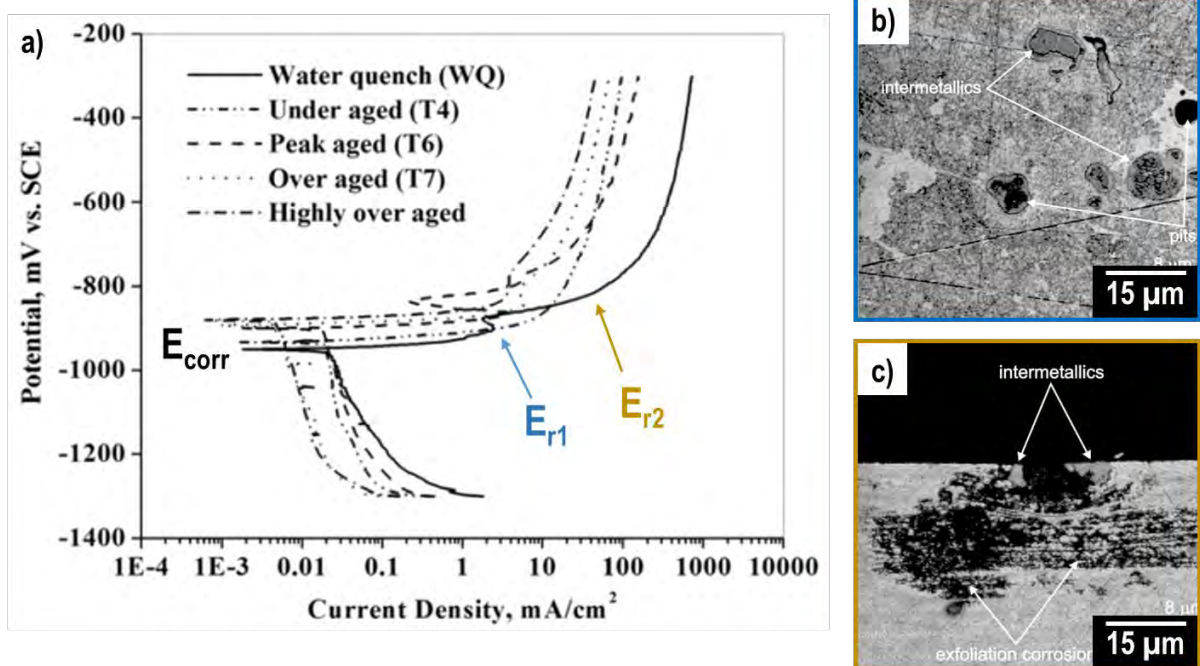


Figure I- 15 : Courbes de polarisation d'un alliage 7075 selon son état microstructural tracées en milieu NaCl 3,5 %pds (0,6 M) à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s [46] et modification de la morphologie des défauts de corrosion correspondant respectivement aux potentiels de rupture Er1 (b) et Er2 (c) [13].

Stœchiométrie	E_{corr} dans NaCl 0,6 M (mV/ECS)
Matrice 7x75	-812
Al ₃ Fe	-566
Al ₃ Ti	-799
Al ₃ Zr	-801
MgZn ₂	-1095
Mg (99,9 %)	-1688
Zn (99,99 %)	-1028
Cu (99,9 %)	-220

Tableau I- 3 : Potentiels de corrosion mesurés dans une solution NaCl 0,6 M aérée à température ambiante de quelques phases rencontrées dans les alliages d'aluminium [57].

I.2.2.2. Sensibilité à la corrosion localisée des alliages 7000

La présence de phases distinctes de la matrice dans les alliages d'aluminium favorise localement l'initiation de couplages électrochimiques à l'origine des mécanismes de corrosion. La composition de l'alliage est donc probablement le premier paramètre déterminant son comportement en corrosion dans un milieu donné. Les éléments d'alliage, outre leur effet sur les propriétés mécaniques, peuvent également dégrader la tenue à la corrosion de l'alliage et c'est

particulièrement le cas du Cu qui réduit les propriétés protectrices de la couche d'oxyde et qui, de par son potentiel très noble, génère des écarts de potentiel très importants entre les phases qui en contiennent beaucoup et celles qui en sont appauvries. C'est notamment l'une des raisons qui expliquent la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium de la série 2000 comme le 2024, en lien avec les précipités riches en Cu présents aux joints de grains et dont le comportement en corrosion a été largement étudié dans la littérature [4,59–61]. Il en va de même pour les alliages d'aluminium 7000 pour lesquels Meng *et al.* [62] ont étudié l'effet de la concentration en cuivre sur un état T6 exposé en milieu NaCl 0,5 M. Une diminution de la résistance de polarisation a été mesurée et attribuée à un enrichissement en Cu à la surface qui accélère la dissolution. Il est généralement admis que le Cu a un effet négatif sur la tenue en corrosion des alliages d'aluminium 7000 [63].

Toute hétérogénéité microstructurale peut constituer un site d'initiation de la corrosion. Bien que les mécanismes de formation de la couche diffèrent, il est intéressant, en première approche, d'observer la croissance d'une couche d'oxyde formée par anodisation sulfurique. Les *Figure I- 16a* et *16b*, mettent en évidence une dépendance entre la composition de la couche d'anodisation et celle du substrat sous-jacent. Les écarts de composition qui en résultent fragilisent la couche et sont à l'origine de potentiels couplages galvaniques [64]. De même, les précipités grossiers, dont le rôle n'est plus à démontrer en ce qui concerne l'initiation des défauts de corrosion [6,65–67], peuvent directement générer des fissures dans la couche (*Figure I- 16c*) [58]. Enfin, J. Tardelli a observé que la couche d'oxyde ne croît pas de la même façon au niveau d'un joint de grain et qu'elle est localement fragilisée.

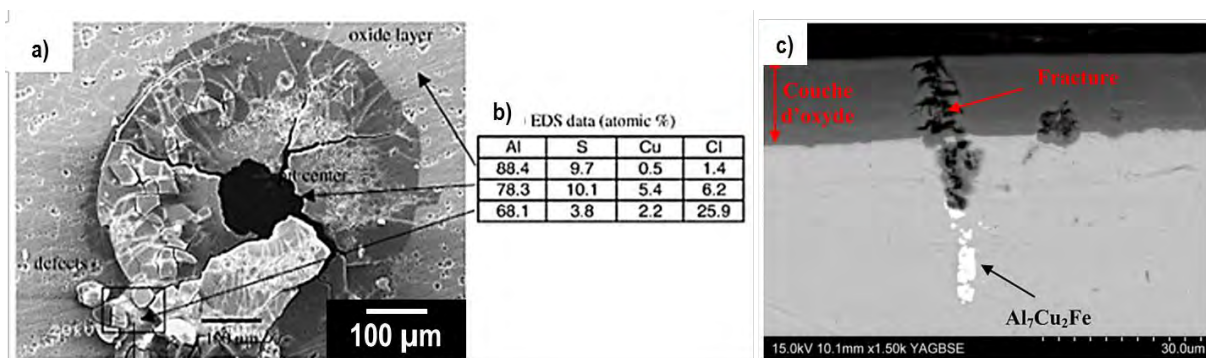


Figure I- 16 : Influence des particules intermétalliques grossières sur un revêtement anodique : 2024 avec anodisation sulfurique [64] et 7050-T74 avec anodisation sulfurique [58]

Dans leurs travaux, Marcus *et al.* décrivent un modèle qui prend en compte l'évolution du potentiel aux interfaces métal / oxyde et oxyde / électrolyte [55]. La *Figure I- 17* traduit le fait que les hétérogénéités de surface peuvent constituer des zones au niveau desquelles la conductivité ionique est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de l'oxyde non fragilisé [68]. Cela se traduit, sur le schéma b, par un gradient de potentiel localement plus faible et en contrepartie, la différence de potentiel à l'interface oxyde / électrolyte est plus importante

entre le lieu fragilisé et l'oxyde massif. Dans le cas extrême (schéma c), le métal est à nu et donc actif.

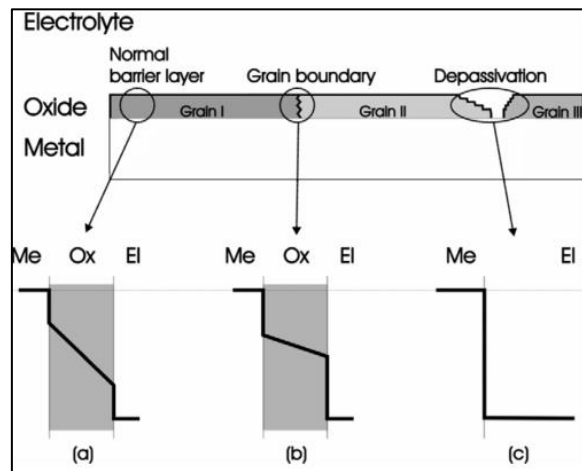


Figure I-17 : Représentation schématique du système métal/ oxyde/ électrolyte proposé par Marcus et al. et évolution du potentiel au niveau : de la couche passive sans défaut (a), d'un joint de grain (b) et d'une zone localement dépassivée [53].

Au-delà de ces généralités, certains processus de corrosion suivent des règles particulières d'initiation et / ou de propagation et sont classés selon ces mécanismes, détaillés dans les paragraphes qui suivent.

I.2.2.2.a. Corrosion par piqûre

La **corrosion par piqûre** concerne les alliages passifs. La couche d'oxyde qui se forme à la surface de ces métaux n'est pas parfaitement homogène et une exposition en milieu corrosif la rend d'autant plus instable, notamment en présence d'ions halogénures [54,65,69]. Dans le cas des alliages d'aluminium, les précipités intermétalliques grossiers sont les principaux sites d'initiation des piqûres. Ce type de corrosion est donc fortement lié à la nature et à la densité surfacique de ces particules.

On distingue deux étapes pour ce qui concerne la corrosion par piqûres : l'**initiation** et la **propagation**. A l'issue de l'initiation, certaines piqûres qualifiées de « métastables » ne se propagent pas après la dissolution de la matrice ou de la particule selon le cas. Dans ce cas, un film passif stable se reforme en fond de piqûre, ce qui empêche la dissolution de se poursuivre. Pour qu'une piqûre de corrosion s'initie, il faut que le potentiel à la surface de l'alliage soit supérieur à son potentiel de piqûre, noté E_{piq} . Lorsque le métal est immergé en milieu corrosif, ce potentiel est généralement atteint du fait de la présence de particules intermétalliques grossières. Une fois que les piqûres sont initiées, elles peuvent se propager selon des mécanismes indépendants de ce potentiel, par succession de couplages galvaniques locaux. Enfin, la repassivation des piqûres est également dépendante du potentiel, puisqu'il existe un potentiel de protection noté E_{prot} , en dessous duquel le fond des piqûres se passive, stoppant leur développement [70]. Trois mécanismes sont généralement proposés en milieu NaCl dans la littérature pour décrire

l'initiation des piqûres de corrosion [71]. Ils reposent tous sur l'existence d'une différence de potentiel à l'interface métal / oxyde et à l'interface oxyde / électrolyte comme décrit précédemment :

- **Mécanisme de pénétration** : la chute de potentiel entre le métal, l'oxyde et l'électrolyte génère un champ électrostatique qui pilote le transfert de petits ions. Ce champ conduit :
 - o Au transfert des ions Al^{3+} depuis l'interface métal / oxyde vers l'interface oxyde / électrolyte, ce qui conduit à la diffusion de lacunes cationiques à l'interface métal / oxyde (*Figure I- 18a*). Leur accumulation forme des microcavités qui rendent le film passif moins adhérent, jusqu'à ce qu'il rompe localement [72]. Ce mécanisme est difficile à justifier compte-tenu du fait que la vitesse de diffusion des lacunes est très lente devant la vitesse d'initiation des piqûres de corrosion [73].
 - o Dans le cas où le transfert anionique est prédominant, ce sont les ions O^{2-} et Cl^- qui diffusent depuis l'électrolyte jusqu'à l'interface métal / oxyde (*Figure I- 18b*). Un complexe métal-oxyde-chlorure peut alors se former au niveau de cette dernière et comme pour le cas du transfert cationique, génère des concentrations de contraintes qui provoquent la rupture du film passif [74].
- **Mécanisme de rupture du film d'oxyde** : ce mécanisme fait intervenir des défauts de microstructure comme ceux évoqués précédemment, comme les joints de grains ou des précipités grossiers de composition particulière. Au niveau de ces éléments microstructuraux, le film d'oxyde ne peut pas croître uniformément et le métal peut être localement mis à nu, laissant un accès direct au milieu corrosif. Les ions chlorures présents dans le milieu peuvent se concentrer dans ces zones et empêcher la repassivation. C'est notamment le cas parce que la forte concentration en anions induit un mouvement des ions H^+ qui acidifient localement le milieu et rendent le film passif instable.
- **Mécanisme d'adsorption** : ce modèle repose sur l'adsorption des ions chlorures à la surface de l'oxyde. Il se forme alors un complexe alumino-chloruré à l'interface oxyde / électrolyte plus soluble qu' Al_2O_3 (*Figure I- 18d*). L'oxyde s'amincit alors jusqu'à rompre localement [75]. Les défauts interfaciaux faciliteraient l'adsorption des ions chlorures [76].

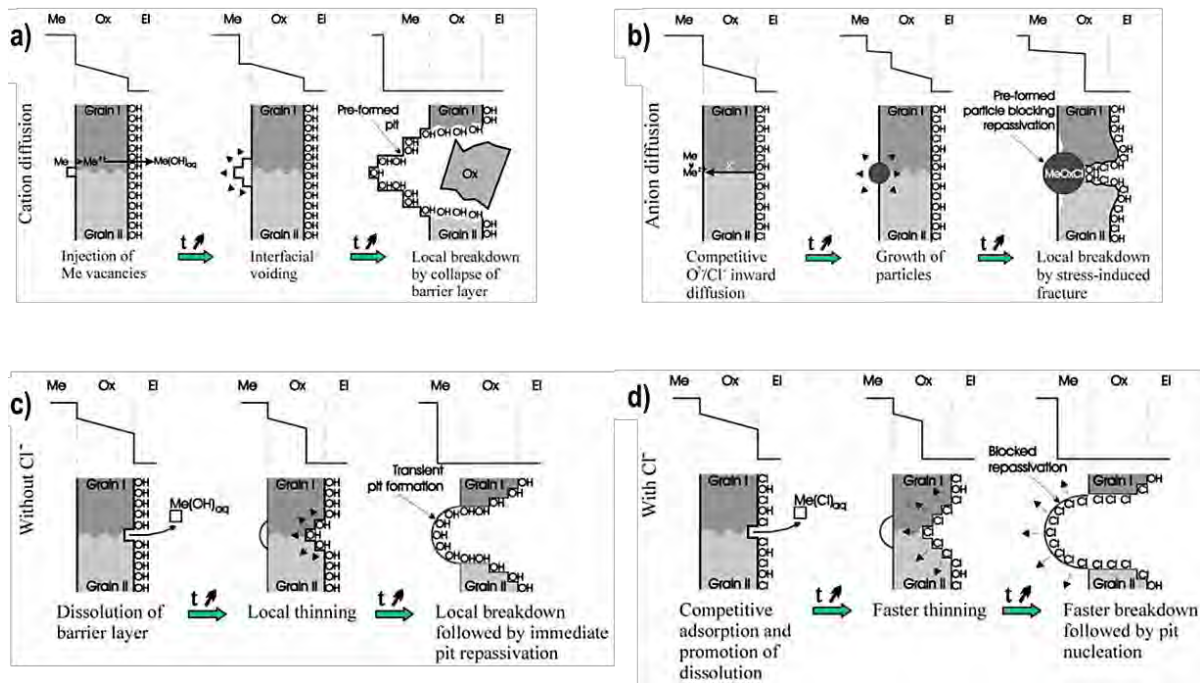


Figure I- 18 : Mécanisme local de rupture du film passif piloté par la chute de potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau d'une hétérogénéité de microstructure : a) effet du transfert cationique, b) effet du transfert anionique, c) et d) rôle des ions chlorures [55].

Dans tous ces mécanismes, deux paramètres pilotent l'initiation des piqûres : la concentration en ions chlorures et la nature et la fraction surfacique de précipités intermétalliques grossiers qui fragilisent le film passif [65]. Dans les trois cas de figure, le métal est localement mis à nu et il existe une différence de potentiel entre cette zone qui est directement en contact avec l'électrolyte et les zones proches encore passivées. Il y a alors un couplage galvanique et le métal mis à nu se dissout : c'est le début de la propagation des piqûres de corrosion. Dès lors, deux mécanismes sont possibles : soit l'intérieur de la piqûre se repassive rapidement, c'est le cas des piqûres métastables [77], soit le milieu est trop acide pour permettre à la couche passive de se reformer et la piqûre se propage.

Dans ce second cas, les mécanismes en jeu sont décrits sur la **Figure I- 19**. En fond de piqûre, l'aluminium se dissout en formant des ions Al^{3+} . A l'extérieur de la cavité, au niveau du métal toujours passif, la réaction cathodique alcalinise localement le milieu. Ce double effet donne naissance à un champ électrostatique qui induit un mouvement des anions Cl^- vers le fond de la piqûre au niveau duquel se forme un complexe AlCl_4^- qui, une fois hydrolysé, favorise la formation de protons H^+ : la propagation s'auto-entretient [78]. Les cations Al^{3+} produits lors de cette réaction, attirés par la zone moins riche en protons, diffusent jusqu'à l'extérieur de la piqûre et précipitent sous forme d'hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ces dépôts se forment à la surface et participent au confinement de la piqûre, ce qui entretient également sa propagation.

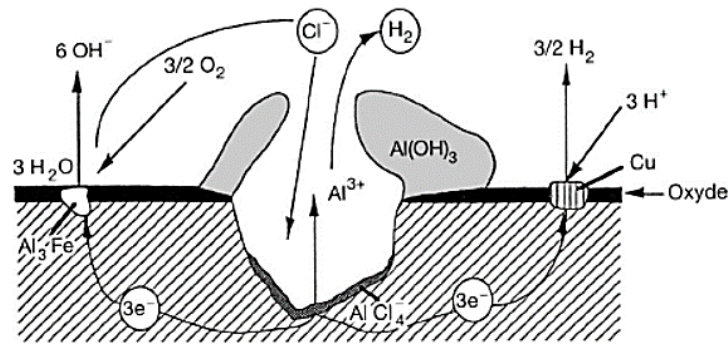


Figure I- 19 : Schéma des mécanismes de propagation de la corrosion par piqûres [78]

La cinétique de propagation des piqûres de corrosion a été décrite suivant une loi en $t^{1/3}$, $t^{2/3}$ ou encore en $t^{1/2}$ [66] en supposant que les piqûres ont une forme hémisphérique. Suivant ces modèles, la profondeur de propagation des piqûres est donc limitée mais ces modèles ne rendent pas compte de la microstructure qui peut contenir des chemins préférentiels de dissolution et mener à de la propagation intergranulaire comme cela sera discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.

Pour ce qui concerne la morphologie des piqûres de corrosion, la norme ASTM G46 [79] sert de référence dans l'industrie pour déterminer ce paramètre. La **Figure I- 20**, qui regroupe quelques observations faites par Huang *et al.* [80], met en évidence l'influence de la morphologie des grains sur celle des défauts de corrosion. Il apparaît que les défauts de corrosion qui étaient équiaxes sur l'alliage 7178-T6 (**Figure I- 20a**), deviennent allongés sur l'alliage 7075-T6 et suivent la forme des grains (**Figure I- 20b**) qui sont eux-mêmes allongés suivant la direction de laminage L (**Figure I- 20c**). La morphologie des piqûres se propageant est donc également fortement dépendante des paramètres microstructuraux. En outre, dans certaines conditions, les hétérogénéités qui caractérisent les joints de grains (précipités, PFZ) peuvent favoriser une dissolution intergranulaire, point dont il s'agit de discuter ci-après.

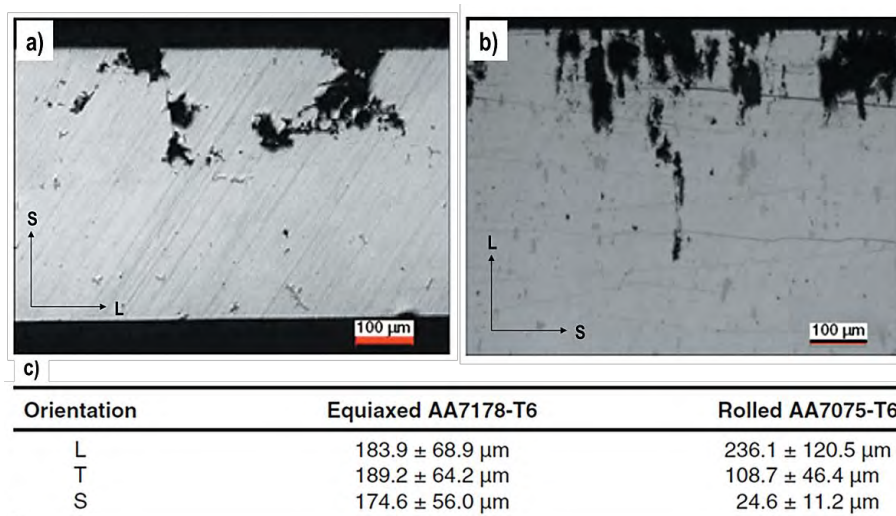


Figure I- 20 : Morphologie des défauts de corrosion dans : a) un alliage AA7178-T6 équiaxe et b) un alliage AA7075-T6 laminé. Le tableau (c) donne la taille des grains dans les deux nuances [80].

I.2.2.2.b. Corrosion intergranulaire et corrosion exfoliante

La **corrosion intergranulaire** a été largement étudiée dans la littérature, et notamment sur les alliages de la série 2000. Néanmoins, quelques auteurs ont observé des comportements similaires sur les alliages de la série 7000 contenant du cuivre (**Figure I- 21a**) [80,81]. Ce type de corrosion s'initie selon des mécanismes similaires à ceux présentés pour la corrosion par piqûre. La **Figure I- 21b** illustre les différences de potentiel qui peuvent exister autour des joints de grains. Une zone anodique peut résulter de la présence de précipités intergranulaires $MgZn_2$ ou des différences de composition autour du joint, notamment en présence d'une PFZ. De ce fait, les écarts de potentiel entre ces différents éléments peuvent conduire, selon le cas, à la dissolution du joint de grain et / ou de l'interface PFZ / matrice. En outre, dans les alliages de la série 7000, Deshais *et al.* [82] ont mis en évidence le caractère anodique de la PFZ vis-à-vis de la matrice et des précipités intergranulaires. La dissolution serait donc localisée dans la zone sans précipité.

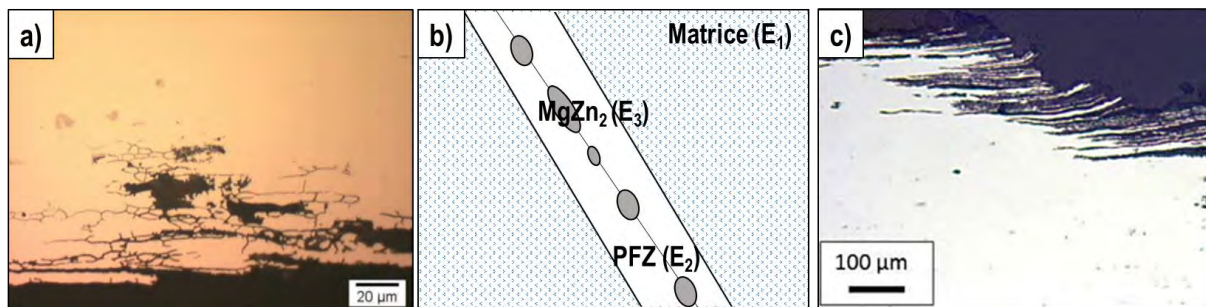


Figure I- 21 : a) Exemple de corrosion intergranulaire observée sur un alliage 7449 T651 [39], b) microstructure autour d'un joint de grains : focus sur les zones de potentiels différents et c) corrosion feuilletante observée sur un alliage 7046-T4 [6].

Dans le cas des alliages qui présentent une structure fibrée (notamment les états T3 et T8), la forme des grains induit une propagation des défauts de corrosion intergranulaire selon des plans parallèles et très rapprochés. Ces plans dissouts sont séparés par des feuillets de métal non attaqués et orientés dans la direction de laminage. Les dépôts de corrosion qui se forment exercent une pression qui écarte les feuillets, ce qui mène au délaminage, caractéristique de la **corrosion exfoliante**. De tels défauts ont notamment été mis en évidence sur un alliage 7020 laminé à froid, du fait de la morphologie des grains et des ségrégations en Mg et Zn au cœur des dendrites [83].

Toutefois, la **Figure I- 21c** témoigne du fait que la corrosion exfoliante n'est pas uniquement pilotée par des considérations microstructurales. Cette micrographie issue des travaux de Cassell met en évidence la présence de corrosion exfoliante sur un alliage 7046 à l'état T4 exposé en milieu EXCO ($NaCl$ 4 M + KNO_3 0,5 M + HNO_3 0,1 M), soit sur une microstructure recristallisée ne permettant pas de justifier l'orientation des défauts de corrosion [6]. D'autres considérations sont à prendre en compte et notamment les ségrégations microstructurales. Comme cela a été discuté, les éléments d'addition comme Cr et Mn précipitent sous forme de dispersoïdes autour desquels des déplétions en ces éléments ont été mesurées par des analyses à

la microsonde. Ces zones appauvries en soluté sont anodiques par rapport aux précipités ; la dissolution suivrait donc les alignements de dispersoïdes dont il a été discuté précédemment, donnant lieu à la corrosion exfoliante [83,84].

Pour ce qui est de l'alliage 7046 en particulier, A. Cassell a montré qu'en milieu EXCO, à l'état T6, l'alliage est sensible à la corrosion intergranulaire, attribuée à la présence d'une PFZ tandis qu'à l'état T7, il est caractérisé par la formation de piqûres équiaxes et de quelques zones de dissolution intergranulaire.

I.2.3. Le cas particulier de la corrosion sous contrainte (CSC) **des alliages d'aluminium Al-Zn-Mg-(Cu)** : une synergie matériau-contrainte mécanique-environnement

I.2.3.1. Définition générale

L'ensemble des mécanismes décrits précédemment ont mis en évidence l'importance de déterminer les **conditions d'expositions** et les **paramètres microstructuraux** de l'alliage considéré favorisant la corrosion de ce dernier. Cependant, ceux-ci doivent être reconsidérés lorsque l'état de contrainte de l'alliage (qu'il soit dû à une sollicitation externe ou à des contraintes internes) est modifié. En particulier, lorsqu'une sollicitation mécanique est imposée en parallèle de l'exposition à un environnement corrosif, les hétérogénéités de champs de contrainte peuvent modifier les potentiels locaux et ainsi le comportement électrochimique global et la morphologie des défauts de corrosion. On parle alors de **corrosion sous contrainte (CSC)**. Ce phénomène lié à une **synergie environnement / contrainte** (Figure I- 22) conduit à des dommages plus importants que ceux occasionnés par l'environnement ou la contrainte mécanique seuls [54].

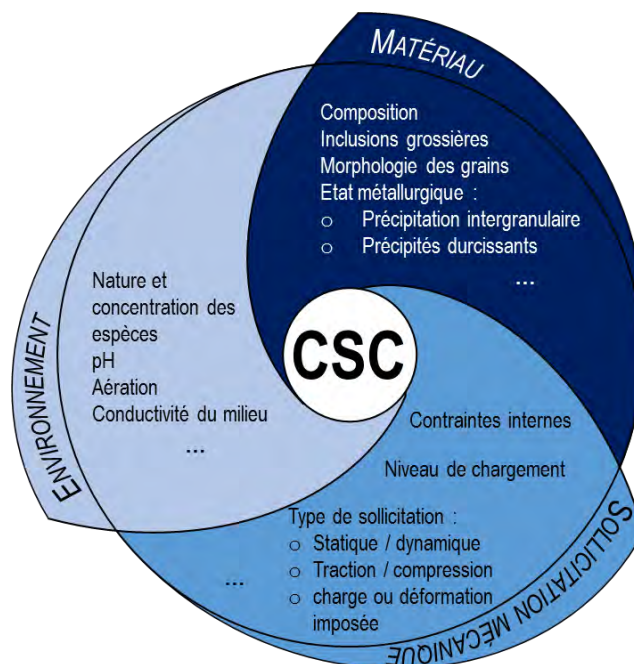


Figure I- 22 : Représentation schématique des paramètres qui déterminent le comportement en corrosion sous contrainte.

I.2.3.2. Le cas particulier des alliages d'aluminium 7000

I.2.3.2.a. Initiation

Comme pour les processus de corrosion présentés précédemment, la CSC se caractérise par une phase d'amorçage et une phase de propagation. Pour ce qui concerne l'amorçage, il se fait au niveau d'hétérogénéités de surface, morphologiques ou microstructurales, générées pendant l'élaboration des pièces, de défauts de corrosion intergranulaire ou par piqûre dans la majorité des cas. Différents cas de figure sont présentés sur la **Figure I- 23**. Il apparaît donc que l'amorçage peut être purement électrochimique, suivant les mécanismes d'initiation proposés pour la corrosion par piqûre notamment ou assisté par la déformation plastique. Dans ce second cas, la plasticité facilite la rupture du film passif. Bien que les deux types d'initiation puissent être observés, dans le cas des alliages d'aluminium sensibles à la corrosion localisée, l'effet de la déformation plastique est mineur pendant cette étape.

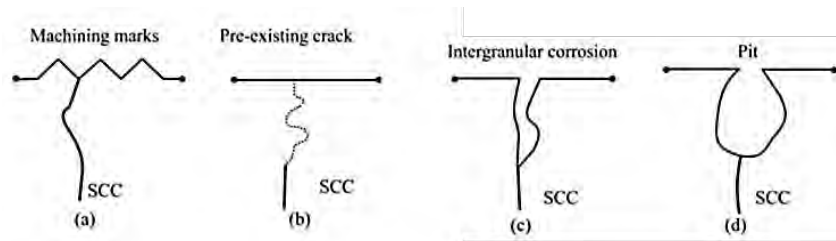


Figure I- 23 : Différents types de sites d'initiation de la CSC : a) rayures d'usinage, b) fissures préexistantes, c) corrosion intergranulaire, d) piqûre de corrosion [10].

Une fois le défaut localement initié, ce dernier peut évoluer et devenir un « embryon » de fissure selon différents mécanismes :

- La formation d'un environnement électrochimique local favorable à la dissolution préférentielle des joints de grains.
- La production d'hydrogène qui abaisse les contraintes de cohésion et permet d'aboutir localement à la fissuration de l'alliage.
- Une concentration de contraintes due à la géométrie de l'hétérogénéité microstructurale.

Les trois mécanismes peuvent également intervenir de concert, mais l'un est souvent favorisé par rapport aux deux autres selon la nature de l'alliage considéré. Dans les alliages d'aluminium de la série 7000, Najjar *et al.* ont montré que la propagation des fissures de CSC est majoritairement due à des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène (FPH), le mécanisme de dissolution servant uniquement à l'amorçage des fissures et à la production d'hydrogène [85]. En effet, dans leurs travaux, ils ont notamment montré que l'endommagement est plus faible lorsque l'éprouvette est polarisée cathodiquement (favorisant la pénétration d'hydrogène) dès le début de l'essai que lorsque l'éprouvette est maintenue à son potentiel libre puis polarisée cathodiquement. Lorsque les fissures courtes sont formées, elles peuvent ensuite se propager dans l'alliage.

I.2.3.2.b. Propagation

Deux types de mécanismes de CSC sont généralement évoqués pour les alliages Al-Zn-Mg-(Cu) : la **dissolution anodique assistée par la contrainte** [86,87] et la **fragilisation par l'hydrogène (FPH)** [88-90] qui souvent coexistent puisque l'hydrogène est produit lors des processus de corrosion.

Pour ce qui concerne la dissolution anodique, on peut considérer le cas de matériaux intrinsèquement sensibles à cet endommagement, et pour lesquels la contrainte ne fait qu'accélérer les processus. En parallèle, il existe des cas où la contrainte induit une modification des processus de corrosion [54]. Lors de cette dernière étape, la contrainte externe qui est appliquée induit un taux de triaxialité des contraintes très élevé en pointe de fissure : cette localisation de la plasticité permet de dépasser localement la ténacité de l'alliage et de permettre la propagation de la fissure. Par ailleurs, il est reconnu que les zones dans lesquelles la contrainte hydrostatique est élevée constituent un facteur d'enrichissement local en hydrogène [91], ce dernier étant produit lors de la réaction cathodique qui contrebalance la dissolution de l'alliage. Cela amène au second point, puisque l'hydrogène, qu'il soit dans le réseau ou localisé au niveau de « pièges » que constituent certains éléments microstructuraux, facilite également la rupture selon des mécanismes qui feront l'objet du dernier chapitre de cet état de l'art.

Le phénomène de fragilisation par l'hydrogène des alliages d'aluminium 7000 a été mis en évidence pour la première fois par Gruhl à travers une expérience dont le principe est décrit sur la **Figure I- 24** [9]. A l'intérieur d'une éprouvette cylindrique creuse entaillée sur sa face externe, est placé un milieu corrosif (NaCl 2% + Na₂CrO₄ 0,5% pH 3). Cette entaille a été usinée de telle sorte que la contrainte en pointe d'entaille est 5 fois plus grande que celle appliquée macroscopiquement à l'éprouvette pendant l'essai. Gruhl a montré que, pour une contrainte appliquée élevée, la rupture de l'éprouvette s'initiait au niveau de l'interface milieu/métal tandis que, lorsque la contrainte était suffisamment faible, la fissure de CSC s'initiait au niveau de la pointe de l'entaille. Pour expliquer ces observations, il a émis l'hypothèse que le gradient de contraintes qui existait entre l'interface milieu/matériau et la pointe de l'entaille favorisait la diffusion de l'hydrogène généré pendant les processus de corrosion vers les zones à fort taux de triaxialité [88,89].

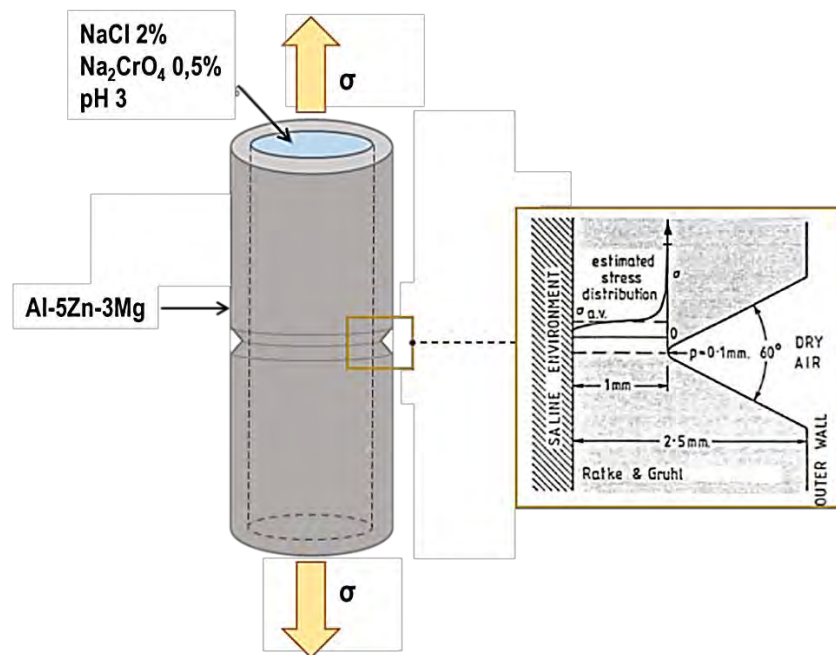


Figure I- 24 : Représentation schématique de l'expérience de Gruhl et Ratke pour mettre en évidence le rôle de l'hydrogène dans les processus de CSC des alliages 7000 [50].

De nombreuses autres observations ont par la suite apporté des preuves expérimentales supplémentaires en faveur d'une FPH des alliages 7000, parmi lesquelles :

- La chute de ductilité d'alliages haute pureté et d'alliages 7075 et 7179 après une exposition en atmosphère humide et surtout, le fait que celle-ci soit restaurée à l'air ambiant sec ou sous vide [92]. De même, une chute de ductilité a été observée sur des alliages 7075 et 7050 avec et sans cuivre après une sollicitation sous contrainte sous polarisation cathodique [88,93].
- L'observation de faciès de rupture intergranulaire et transgranulaire fragiles [93,94].
- La visualisation de bulles d'hydrogène au niveau de joints de grains d'alliages Al-Zn-Mg haute pureté exposés en atmosphère humide (avec et sans sollicitation mécanique) [21].

Il est aujourd'hui largement reconnu que le comportement en CSC des alliages Al-Zn-Mg ne peut être décrit simplement, tous les mécanismes précédents entrant en jeu dans la plupart des cas. Cependant, certaines compositions et microstructures d'alliages et certaines conditions d'exposition peuvent favoriser l'un ou l'autre des mécanismes. Il ressort notamment qu'en milieu aqueux, chloruré, ce sont plutôt les phénomènes de dissolution qui pilotent l'endommagement en CSC, tandis que dans l'air humide, c'est la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage qui constitue le facteur de premier ordre [21,95].

I.2.3.2.c. Caractéristiques de la CSC des alliages Al-Zn-Mg

Comme cela a été discuté précédemment, la composition de l'alliage favorise la formation de phases dont le comportement électrochimique, différent de celui de la matrice, entraîne l'initiation de défauts de corrosion localisée qui peuvent constituer par la suite des sites

d'initiation de fissures de CSC. L'un des moyens les plus utilisés pour évaluer la sensibilité d'un alliage à la CSC consiste à suivre l'évolution de la vitesse de propagation des fissures ainsi que le temps à rupture. La **Figure I- 25a** offre une analyse du comportement d'un alliage 7000 traité à l'état T651 et dont la composition en Cu varie. On constate en premier lieu que la propagation des fissures peut être décrite en considérant deux stades, ce qui est caractéristique des processus de corrosion sous contrainte. Ensuite, il ressort que l'augmentation de la concentration en cuivre dans l'alliage abaisse de plusieurs ordres de grandeur la vitesse de propagation des fissures de CSC. Cet effet, globalement admis, est attribué à un anoblissement des précipités intergranulaires η et de la matrice [96]. Cela conduirait d'une part à la diminution de la vitesse de dissolution à l'interface précipités-matrice, donc à une diminution de la production d'hydrogène [58,90], et d'autre part à un ralentissement de la dissolution des précipités aux joints de grains. Pour un alliage d'aluminium 7000 de proportions en Zn et Mg données, la quantité de cuivre constitue donc un facteur de premier ordre dans la sensibilité à la CSC du matériau. Dans le cas de la présente étude, l'alliage 7046 devrait donc être particulièrement sensible à la CSC.

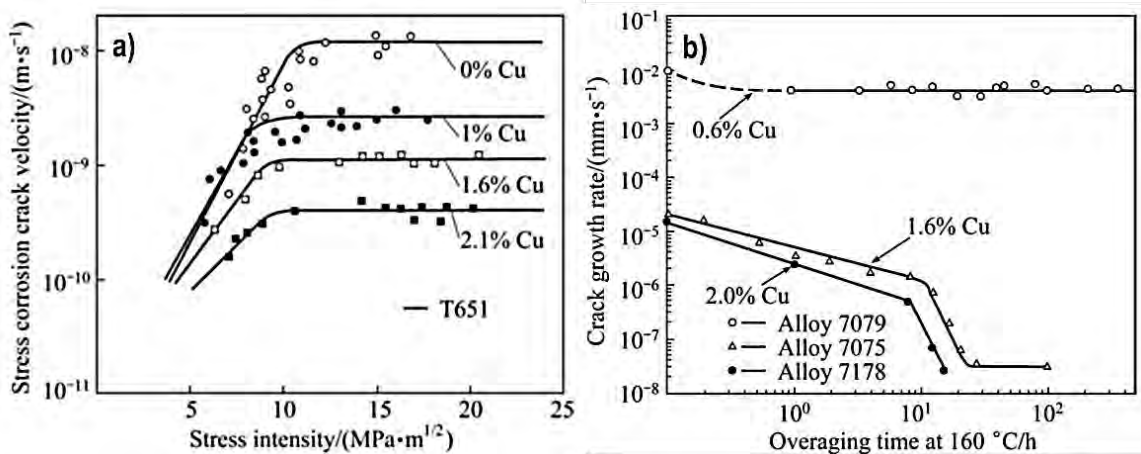


Figure I- 25 : a) Influence de la concentration en cuivre sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte sur un alliage Al-6Zn-2Mg-XCu en milieu NaCl 0.6M [96] et b) effet de l'état de revenu sur le comportement en CSC d'alliages 7000 contenant différents teneurs en Cu [86].

Speidel *et al.* ont également étudié l'influence du traitement thermique sur le comportement en CSC pour des alliages 7000 de teneurs en Cu variables [86]. Il ressort sur la **Figure I- 25b** une diminution de la vitesse de propagation lorsque la durée de traitement thermique augmente. En réalité, la plupart des études tendent à montrer que trois paramètres sont réellement déterminants sur la durée de vie en CSC des alliages d'aluminium 7000 : les précipités intragranulaires, les précipités intergranulaires et la présence ou non d'une PFZ [10]; or, lors du traitement thermique, il a été montré que chacun de ces trois paramètres évolue.

En premier lieu, la concentration en Mg et Zn en solution solide diminue ce qui, comme cela a été discuté, contribue à ralentir les processus de corrosion [52]. Par ailleurs, l'augmentation de la durée de revenu s'accompagne d'une coalescence des précipités intergranulaires et d'une

augmentation de la distance inter-précipités, ce qui a pour effet de créer un chemin de dissolution discontinu, ralentissant la propagation par dissolution. Dans ce cas, c'est l'effet de l'hydrogène qui devient prédominant [97]. Enfin, le rôle de la PFZ est plutôt relié à la création de microstructures hétérogènes autour des joints de grains, facilitant la dissolution intergranulaire comme cela a été discuté dans les paragraphes précédents. La PFZ joue également un rôle sur la localisation de la plasticité et donc la fragilisation des joints de grains.

Enfin, les faciès de rupture des éprouvettes sollicitées en CSC mettent en évidence la présence de zones de rupture fragile intergranulaire et / ou transgranulaire selon le cas. La **Figure I- 26** présente le bord du faciès de rupture d'un alliage 7050-T7 sollicité en traction lente à $3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ en milieu NaCl 3%. Des zones intergranulaires fragiles (A) sont visibles à proximité de la zone exposée au milieu corrosif et du clivage (B) apparaît entre cette zone et la zone ductile, saine [94].

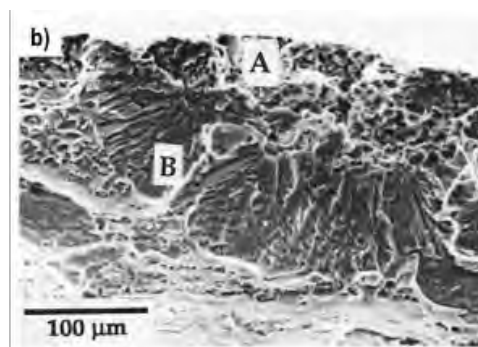


Figure I- 26 : Image MEB du faciès de rupture d'un alliage 7050-T7 après traction à $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dans une solution aérée de NaCl à 3% : A/ Défaut critique généré par la dissolution anodique et B/ Zone de clivage générée par l'hydrogène [94].

Cette première approche des données de la littérature permet de montrer la complexité du problème, qui s'explique par la multiplicité des paramètres en jeu. Ici, il ne s'agit pas de détailler chacun d'entre eux, la composition de l'alliage étant fixée et l'environnement également. L'objectif est d'évaluer l'impact des éléments microstructuraux sur le comportement en CSC. Toutefois, si les mécanismes de dissolution en jeu ont été détaillés dans l'ensemble du chapitre, il est également nécessaire de comprendre le rôle de l'hydrogène pour compléter le puzzle.

I.2.4. Conclusion du chapitre

Les alliages d'aluminium présentent une sensibilité à la corrosion localisée dans certaines conditions d'application. Cela est principalement lié à la présence de différentes échelles de précipités qui conduisent à des couplages galvaniques avec la matrice qui les entoure. Du fait de leur caractère passif à l'air ambiant et dans de nombreux milieux, ces alliages sont sensibles à la corrosion localisée et plus particulièrement à la corrosion par piqûre. Il ressort par ailleurs que les traitements thermiques de maturation et de revenu affectent la sensibilité globale des alliages d'aluminium de la série 7000 en lien avec la formation successive de zones GP et de particules η' et η -MgZn₂ et l'apparition d'une PFZ dont le potentiel diffère à la fois de celui de la matrice et des joints de grains.

A tous ces paramètres, il est également nécessaire d'ajouter l'influence de la contrainte lorsque l'on traite une problématique de CSC. Et comme cela a été constaté, les mécanismes en jeu dépendent à la fois de la dissolution anodique qui a lieu pendant les processus de corrosion mais également de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène généré, lui, par la réaction cathodique. Si une première approche a été proposée dans ce chapitre, il ressort néanmoins que pour le cas particulier des alliages d'aluminium 7000, une étude plus approfondie de l'influence de l'hydrogène dans la microstructure est nécessaire afin de décrire plus en détail, les mécanismes de CSC en lien avec l'hydrogène, seuls mécanismes qui seront présentés dans cette étude. Ces derniers points font l'objet du troisième et dernier chapitre de cette partie.

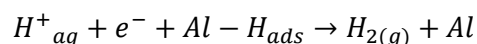
Chapitre I-3. Fragilisation par l'hydrogène : mécanismes élémentaires

L'hydrogène présente la particularité d'être le plus petit atome et de ce fait, il lui est possible de pénétrer dans les alliages métalliques et d'y diffuser plus facilement que n'importe quel autre atome en solution solide. Lorsqu'il est présent en quantité suffisante et/ou qu'il se localise au niveau de sites microstructuraux critiques, il constitue un véritable danger pour l'alliage qui voit ses propriétés mécaniques diminuer. Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence le rôle de cet élément sur la sensibilité des alliages Al-Zn-Mg à la CSC. La compréhension de son interaction dans la microstructure et de son rôle sur l'abatement des propriétés mécaniques constitue un enjeu majeur pour l'industrie à l'heure actuelle.

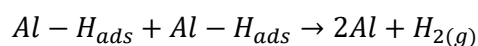
I.3.1. Mécanismes élémentaires

I.3.1.1. Adsorption et absorption de l'hydrogène

Les mécanismes de pénétration de l'hydrogène dépendent de l'environnement et des conditions expérimentales à partir desquels il est généré. Bien que l'on s'intéresse ici surtout à l'impact de l'hydrogène généré lors de processus cathodiques, il est également nécessaire de considérer la pénétration d'hydrogène en environnement gazeux humide, compte-tenu du fait qu'une grande partie des essais sont réalisés à l'air ambiant. Dans les deux cas, l'hydrogène est d'abord adsorbé à la surface du métal avant d'être absorbé. Lors de l'adsorption, la molécule de dihydrogène H_2 se dissocie à la surface de l'alliage. Cette étape est fortement reliée à l'environnement électronique particulier des atomes à la surface du matériau qui constitue une discontinuité dans le réseau. Par la suite, l'hydrogène peut se recombiner et quitter la surface du métal selon deux mécanismes possibles. L'hydrogène peut se recombiner avec un proton pour former du dihydrogène selon la réaction suivante :



ou bien la recombinaison peut avoir lieu entre deux atomes d'hydrogène adsorbés à la surface de l'alliage selon la réaction suivante :

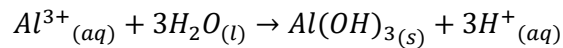


Dans les deux cas, le dihydrogène gazeux retourne dans l'atmosphère et la fragilisation n'a pas lieu. L'hydrogène peut également pénétrer dans le réseau métallique via les premiers sites interstitiels situés sous la surface : dans ces cas-là, on parle d'absorption et c'est le début de la FPH.

Deux paramètres majeurs déterminent la faculté de l'hydrogène à pénétrer dans le métal : son taux de recouvrement à la surface du métal et le nombre de sites disponibles qu'il peut potentiellement occuper sous l'extrême surface de l'alliage. Il en résulte alors une concentration en hydrogène C_0 . A ce moment, la réaction inverse, c'est-à-dire la désorption de l'hydrogène, peut avoir lieu et est également à prendre en considération [98].

I.3.1.1.a. Absorption en milieu aqueux

En introduction du chapitre I-2, il a été discuté de la réactivité de la surface des alliages d'aluminium lorsqu'ils sont immergés en milieu aqueux. Il en résulte une hydrolyse des cations [94] :



Les récents travaux de C. Larignon réalisés sur un alliage 2024-T351 ont notamment permis de mettre clairement en évidence le lien entre les processus de corrosion et la production d'hydrogène [127]. Une exposition au milieu corrosif d'un tel alliage conduit au développement de défauts de corrosion intergranulaire qui ont été analysés par deux méthodes différentes : en SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscope) (*Figure I- 27a* et *27b*) qui détecte un potentiel de surface, dépendant du travail de sortie des électrons, et au SIMS (Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire) (*Figure I- 27c* et *27d*), technique classiquement utilisée pour détecter l'hydrogène. Les deux méthodes d'analyse mettent en évidence un enrichissement local en hydrogène (potentiel plus bas dans le cas du SKPFM) autour des défauts intergranulaires.

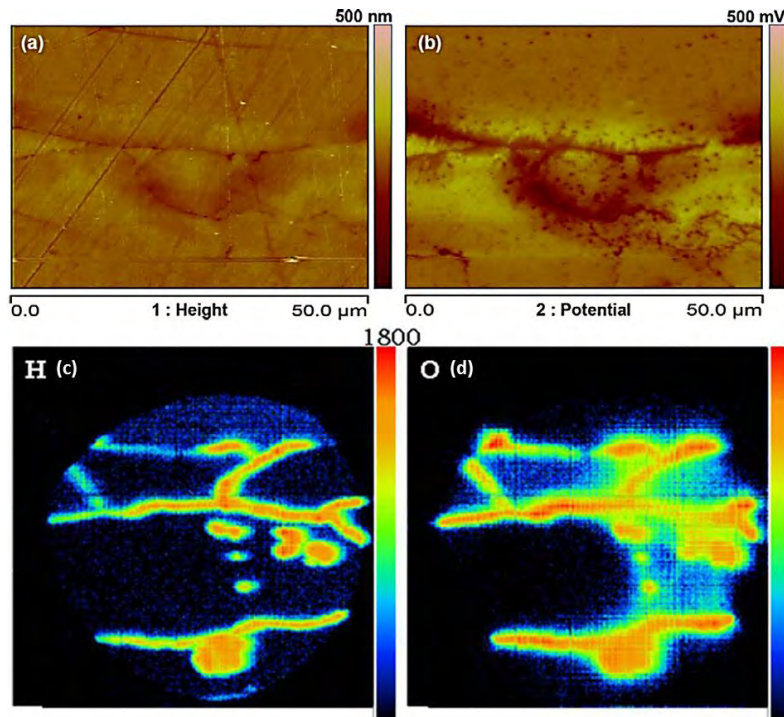
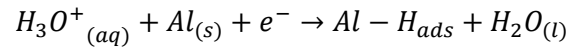


Figure I- 27 : Images en topographie (a) et en KFM (b) réalisées autour d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage 2024-T351 après exposition en milieu NaCl 1M [99]. Analyses SIMS de l'hydrogène (c) et de l'oxygène (d) autour de défauts de corrosion intergranulaires observés sur le plan TL d'un alliage 2024-T351 après immersion en milieu NaCl 1M [100].

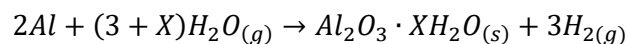
De manière générale, le mécanisme d'adsorption en milieu aqueux peut être décrit par la migration du proton H^+ à la surface du métal, au niveau des zones cathodiques pendant le processus de corrosion. Dans ces zones localement cathodiques, le proton peut alors être réduit en surface selon une réaction dite de Volmer en milieu neutre et acide [98] :



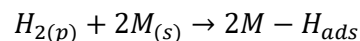
L'hydrogène adsorbé peut ensuite se recombiner et quitter la surface comme précisé précédemment ou bien il peut être absorbé. On notera que ce mécanisme est grandement dépendant du taux de recouvrement en hydrogène à la surface du métal, lui-même dépendant des conditions de chargement, donc du potentiel et du courant local. C'est notamment sur ce principe que reposent les chargements en hydrogène par voie cathodique : l'alliage est plongé dans une solution riche en hydrogène (généralement un acide comme H_2SO_4) et un potentiel cathodique lui est appliqué pour favoriser l'adsorption et l'absorption d'hydrogène dans le métal [101].

1.3.1.2. Absorption en environnement gazeux

Dans les paragraphes précédents, il a été discuté du fait que l'air ne constitue pas un environnement inerte pour les alliages d'aluminium puisque leur surface, très réactive, commence à s'oxyder dès les premières secondes d'exposition. Bien que les détails des réactions mises en jeu ne soient à l'heure actuelle toujours pas clairement établis, il apparaît que, lors de ce processus, l'humidité relative plus ou moins importante de l'atmosphère peut favoriser l'absorption d'hydrogène dans l'alliage selon la réaction suivante [10,102]:



Trois étapes se succèdent alors pour permettre la pénétration d'hydrogène : (i) une physisorption (p) de la molécule de dihydrogène, étape pilotée par des interactions faibles de type Van der Waals entre H_2 et les atomes à la surface de l'alliage ($H_{2(g)} \rightarrow H_{2(p)}$) (ii) une dissociation de la molécule de dihydrogène :



et enfin (iii) une chimisorption des atomes d'hydrogène qui se traduit par la création de liaisons plus fortes dues à la mise en commun de l'électron de l'hydrogène avec le nuage électronique du métal. La cinétique de dissociation de H_2 est très limitante et la couche d'oxyde natif à la surface de l'alliage ralentit globalement la cinétique de pénétration de l'hydrogène dans l'alliage, même si elle peut être modifiée par l'application d'une contrainte mécanique de façon significative [21,92]. Effectivement, la déformation plastique de l'alliage peut favoriser l'absorption d'hydrogène en permettant la rupture du film d'oxyde en surface, en modifiant l'énergie de surface ou en créant des défauts superficiels ou volumiques [103].

I.3.1.3. Diffusion de l'hydrogène réticulaire et notion de piégeage

Compte-tenu de son diamètre, estimé à 53 pm, une fois absorbé, l'hydrogène peut se localiser dans les sites interstitiels du réseau cristallin. La **Figure I- 28** montre que la structure cfc de l'aluminium présente des sites octaédriques dont le rayon vaut $R_O = 0,414 R_{Al}$ et tétraédriques de rayon $R_T = 0,225 R_{Al}$ [19]. Avec des tailles de sites interstitiels de l'ordre de $R_O=5,2 \times 10^{-2}$ nm et $R_T=2,8 \times 10^{-2}$ nm, l'insertion d'hydrogène dans la maille de l'aluminium se fait a priori préférentiellement au niveau des sites octaédriques [101] même si ce point reste toujours discuté [104].

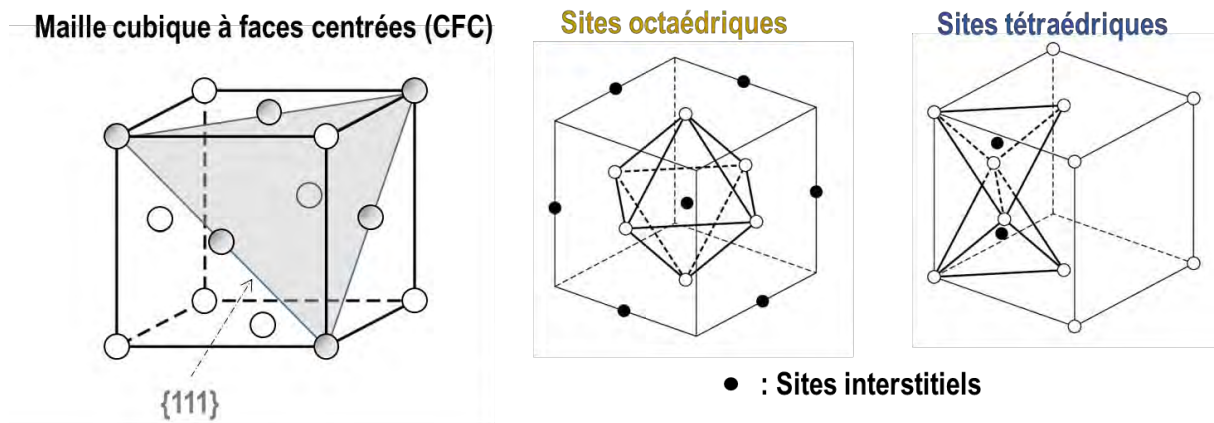


Figure I- 28 : Structure CFC et sites interstitiels octaédriques et tétraédriques [45].

La diffusion de l'hydrogène dans le réseau peut alors être décrite comme une succession de sauts d'un site interstitiel à un autre ; en l'absence de toute force de transport, les lois de Fick s'écrivent comme indiqué ci-dessous :

$$J = -D_{app} \overrightarrow{grad}(C_H) \text{ et } \frac{\partial C_H}{\partial t} = div(-D_{app} \overrightarrow{grad}(C_H))$$

Avec D_{app} le coefficient de diffusion réticulaire et C_H , la concentration en hydrogène. Dans les alliages d'aluminium haute pureté, Young et Scully ont plus précisément déterminé que la diffusion de l'hydrogène suit une loi d'Arrhénius entre 30 °C et 600 °C [105] :

$$D_{app} = 1,75 \pm 0,15 \times 10^8 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

Où E_m représente l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion de l'hydrogène réticulaire, qui dépend notamment du réseau cristallin et de la température. Dans ces travaux, elle a été évaluée à $16,2 \pm 1,5$ kJ/mol.

Toutefois, la diffusion de l'hydrogène ne dépend pas uniquement des gradients de concentration ; l'existence d'un champ de contrainte (qu'il soit dû à des contraintes internes ou qu'il résulte de l'application d'une contrainte externe), d'un champ électrique ou encore d'un gradient de température peut également avoir une influence sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage [106].

D'autre part, il existe un certain nombre de sites microstructuraux, qualifiés de « pièges », qui peuvent également modifier la diffusivité de l'hydrogène dans les alliages métalliques. En 1979, Pressouyre définit dans les aciers deux grandes catégories de sites de piégeage qu'il qualifie de réversibles et irréversibles [107]. Les premiers incluent les dislocations, les lacunes, les joints de grains faiblement désorientés tandis que les seconds correspondent aux joints de grains fortement désorientés et aux précipités (*Figure I- 29a* et *29b*). La *Figure I- 29c* traduit schématiquement les énergies impliquées dans la diffusion/piégeage de l'hydrogène au sein d'une microstructure : la diffusion réticulaire implique une énergie d'activation E_m pour que l'hydrogène passe d'un site interstitiel à l'autre qui peut se trouver modifier au niveau d'une hétérogénéité microstructurale. Dans ces zones où l'hydrogène voit son potentiel chimique diminuer, l'énergie nécessaire à apporter pour permettre son déplacement est plus importante. On définit alors une énergie de liaison H-piège, E_b , et une énergie de désorption E_d qui déterminent si le piège est irréversible ou non. Il est important cependant de noter que ces notions sont subjectives et largement dépendantes de la température et de la durée de maintien à cette température.

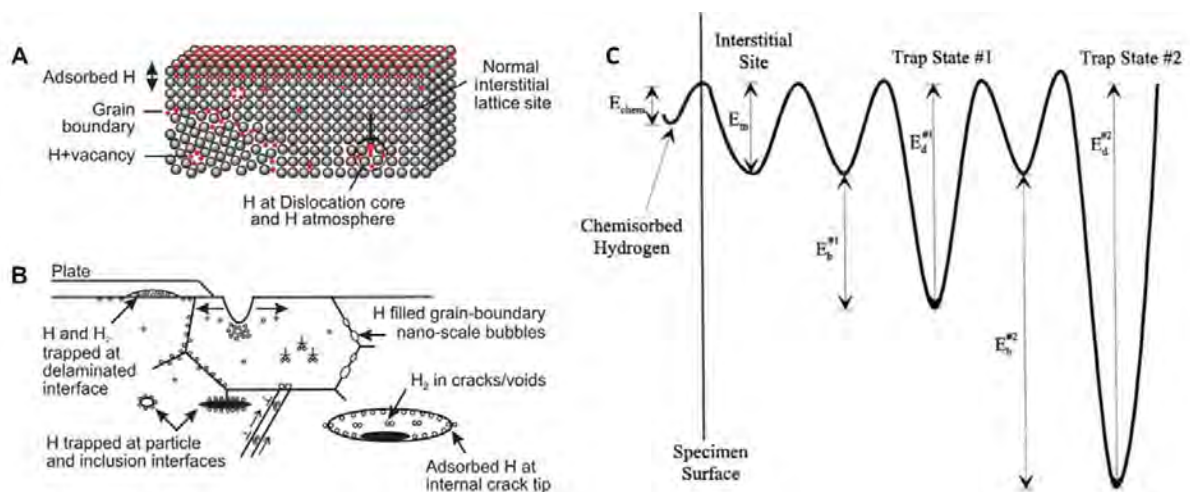


Figure I- 29 : Représentation schématique des sites de piégeage de l'hydrogène à l'échelle atomique (A) et à l'échelle microscopique (B) dans les matériaux [108]. C) Représentation schématique des énergies impliquées dans la diffusion et le piégeage de l'hydrogène [109].

Les sites de piégeage réversibles sont caractérisés par une énergie de liaison faible avec l'hydrogène, auquel cas la concentration en hydrogène dans le réseau dépend d'un équilibre local avec la concentration en hydrogène piégé. Dans le cas des pièges irréversibles, la barrière énergétique à franchir est trop importante pour que l'hydrogène puisse se dépiéger à température ambiante. Dans le cas des alliages d'aluminium, de nombreux sites de piégeage ont été détectés par thermodésorption (TDS) sur des alliages d'aluminium de natures différentes. Le *Tableau I- 4* offre une comparaison des résultats obtenus pour un alliage d'aluminium haute pureté et un Al-Li-Cu-Zr. Il est intéressant de constater que de plus nombreux sites de piégeage ont été détectés dans les alliages complexes, ce qui s'explique par la formation de nouvelles phases et la présence d'atomes en solution solide (SS). Il apparaît donc que toute hétérogénéité microstructurale peut

constituer un site de piégeage pour l'hydrogène. Pour les pièges de plus haute énergie néanmoins, il est difficile de fournir des informations par cette méthode du fait des phénomènes de formation/dissolution de phases qui ont lieu à relativement basse température dans les alliages d'aluminium et qui parasitent les données obtenues par TDS.

Par ailleurs, l'hydrogène est également susceptible de prendre des chemins déviés, des « courts-circuits » de diffusion qui lui permettent de pénétrer plus profondément dans l'alliage ; il peut notamment y avoir diffusion le long des joints de grains ou encore à travers les réseaux de dislocations [109–111].

Alliage	Site de piégeage	Energie de désorption (kJ/mol)	Energie de liaison (kJ/mol)
Al (99,999 wt%)	Sites interstitiels	15,3 ± 4,8	-
	Dislocations	43,5 ± 17,5	27,3
	Lacunes	84,8 ± 32,2	68,6
Al-Li-Cu-Zr	Sites interstitiels	15,1	--
	Li – SS	17,7	2,6
	δ' (Al ₃ Li)	40,3	25,2
	Dislocations	46,8	31,7
	Joints de grains / T (Al ₂ CuLi)	--	--

Tableau I-4 : Résumé des données d'énergies de piégeage mesurées par TDS sur un alliage d'aluminium haute pureté [109] et un alliage d'aluminium Al-Li-Cu-Zr [105].

Par conséquent, et en toute logique, on trouve des coefficients de diffusion variant de plusieurs ordres de grandeur (entre 10^{-16} et 10^{-11} m².s⁻¹) entre les différents types d'alliages d'aluminium. Oriani *et al.* ont donc proposé une modulation de ce coefficient de diffusion qui prend en compte la diffusivité dans le réseau D_0 , le nombre de sites de piégeage $N_{piège}$ et le nombre de sites interstitiels dans le réseau $N_{réseau}$ [109] :

$$D_{app} = \frac{D_0}{1 + \sum \frac{N_{piège}}{N_{réseau}} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)}$$

La diffusivité de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium est donc fortement dépendante de la microstructure, de la densité de pièges et également de l'énergie de liaison qui leur est associée. Une fois absorbé dans l'alliage, l'hydrogène peut donc soit diffuser soit se piéger dans la microstructure et il s'avère que malgré son faible rayon, en grande quantité, il est susceptible d'entraîner un abattement des propriétés mécaniques.

Dans les paragraphes qui suivent, il s'agit de discuter de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage en lien avec son interaction avec les hétérogénéités microstructurales. Les mécanismes de CSC et de FPH seront également discutés.

I.3.2. Interactions hydrogène – microstructure

I.3.2.1. Influence de l'hydrogène sur les propriétés de l'alliage

I.3.2.1.a. Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques

Il a été montré que les phénomènes de ségrégation/piégeage de l'hydrogène participaient à l'abatement des propriétés mécaniques. Par exemple, des approches numériques ont permis de mettre en évidence une diminution de l'allongement à rupture de l'ordre de 2 à 4% imputable à l'hydrogène localisé au niveau des joints de grains dans un alliage AA7018 [112]. D'un point de vue expérimental, la chute de l'allongement à rupture est l'une des plus fréquentes conséquences visibles de la présence d'hydrogène au sein d'un métal [21,113]. La *Figure I- 30* offre une comparaison des propriétés en traction d'un alliage 7050 aux états T6 et T74 à l'air et en milieu NaCl 3%, avec et sans potentiel cathodique appliqué. La polarisation cathodique permet de favoriser la réaction de réduction d'hydrogène et donc sa pénétration dans l'alliage. On note une diminution de l'allongement à rupture dans les deux cas lors de l'exposition au milieu corrosif et on note également une meilleure résistance à la CSC de l'état T7 par rapport à l'état T6 qui est principalement expliqué par la coalescence à l'état T7 des précipités intergranulaires qui de ce fait forment un chemin de dissolution discontinu. Des observations similaires ont été faites par Takano *et al.* qui ont étudié l'effet de l'hydrogène généré par polarisation cathodique en milieu H₂SO₄ [114].

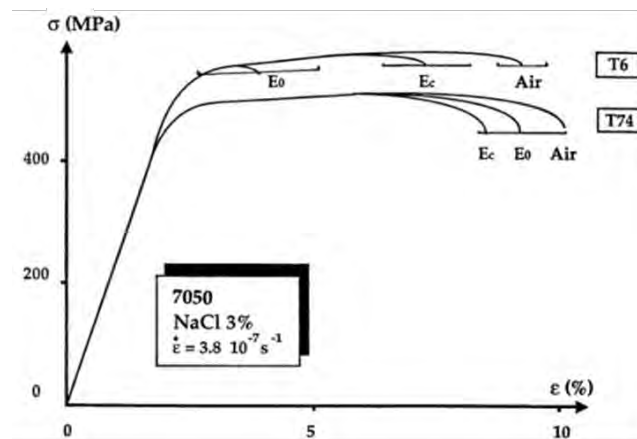


Figure I- 30 : Evolution de l'allongement à rupture de l'alliage 7050 aux états T6 et T74 en traction lente ($3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), à l'air, en milieu NaCl 3% au potentiel libre E_0 et avec application d'un potentiel cathodique E_c [94].

En second lieu, il a également été montré que l'hydrogène pouvait modifier la dureté des matériaux métalliques. De récentes études ont montré un durcissement des alliages d'aluminium 7000 après chargement cathodique, notamment dans le 7075-T6 [115]. Dans ces travaux, El-

Amoush *et al.* ont chargé en hydrogène des échantillons dans un mélange de méthanol (75% vol.), d'eau distillée (22.4% vol.), d'acide sulfurique (2.6% vol.) et de trioxyde d'arsenic (10mg/L), poison de recombinaison de l'hydrogène. Il a été montré par Microscopie Electronique à transmission (MET) que l'absorption de grandes quantités d'hydrogène en extrême surface induisait une forte augmentation de la densité de dislocations dans l'alliage.

Les évolutions des propriétés mécaniques dues à l'hydrogène sont souvent associées à des modifications de mécanismes de rupture se traduisant par l'apparition de zones de rupture fragiles sur les faciès. Ces changements sont essentiellement attribués aux interactions H-dislocations et aux phénomènes de piégeage pouvant conduire à des décohésions d'interfaces ou d'interphases et à des ruptures transgranulaires cristallographiques [21,92,93,116,117]. La **Figure I- 31** met en évidence deux modes de rupture fragiles sur un alliage 7000 contenant peu de cuivre, chargé en hydrogène puis rompu à 10^{-5} s^{-1} [112]. Il apparaît que l'alliage à l'état T4 présente un faciès beaucoup plus fragile, caractérisé par de la rupture intergranulaire (**Figure I- 31a**) tandis qu'à l'état revenu T6, l'effet de l'hydrogène est moins important : ce sont principalement des zones de rupture transgranulaires-fragiles qui ont été observées (**Figure I- 31b**), les différences ayant été attribuées à une plus faible diffusivité de l'hydrogène à l'état revenu et à la présence de particules intergranulaires.

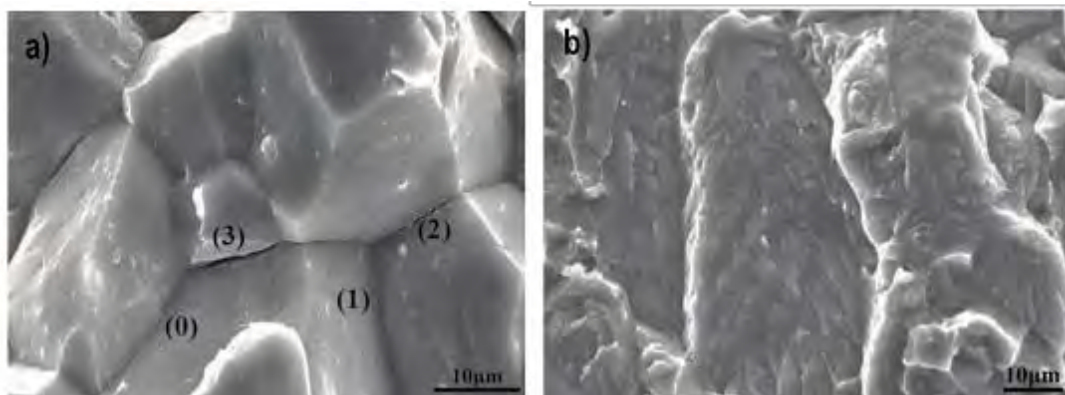


Figure I- 31 : Micrographies MEB obtenues sur un AA7108 chargé en hydrogène puis rompu en traction à une vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1} : **a) rupture intergranulaire fragile observée à l'état T4 b) rupture transgranulaire fragile observée à l'état T6** [112]

I.3.2.1.b. Influence de l'hydrogène sur le comportement en corrosion

En dehors des propriétés mécaniques, l'hydrogène est également susceptible de modifier le comportement électrochimique du matériau. Il a été observé qu'un enrichissement en hydrogène conduit à une diminution de la résistance à la corrosion qui se traduit par un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles comme on peut l'observer pour un alliage 7075-T6 [118]. Par ailleurs, une augmentation de la taille des piqûres a été observée lorsque la durée de chargement en hydrogène augmente. Des observations similaires ont été faites sur des alliages de la série 2000, dans lesquels une diminution du potentiel de corrosion a été mesurée

sur des échantillons chargés en hydrogène. Une modification de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire a également été observée, avec notamment une augmentation du nombre de ramifications de ces défauts en lien avec des phénomènes de courts-circuits de diffusion par les joints/sous-joints de grain [4].

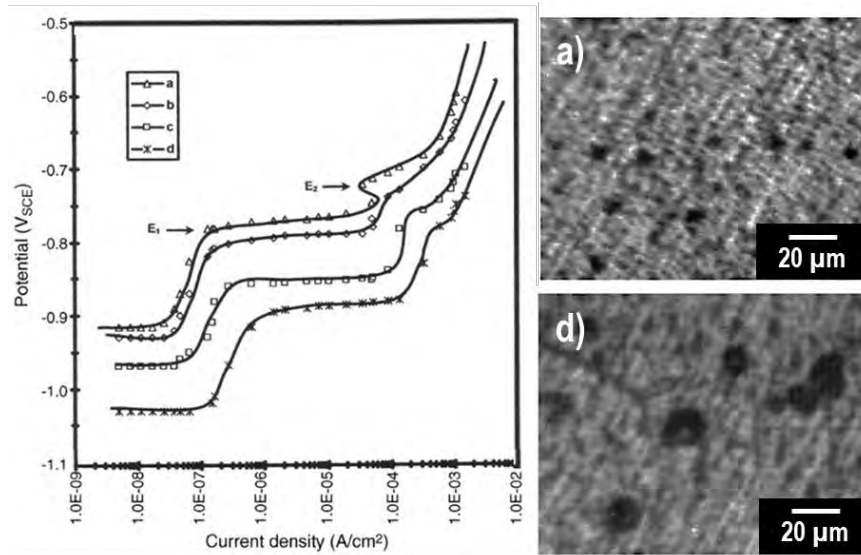


Figure I- 32 : Courbes de polarisation tracées en milieu NaCl 0,5 M pour un alliage 7075-T6 après a) 0 heure, b) 6 heures, c) 12 heures et d) 24 heures de chargement en hydrogène dans une solution d'acide sulfurique et de méthanol. Les micrographies optiques a) et d) sont lettrées suivant le code appliqué sur les courbes de polarisation [118].

I.3.2.2. Retour sur la CSC – mécanismes de FPH

Les observations précédentes ont conduit de nombreux chercheurs à se questionner sur les mécanismes en jeu lorsqu'un alliage d'aluminium est exposé à un environnement agressif sous sollicitation mécanique. Le sujet est complexe puisque la plupart des mécanismes de CSC dans les alliages de la série 7000 font intervenir des notions de transport/diffusion/court-circuit de diffusion et de piégeage d'hydrogène en lien avec la microstructure, les gradients de contraintes et la plasticité [119]. Bien que ces mécanismes soient toujours sujets à discussion, l'objectif ici n'est pas de les remettre en cause mais de s'en servir comme base pour l'interprétation des résultats de ce travail de thèse. Parmi les mécanismes existants, certains comme la théorie de la « pression interne » qui suppose que l'hydrogène se recombine en H_2 dans les défauts microstructuraux [120] ou encore comme la formation d'hydrures [73,121] sont très peu évoqués pour les alliages d'aluminium car peu observés. Ici, nous allons nous attacher à décrire les principaux mécanismes de FPH susceptibles de concerner l'alliage 7046 :

- le modèle de décohésion HID (*Hydrogen-Induced Decohesion*) interne qui repose sur le fait que l'hydrogène peut réduire les forces de cohésion interatomique pour expliquer la rupture fragile [122,120].
- Trois mécanismes qui se basent sur les interactions hydrogène/plasticité :
 - le modèle HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) [123]

- le modèle de Lynch, AIDE (*Adsorption-Induced Dislocations Emission*) [124]
- le modèle de Magnin, également appelé CEP (*Corrosion Enhanced Plasticity Model*) [125].

I.3.2.2.a. Modèle de décohésion interne (HID : Hydrogen-Induced Decohesion)

Le modèle HID est l'un des premiers à avoir été proposés pour expliquer le rôle de l'hydrogène dans la microstructure des alliages métalliques [122,108,126]. Il repose sur le fait qu'en quantité suffisante, l'hydrogène pourrait perturber localement l'environnement électronique des atomes du métal, abaissant ainsi la contrainte de cohésion interatomique. La rupture fragile interviendrait lorsque la contrainte normale appliquée à l'alliage devient supérieure à la contrainte de cohésion interatomique.

Toutefois, peu de preuves expérimentales permettent de soutenir ce mécanisme, à part éventuellement la localisation d'hydrogène en grande quantité dans les joints de grains qui pourrait expliquer la rupture intergranulaire [21,92]. Des bulles de dihydrogène ont en effet été observées sous le faisceau d'électrons lors d'observations MET de joint de grains d'un alliage 7000 exposé à la vapeur d'eau. Il est possible que l'énergie apportée par le faisceau crée des lacunes qui piègent l'hydrogène, ce dernier étant initialement sous forme atomique puis se recombinaison sous forme de bulles, ce qui expliquerait ces observations. Les joints de grains peuvent jouer en effet un double rôle :

- Celui de courts-circuits de diffusion qui facilitent le déplacement de l'hydrogène dans l'alliage [127,128].
- Celui de sites de piégeage, notamment au niveau des précipités intergranulaires comme le suggèrent les études de Saitoh *et al.* réalisées sur des alliages Al-Cu [110]. Des accumulations d'hydrogène ont été mises en évidence par autoradiographie du tritium dans les joints de grains contenant des précipités intergranulaires.

I.3.2.2.b. Modèle de Lynch (AIDE : Adsorption-Induced Dislocation Emission)

Le modèle de Lynch est basé sur l'adsorption d'hydrogène ou sa localisation dans les sites interstitiels des premières couches atomiques de l'alliage lors des processus de corrosion [129]. Sur la *Figure I- 33* ci-dessous, l'hydrogène adsorbé abaisse les contraintes nécessaires à l'émission de dislocations depuis la pointe de défaut par des mécanismes qui ne sont pas détaillés dans ce modèle mais qui seraient liés à une diminution de l'énergie de cohésion induite par l'hydrogène au sein du réseau métallique. La plasticité est localisée en amont de la fissure et des nano-cavités se forment. Dans la littérature, leur formation est attribuée tantôt à la rupture locale ductile (lorsque la plasticité est suffisante), tantôt à la coalescence des lacunes générées par l'émission des dislocations dans les deux directions symétriques en pointe de fissure [130]. Dans

les deux cas, c'est la nucléation de ces nano-cavités qui permet à la fissure de progresser jusqu'à atteindre une échelle macroscopique.

Néanmoins, certains auteurs remettent en cause le rôle de l'hydrogène adsorbé et estiment que c'est l'hydrogène réticulaire qui interagit avec les dislocations. Depuis 1996, ce modèle a toutefois évolué en prenant en compte des mécanismes empruntés à d'autres modèles présents dans la littérature, comme le modèle HELP qui propose un transport de l'hydrogène par les dislocations ou le modèle de Magnin qui met en avant un adoucissement en pointe de fissure. Ces deux mécanismes seront discutés dans les paragraphes suivants.

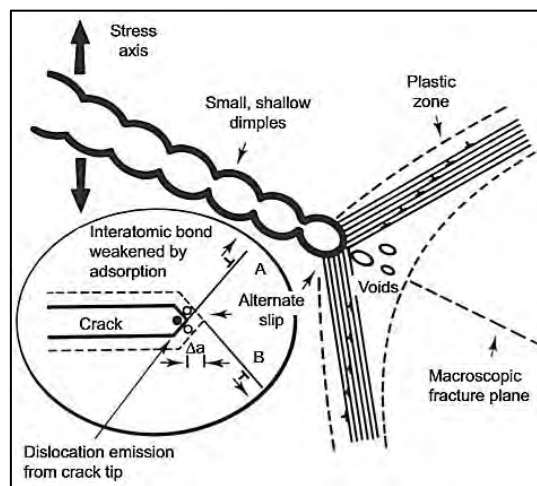


Figure I-33 : Représentation schématique du modèle de Lynch (modèle AIDE) [108].

I.3.2.2.c. Modèle HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity)

Le modèle HELP, d'abord proposé par Beachem *et al.* [131] puis par Birnbaum, suppose que l'hydrogène est susceptible de réduire les interactions élastiques entre dislocations et entre les dislocations et les obstacles microstructuraux. Cet effet serait dû à la présence d'atmosphères de Cottrell d'hydrogène autour des dislocations induisant une diminution de la ductilité macroscopique du matériau. Des travaux récents menés par Kamoutsi *et al.* ont d'ailleurs mis en évidence le piégeage de l'hydrogène au niveau des dislocations par des mesures de thermodésorption sur un alliage 2024 écroui à différents taux de déformation. Les résultats de la **Figure I-34** montrent que la quantité d'hydrogène piégé au niveau des dislocations augmente jusqu'à environ 6% d'écrouissage avant de décroître de nouveau. Ce phénomène a été attribué au fait que, pour des taux d'écrouissage trop importants, la quantité d'hydrogène qui entre dans le métal est plus faible ou au fait que la densité de dislocations diminue pour des taux d'écrouissage élevés en raison d'interactions entre dislocations de signes opposés [132].

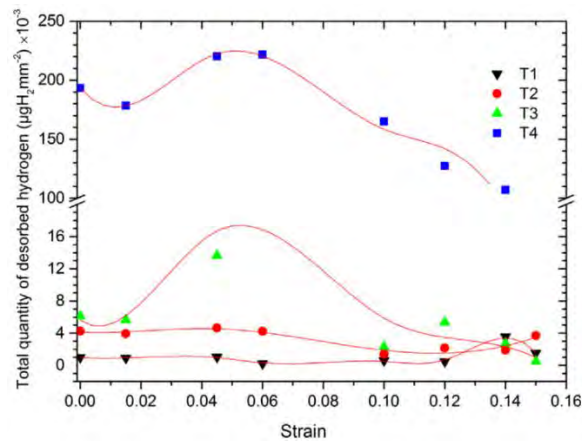


Figure I-34 : Synthèse des résultats de TDS sur un alliage 2024 : **quantité totale d'hydrogène associée à chacun des sites de piégeage en fonction du taux d'écroutissage (T1 : hydrogène diffusible, T2, T3 et T4 : pièges irréversibles avec T3 associé aux dislocations et T4 à la phase S)** [132].

Des observations à l'aide d'un MET environnemental sur des alliages d'aluminium 7075, 7050 et haute pureté ont permis de montrer qu'il y avait une forte influence de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations, quelle que soit leur nature (coin, vis ou mixte) [117,133]. De même, Robertson [134] a observé sur des lames minces d'un acier austénitique 310S sollicité en traction, une diminution de la distance entre dislocations en présence d'hydrogène. La **Figure I-35** montre une densification des dislocations en présence d'hydrogène. Des travaux plus récents de Lu *et al* ont par ailleurs confirmé par calcul *ab initio* l'existence de fortes énergies de liaison entre l'hydrogène et les dislocations ; par ailleurs, en plus de faciliter l'émission des dislocations, l'hydrogène accroît fortement leur mobilité [135].

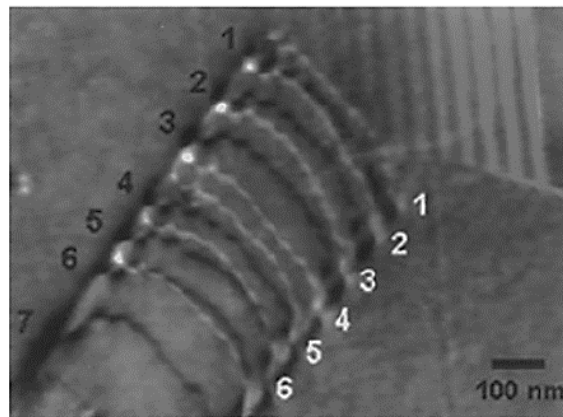


Figure I-35 : Evolution de la distance inter-dislocations dans un acier austénitique 310S sollicité en traction dans un MET sans atmosphère d'hydrogène (dislocations en noir) et avec atmosphère d'hydrogène (dislocations en blanc) [134].

La diminution des interactions élastiques entre dislocations proposée par le mécanisme HELP a été étudiée par Ferreira *et al.* dans un alliage d'aluminium haute pureté [136]. Des observations in-situ réalisées à l'aide d'un MET environnemental ont permis de mettre en évidence une augmentation de la mobilité des dislocations et une diminution des interactions qui limitent habituellement leur empilement. Une étude récente de Sofronis et Robertson propose un modèle de diffusion qui prend en compte le transport de l'hydrogène par les dislocations, le long

des gradients de contrainte et le piégeage au niveau d'autres défauts microstructuraux [137]. Ce modèle a permis de simuler numériquement les profils de concentration en hydrogène en avant de la pointe de fissure et il a été montré que le transport de l'hydrogène par les dislocations contribue à une augmentation de la concentration locale en cet élément, plus importante que celle proposée par les modèles de diffusion classiques. Cela permettrait d'expliquer pourquoi des teneurs suffisantes en hydrogène peuvent être atteintes pour mener à la rupture. Ces résultats supposent un effet de l'hydrogène sur le mouvement des dislocations mais également un transport de l'hydrogène par ces mêmes dislocations.

Outre la diminution des énergies d'interaction des dislocations avec leur environnement, un second phénomène nourrit le mécanisme HELP : l'inhibition du glissement dévié des dislocations en présence d'hydrogène. Cette hypothèse est notamment supportée par les travaux de Ferreira *et al.* réalisés sur de l'aluminium haute pureté [138] et sur un acier 310S [139]. Cette caractéristique est reliée à la notion d'énergie de défaut d'empilement, espace créé lors du glissement dévié et ces travaux ont montré que cette énergie est plus faible en présence d'hydrogène, ce qui se traduit par une diminution de la probabilité de glissement dévié. La conséquence principale est un glissement planaire, localisé dans peu de plans de glissement, ce qui favorise la formation d'empilements de dislocations.

Ce mécanisme propose que l'hydrogène pénètre préférentiellement en pointe de fissure, du fait du champ de contrainte hydrostatique ; il y induirait tout d'abord un adoucissement du métal puis un durcissement en avant de cette zone. En effet, l'extrême localisation de la plasticité conduirait alors à une diminution de la contrainte d'écoulement et donc à une rupture plus rapide. Ce mécanisme suppose une rupture macroscopique fragile mais caractérisée, à l'échelle microscopique par une ductilité très locale en relation avec la forte concentration en hydrogène en pointe de fissure.

I.3.2.2.d. Modèle de Magnin

Enfin, un modèle plus récent a été proposé par Magnin pour les alliages passivables et de structure cfc. Il repose sur l'exacerbation de la plasticité émise depuis la pointe de fissure assistée par la présence d'hydrogène. Les cinq étapes de ce mécanisme sont détaillées sur la **Figure I-36** :

1. La déformation plastique en pointe de fissure endommage le film passif et favorise l'émission de dislocations. Il y a alors dissolution anodique de la zone dénudée et par ce biais, injection de lacunes sur les plans de glissement (111) et également d'hydrogène si les conditions le permettent.
2. L'accumulation de lacunes et la présence d'hydrogène favorisent la localisation du cisaillement dans les plans (111) en augmentant la mobilité des dislocations en pointe

de fissure, ce qui induit par ailleurs un adoucissement extrêmement localisé. Cet effet évite que la fissure ne s'émousse, ce qui aurait pu mettre fin à la propagation.

3. Les dislocations, très mobiles, s'accumulent au niveau d'obstacles qui peuvent être soit l'interface entre la zone adoucie et la zone durcie, soit des obstacles présents dans la microstructure de l'alliage (les précipités par exemple).
4. Localement, le facteur d'intensité de contrainte critique, K_{1C} est atteint et la contrainte normale appliquée est suffisante pour générer un embryon de fissure en tête d'empilement, ce qui forme une micro-facette.
5. La déformation plastique générée au niveau de la pointe de la nouvelle fissure est accommodée par l'activation de nouvelles sources de dislocations dans le plan (111) symétrique du précédent par rapport à la direction de la contrainte et les surfaces nouvellement créées se repassivent : le processus se répète.

Ce mécanisme est principalement utilisé pour expliquer les mécanismes de fissuration transgranulaire fragile dans les aciers inoxydables. Néanmoins, D. Najjar s'est servi de ce modèle comme base pour étudier le comportement en CSC d'un alliage 7150 exposé en milieu NaCl 3% et a montré son intérêt en mettant en avant le caractère indissociable de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène [85]. Ce modèle a par ailleurs évolué avec la prise en compte, notamment, de la diminution des interactions entre dislocations et entre dislocations et précipités proposée par Lynch.

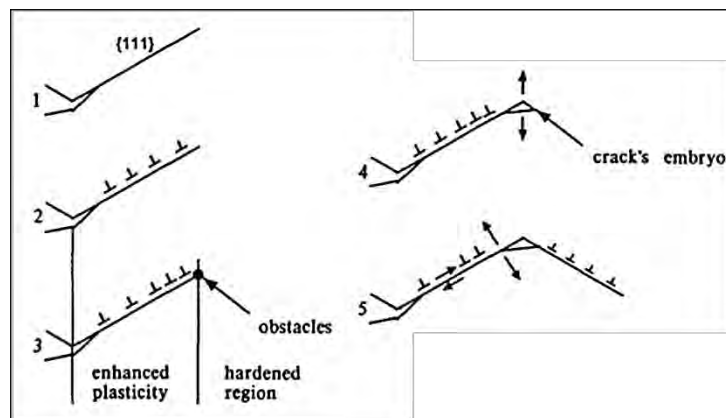


Figure I- 36 : fissuration induite par augmentation locale de plasticité, d'après Magnin (CEPM) [54].

I.3.2.2.e. Synthèse

Les différents mécanismes présentés pour décrire le comportement en CSC et en FPH des alliages d'aluminium 7000 reposent chacun sur des hypothèses différentes mais font cependant appel aux mêmes mécanismes. En réalité, la description réelle du comportement de ces alliages fait très certainement intervenir une combinaison de ces mécanismes. D'autre part, chacun d'entre eux peut se trouver prédominant selon la composition et la microstructure de l'alliage considéré, le milieu d'exposition et la nature des contraintes appliquées.

D'autre part, ces mécanismes ne prennent que peu en compte le piégeage de l'hydrogène dans l'alliage, qui peut également présenter une importance majeure. Une étude de Yamada *et al.* [140] suggère que l'hydrogène absorbé dans l'air ambiant et localisé au niveau des précipités intermétalliques grossiers favorise des densités de dislocations plus importantes autour de ceux-ci. La localisation de la plasticité favoriserait alors une rupture plus rapide en fatigue.

Cette notion est particulièrement importante, d'autant plus qu'outre le fait que Zn, Mg et parfois Cu peuvent précipiter en position intergranulaire, leur rôle vis-à-vis de la sensibilité à l'hydrogène des alliages de la série 7000 est très peu renseigné dans la littérature actuelle. Ducéré *et al.* ont récemment étudié par calcul *ab initio* les interactions entre l'hydrogène et des défauts élémentaires présents dans l'aluminium [141]. Parmi ceux-ci, ils ont notamment étudié la stabilité de l'hydrogène lorsqu'il est entouré de Zn, Mg et Cu en substitution dans les sites tétraédriques et octaédriques proches. Le premier constat est que ces éléments en solution solide n'ont pas d'effet significatif sur le piégeage de l'hydrogène et qu'ils ne favorisent pas non plus l'accumulation d'hydrogène dans l'aluminium. Il a également été conclu que c'est la structure du défaut, plus que sa nature chimique qui influe sur le comportement de l'hydrogène. Le rôle des éléments d'alliage en solution solide n'est donc pas clairement établi (contrairement à ce qui a été précédemment montré dans des alliages Al-Cu-Li), mais cela n'exclut pas le fait que sous forme précipitée, ils peuvent avoir un effet sur le piégeage, notamment du fait des distorsions du réseau induites par les écarts de paramètres de maille entre les précipités et la matrice qui peuvent contribuer à augmenter la solubilité locale en hydrogène [142].

Dans leurs travaux, Saitoh *et al.* ont étudié le comportement de l'hydrogène dans des alliages Al-Cu et Al-Mg₂Si par autoradiographie du tritium [110]. Ils ont montré que l'hydrogène ne se comporte pas de la même façon vis-à-vis des zones GP dans les deux types d'alliage ce qui a été attribué à des différences de champs de contrainte autour de ces amas : dans le cas des alliages Al-Cu, les champs de contrainte de traction constituent des sites de piégeage dans lesquels l'hydrogène distord moins le réseau tandis que, dans les alliages Al-Mg₂Si, le champ de contrainte en compression repousse l'hydrogène. De même, dans un alliage Al-6 pds% Zn- 2 pds% Mg [143], il a été observé que la distorsion autour des zones GP repousserait l'hydrogène. Lorsque la séquence de précipitation se poursuit, ces auteurs ont également observé, via l'utilisation de tritium, que ce dernier ne se piège pas au niveau des précipités η' mais qu'il est susceptible de se piéger à l'interface entre les précipités η -MgZn₂ intergranulaires et la matrice.

Enfin, des travaux récents se sont intéressés à l'influence du Zn sur la sensibilité à la corrosion des alliages de la série 7000 [144]. Dans ces travaux, une augmentation de la quantité de Zn permet de réunir les conditions afin de former des phases T-Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ dans la matrice et bien que leur rôle ne soit pas clairement mis en avant, il est supposé que ces précipités puissent

jouer le rôle de sites de piégeage irréversibles pour l'hydrogène pour expliquer la meilleure résistance à la propagation de fissures de CSC des alliages contenant plus de Zn.

Il apparaît donc que l'ajout de Zn et de Mg induit une modification du comportement de l'hydrogène dans l'alliage. Cependant, le rôle des précipités intragranulaires n'est pas établi et les mesures globales de teneur en hydrogène sont difficiles à réaliser compte-tenu de la forte énergie de piégeage. En témoignent notamment les spectres TDS de la **Figure I- 37** réalisés par Kamoutsi *et al.* Une comparaison des mesures réalisées sur un alliage 2024 après mise en solution et trempe (SQ) et après un traitement de maturation de trois jours (SQA) met en évidence une quantité d'hydrogène mesurée à 600 °C beaucoup plus importante après différentes durées d'exposition en milieu EXCO pour le second traitement. Cela laisse penser que le site de piégeage détecté est associé à la présence de phase S-Al₂CuMg (équivalent des précipités η dans les alliages de la série 7000).

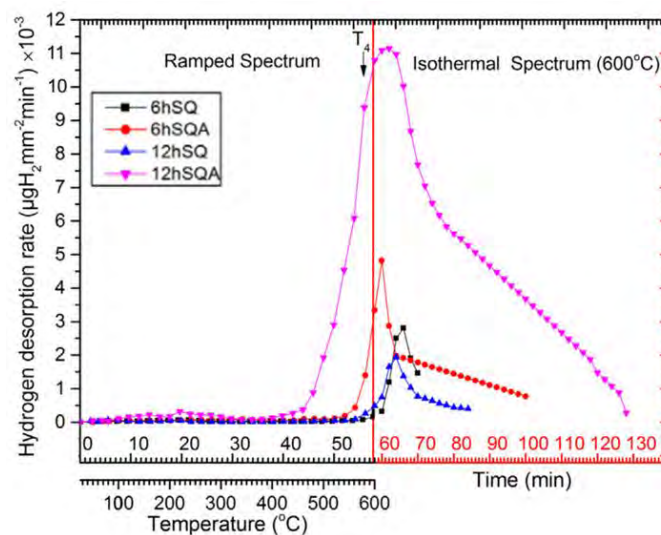


Figure I- 37 : Spectres de TDS tracés pour un alliage 2024 mis en solution puis trempé (QA) et sur un alliage mûri (SQA) après avoir été exposé 6h et 12h en milieu EXCO [132].

Enfin, outre ce rôle piégeant, Young et Scully ont également montré que les particules durcissantes peuvent favoriser un ralentissement de la pénétration d'hydrogène [105]. Des essais de désorption isotherme ont été réalisés entre 150 °C et 400 °C et une loi de type Arrhenius a été utilisée pour remonter au coefficient de diffusion apparent à 25°C. Ce dernier diminue avec le changement d'état thermomécanique, avec, dans l'ordre, $D(\text{sous-revenu}) > D(\text{revenu au pic}) > D(\text{sur-revenu})$, ce qui est cohérent avec l'amélioration de la tenue en CSC des alliages de la série 7000 lorsqu'ils sont sur-revenus. Cela suggère également que les particules durcissantes peuvent ralentir la diffusion de l'hydrogène. Néanmoins, les valeurs choisies pour faire ces calculs sont issues d'extrapolation et les températures de désorption choisies peuvent également induire des modifications microstructurales.

I.3.3. Conclusion du chapitre

Les conditions d'exposition en corrosion sous contrainte génèrent une situation de couplage idéale pour permettre à l'hydrogène de pénétrer dans les alliages d'aluminium. En particulier dans ceux de la série 7000, pour lesquels c'est à l'hydrogène qu'est attribuée la majeure partie de l'abatement des propriétés mécaniques après exposition à un milieu agressif. Il a notamment pu être observé que les modes de ruptures relatifs à une fragilisation par l'hydrogène, uniquement, donnent lieu à des zones de rupture très similaires à celles observées à l'issue d'essais de CSC.

Une fois à l'intérieur de l'alliage, l'hydrogène peut diffuser à travers le réseau mais également interagir avec les hétérogénéités microstructurales, ces dernières lui permettant de diffuser plus facilement (joints de grains, dislocations) ou le piégeant. Concernant ces interactions, les principaux mécanismes de FPH proposent d'attribuer à l'hydrogène un effet sur l'augmentation locale de la plasticité, en permettant notamment des concentrations accrues de dislocations au niveau des obstacles présents dans le réseau.

Toutefois, ces mécanismes sont généraux, et peinent parfois à être justifiés dans le cas des alliages d'aluminium de la série 7000, d'autant plus que de nombreuses pistes restent peu explorées, telle l'influence de la localisation de l'hydrogène sur la réponse mécanique. Ceci peut notamment s'expliquer par le fait que l'aluminium présente une microstructure particulière qui tend à évoluer pour des températures relativement basses (~ 80 °C). A l'heure actuelle, les principales méthodes de détection de l'hydrogène reposent en effet sur des mesures de désorption qui nécessitent d'atteindre des températures permettant le dépiégeage, généralement supérieures à 100 °C.

Conclusion de la partie I

La littérature propose de nombreux articles qui mettent en avant le rôle de l'hydrogène lors des processus de corrosion sous contrainte et plus particulièrement dans les alliages d'aluminium Al-Zn-Mg. Compte-tenu des contraintes environnementales de plus en plus sévères et des politiques d'amélioration continue, il n'est pas étonnant de constater une augmentation du nombre de travaux sur le sujet, comme le suggère la **Figure I- 38**. Néanmoins, bien que les résultats soient nombreux sur les aciers ou encore sur les superalliages, les travaux sur les alliages d'aluminium restent peu nombreux, et en partie en raison de difficultés techniques.

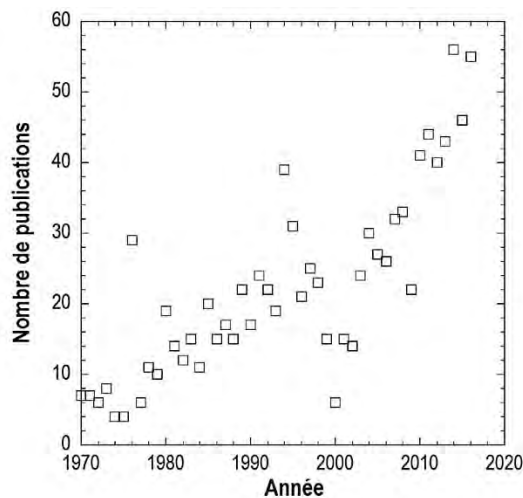


Figure I- 38 : Evolution du nombre de publications relatives à la fragilisation par l'hydrogène dans les alliages d'aluminium Al-Zn-Mg sur ScienceDirect.

De manière générale, il ressort que le comportement en CSC des alliages d'aluminium de la série 7000 est dépendant à la fois des mécanismes de dissolution à la surface mais également de l'absorption et de la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. Ce dernier est en effet associé à une amplification de la plasticité localisée sur les hétérogénéités microstructurales et conduisant à la rupture prématurée de l'alliage. Toutefois, la diversité des résultats et le nombre de mécanismes existants suggèrent que trop de paramètres sont impliqués pour faire un constat général. C'est pour cela que la démarche scientifique adoptée dans cette étude vise dans un premier temps à découpler les paramètres en jeux : la seconde partie du manuscrit est consacrée à la caractérisation de la microstructure de l'alliage et son influence sur son comportement en corrosion et en CSC.

Cette première étape constitue un préambule nécessaire pour savoir comment appréhender les études plus fines. Très peu de travaux dans la littérature mettent en relation les mesures relatives à la pénétration d'hydrogène et les conséquences sur les propriétés mécaniques de l'alliage considéré. Il s'agit donc dans cette étude, de s'évertuer à toujours faire le comparatif entre les résultats obtenus sur des échantillons modèles, uniquement fragilisés par l'hydrogène,

et des échantillons testés en CSC. Il paraît évident que les interactions H-dislocations sont au cœur de la compréhension de la sensibilisation de l'alliage en présence d'hydrogène : elles feront donc l'objet d'une étude à part entière dans ce travail de thèse.

Pour ce qui concerne la détection de l'hydrogène toutefois, l'aluminium se présente comme un véritable défi compte-tenu des évolutions microstructurales que ce métal connaît dès 80 °C. Pour cette étude, une technique moins commune que la TDS, le SKPFM en l'occurrence, a été développée pour permettre de détecter l'hydrogène dans la microstructure. Néanmoins, cette technique ne permet pas de distinguer les sites de piégeage par des mesures directes ; différentes microstructures ont donc été générées, par des traitements thermiques et mécaniques, pour rendre compte du rôle de chaque paramètre métallurgique. C'est à cette étude qu'est consacrée la troisième et dernière partie de ce manuscrit.

Enfin, le dernier défi de cette étude consiste à proposer une optimisation métallurgique de l'alliage 7046 en vue de le rendre moins sensible à la CSC. La littérature met en évidence l'influence positive du traitement de durcissement sur la tenue en CSC comme en FPH des alliages Al-Zn-Mg. Or, bien que les hypothèses soient multiples, aucun consensus n'a abouti à ce jour ; c'est pourquoi une étude plus particulière de l'influence du revenu a également été réalisée, mettant en relation l'évolution de la diffusivité de l'hydrogène dans l'alliage à son comportement en CSC selon l'état métallurgique considéré.

La conclusion du manuscrit s'attache à mettre en relation les différentes observations faites afin de discuter, au regard des mécanismes déjà proposés dans la littérature, du comportement de l'alliage 7046 lorsqu'il est exposé en CSC.

Partie II. Comportement en corrosion et en corrosion
sous contrainte

Tables des matières – Partie II

Chapitre II-1. Méthode expérimentale.....	67
II.1.1. Préparation des échantillons	67
II.1.2. Caractérisation de la microstructure.....	68
II.1.2.1. Microscopie optique (MO).....	68
II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
II.1.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	70
II.1.3. Caractérisation des propriétés mécaniques	71
II.1.3.1. Essais de traction à vitesse de déformation imposée.....	71
II.1.3.2. Essais de microdureté	72
II.1.4. Caractérisation du comportement en corrosion et en corrosion sous contraintes	73
II.1.4.1. Montage expérimental et mesures.....	73
II.1.4.2. Caractérisation des défauts de corrosion.....	75
II.1.4.3. Caractérisation du comportement en corrosion sous contrainte	75
II.1.4.3.a. Essais à charge imposée	75
II.1.4.3.b. Essais à déformation imposée	77
II.1.5. Méthode de détection de l'hydrogène	78
Chapitre II-2. Microstructure et propriétés mécaniques.....	83
II.2.1. Composition et état métallurgique	83
II.2.2. Caractérisation de la microstructure.....	84
II.2.2.1. Caractérisation de la morphologie des grains.....	84
II.2.2.2. Caractérisation de la précipitation grossière et des dispersoïdes.....	86
II.2.2.2.a. Précipités intermétalliques grossiers.....	86
II.2.2.2.b. Dispersoïdes.....	89
II.2.2.3. Effet du traitement de revenu sur la précipitation fine.....	90
II.2.3. Propriétés mécaniques	92
II.2.3.1. Dispersion des résultats et direction de sollicitation	92
II.2.3.2. Influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques	93

II.2.4.	Conclusion du chapitre	99
Chapitre II-3. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte		101
II.3.1.	Comportement en corrosion	101
II.3.1.1.	Etude préliminaire : dispersion des résultats et influence des conditions d'exposition.....	101
II.3.1.2.	Influence du traitement thermique sur le comportement en corrosion	103
II.3.1.2.a.	Comportement électrochimique.....	103
II.3.1.2.b.	Morphologie de l'endommagement	105
II.3.1.3.	Discussion : mécanisme de corrosion par piqûre	110
II.3.1.3.a.	Initiation et propagation de la corrosion par piqûre.....	110
II.3.1.3.b.	Autres processus de dissolution anodique.....	113
II.3.1.4.	Sensibilité à d'autres formes de corrosion.....	116
II.3.1.4.a.	Corrosion intergranulaire.....	116
II.3.1.4.b.	Corrosion en milieu confiné	117
II.3.1.5.	Conclusions sur le comportement en corrosion.....	118
II.3.2.	Comportement en corrosion sous contrainte	121
II.3.2.1.	Comportement de l'alliage 7046 soumis à une sollicitation mécanique monotone en traction uniaxiale à l'air	121
II.3.2.2.	Influence de l'application d'une contrainte sur le comportement en corrosion	123
II.3.2.3.	Durabilité de l'alliage après exposition en milieu corrosif sous contrainte..	126
II.3.2.3.a.	Abattement des propriétés mécaniques et influence de l'hydrogène	126
II.3.2.3.b.	Analyse de l'endommagement.....	129
II.3.3.	Conclusion du chapitre	139

Chapitre II-1. Méthode expérimentale

L'état de l'art établi dans la première partie a permis de montrer l'importance de l'hydrogène ainsi que des phénomènes de dissolution sur le comportement en corrosion sous contrainte des alliages de la série 7000. La réponse d'un tel matériau à une sollicitation complexe générant une situation de couplage entre environnement agressif et sollicitations mécaniques constitue effectivement la question essentielle de ces travaux de thèse. Cela suppose, dans un premier temps, de caractériser les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion de l'alliage d'étude avant de coupler ces paramètres. Cette étude repose sur l'utilisation de techniques expérimentales, pour certaines développées pour les besoins de l'étude, qui seront présentées dans ce chapitre. L'alliage de référence utilisé est l'alliage d'aluminium 7046-T4. Dans cette partie, il a également été étudié à l'état T7-20, revenu pendant 20 heures à 150 °C.

II.1.1. Préparation des échantillons

Il est connu que les étapes de préparation de surface ont un impact non négligeable sur les résultats obtenus aussi bien à l'issue d'attaques métallographiques que d'essais mécaniques ou encore d'essais électrochimiques. Un soin particulier a donc été porté à la préparation des échantillons avant essai. Ce paragraphe est consacré à la description des échantillons et des préparations de surface appliquées pour toute l'étude. Dans le cas de certains essais spécifiques pour lesquels la méthode de préparation de surface est différente de celles détaillées ci-dessous, celle-ci sera précisée.

L'alliage 7046 utilisé dans cette étude se présente sous forme de tôles laminées de 2 mm d'épaisseur. On distingue la direction de laminage, notée L dans la suite du manuscrit, des directions travers court et travers long, notées respectivement TC et TL. Si le comportement en corrosion a été étudié dans les trois plans, la faible épaisseur de la tôle dans les plans L-TC et TL-TC a limité l'étude des propriétés mécaniques au plan de laminage, selon les directions L et TL.

Pour tous les essais, les échantillons ont été préparés par polissage mécanique graduel jusqu'au grade 1 μm , comme décrit dans le *Tableau II- 1*. L'utilisation du papier SiC au-delà du grade 1200 conduit à l'incrustation de carbures de silicium dans l'alliage, ce qui a nécessité l'utilisation de pâte diamantée dès le grade 9 μm . En ce qui concerne le choix du lubrifiant, l'éthanol a été utilisé pour les échantillons destinés à des observations au microscope, afin d'éviter la dissolution des particules intermétalliques grossières pendant le polissage. Néanmoins, dans le cas des échantillons destinés à une exposition en milieu corrosif, l'éthanol peut modifier le comportement électrochimique de surface de l'alliage. Les échantillons destinés à des essais de corrosion ont donc été polis en utilisant uniquement de l'eau distillée. De plus, afin que les états

de surface soient toujours comparables, cela a également été le cas pour les échantillons destinés à tout type d'essai autre que les observations métallographiques. Enfin, le nettoyage à l'eau distillée dans un bain à ultrasons (US) peut entraîner la pénétration d'hydrogène, raison pour laquelle il n'a pas été prolongé plus longtemps que 30 secondes entre chaque étape de polissage [101].

Papier de polissage	Grade	Lubrifiant	Vitesse de polissage	Nettoyage (Observations)	Nettoyage (Electrochimie)
SiC	1200	Eau courante	300 tours/min	Ethanol bain US 30 s	Eau distillée bain US 30 s
MD-Dur	Diamant 9 μm	Ethanol	300 tours/min	Ethanol bain US 30 s	Eau distillée bain US 30 s
MD-Dur	Diamant 3 μm	Ethanol	300 tours/min	Ethanol bain US 30 s	Eau distillée bain US 30 s
MD-Mol	Diamant 1 μm	Ethanol	150 tours/min	Ethanol bain US 30 s	Eau distillée bain US 30 s

Tableau II- 1 : Paramètres de polissage

II.1.2. Caractérisation de la microstructure

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les techniques mises en œuvre afin de caractériser la microstructure de l'alliage 7046 à différentes échelles. La plupart des techniques présentées ici ont également été utilisées pour analyser les défauts de corrosion, les faciès de rupture et toute autre caractéristique morphologique affectée par une exposition en corrosion sous contrainte.

II.1.2.1. Microscopie optique (MO)

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser la microstructure du matériau, la morphologie des défauts de corrosion et les fissures macroscopiques de corrosion sous contrainte. Un modèle de microscope *Olympus PMG3* équipé d'un boîtier numérique *Canon* a été utilisé, associé au logiciel de numérisation *Aphelion 3.2*. La plupart des micrographies obtenues ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel de traitement d'images, *ImageJ*, selon des protocoles systématiques.

La morphologie des grains a été observée par microscopie optique sur des échantillons préalablement soumis à une attaque électrochimique au réactif de Flick (3,5 mL HBF_4 , 96,5 mL H_2O). Pour cela, l'échantillon est immergé pendant 45 secondes en appliquant un potentiel de 15 V entre un bécher en inox et l'échantillon. Cette opération a été répétée à deux reprises avec un temps d'attente de 5 secondes pendant lequel l'échantillon est maintenu hors du milieu afin de

renouveler la couche limite dans laquelle les réactions ont lieu et de favoriser une dissolution plus homogène des joints de grains. La surface ainsi préparée a ensuite été observée sous lumière polarisée afin de révéler les grains.

II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour compléter les observations réalisées au microscope optique d'une part et pour caractériser les faciès de rupture des éprouvettes rompues en traction d'autre part. Un appareil de modèle *LEO-435-VP* a été utilisé. La plupart des clichés ont été réalisés avec une distance de travail (WD) de 19 mm, un courant de sonde de 500 pA et une tension d'accélération de 30 kV. Néanmoins, les paramètres auront pu être ajustés afin d'améliorer la qualité des clichés, notamment le WD qui a été modifié afin d'améliorer la profondeur de champ lors de l'observation des faciès de rupture. Pour analyser les précipités, l'imagerie par les électrons rétrodiffusés a été utilisée afin de faciliter l'analyse d'image en distinguant plus facilement les précipités de la matrice par leur composition chimique. Par la suite, les images ont été analysées avec le logiciel *ImageJ*.

Des analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie à l'aide d'un analyseur EDS *IMIX* ont permis d'apporter des données semi-quantitatives pour ce qui est de la composition chimique des précipités grossiers et de la matrice après les traitements thermiques.

L'étude du comportement en corrosion de l'alliage 7046 a également nécessité la réalisation de coupes FIB (*Focused Ion Beam*) réalisées avec un MEB/FIB *FEI* de modèle *HELIOS 600i* par Claudie Josse. Le principe de la découpe consiste à focaliser un faisceau d'ions Ga à la surface des échantillons de sorte à l'abraser. Pour cette étude, un volume de $50 \times 15 \times 15 \mu\text{m}^3$ a été abrasé. De cette manière, il est possible de réaliser une coupe transverse sans affecter la surface du métal. Un dépôt de Pt a été réalisé au niveau de la zone de découpe afin d'améliorer la qualité de la découpe en évitant l'apparition de franges à la surface de la zone à observer (*Figure II- 1*). Les échantillons ainsi découpés ont ensuite été observés à l'aide du MEB associé au FIB. Ces coupes ont été réalisées à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing.

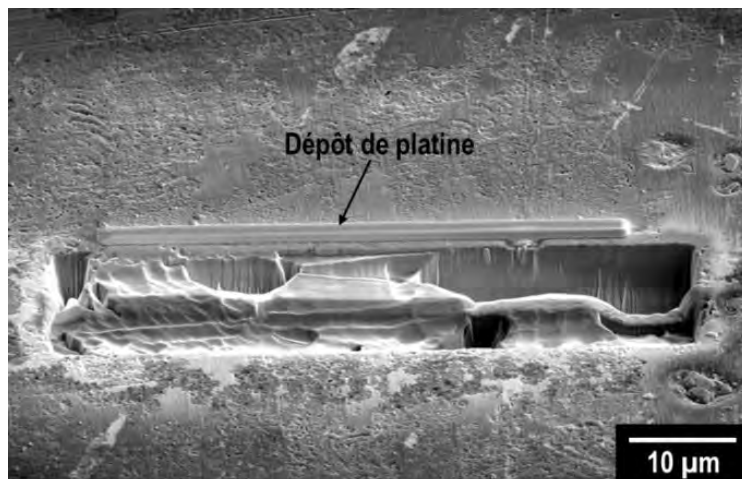


Figure II- 1 : Micrographie MEB de la surface du métal au cours d'une abrasion au FIB.

II.1.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour caractériser la précipitation fine non observable au MEB. Les analyses ont été réalisées sur un appareil de modèle *JEOL-JEM-2010* équipé d'un analyseur EDX dont la taille du spot varie entre 1,5 et 30 nm. La nature des précipités observés a été déterminée avec précision en combinant des analyses EDX et des clichés de diffraction lorsque la taille des précipités le permettait. Pour les précipités les plus petits, des images haute résolution ont été réalisées et c'est la transformée de Fourier de ces images qui a été analysée. Ces clichés ont ensuite été comparés avec les données du logiciel *CARINE*. On notera cependant, que les clichés en haute résolution ont été réalisés sur un appareil ne permettant pas de corriger les aberrations telles que l'astigmatisme des lentilles, pouvant conduire à une distorsion des clichés obtenus. Ces observations et analyses ont été réalisées à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing avec l'aide de Marie-Christine Lafont et Alessandro Pugliara, ingénieurs d'étude au CIRIMAT.

Les échantillons destinés au MET requièrent une préparation particulière qui les rend localement transparents aux électrons. Pour cela, les échantillons ont été polis mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 1200 de sorte que leur épaisseur atteigne environ 100 µm. Par la suite, les échantillons ont été découpés en disques de 3 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. Enfin, ils ont été amincis par voie électrolytique dans un *TENUPOL-5* (*Figure II- 2a*). Cette opération est réalisée dans un mélange de 900 mL de méthanol et 300 mL d'acide nitrique sous une tension de 20 V et maintenu à -15 °C afin de ralentir la cinétique de dissolution de l'échantillon. Les bords du trou ainsi formé sont suffisamment fins pour être transparents aux électrons (*Figure II- 2b*) et être observés au MET.

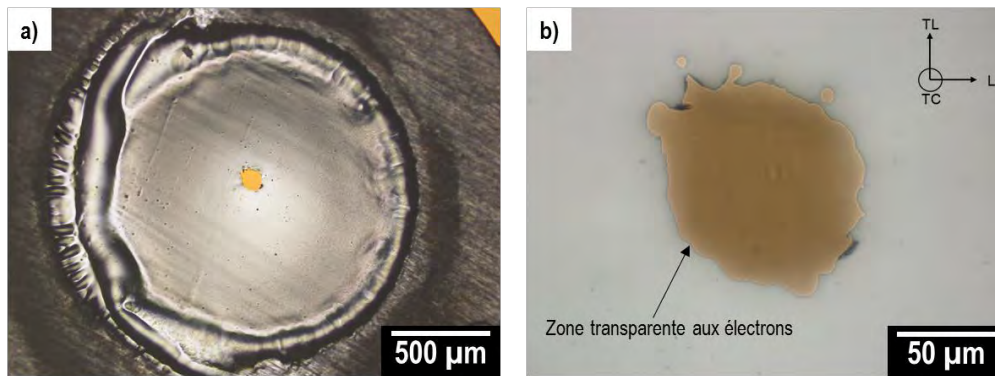


Figure II- 2 : Observation au Microscope optique d'une lame MET en alliage 7046-T4 : a) zone polie par voie électrolytique et b) agrandissement au niveau de la zone transparente aux électrons.

II.1.3. Caractérisation des propriétés mécaniques

Des essais mécaniques ont été réalisés afin de déterminer les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage, de réaliser les essais de CSC et d'évaluer la perte de propriétés mécaniques après exposition au milieu corrosif. Des essais à vitesse de déformation, à déformation et à charge imposées ont été réalisés selon le phénomène que l'on a souhaité étudier et selon les contraintes matérielles. Les essais de CSC seront décrits dans le paragraphe **II.1.4.3**.

II.1.3.1. Essais de traction à vitesse de déformation imposée

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique (MTS) bicolonne équipée d'une cellule de force de 30 kN et le logiciel *Testworks* a été utilisé pour acquérir les données. Les propriétés mécaniques du matériau ont été évaluées à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} sur des éprouvettes de type haltère dont les dimensions sont précisées sur la **Figure II-3a**. Les éprouvettes ont été usinées par électroérosion dans les directions L et TL. Ce procédé de fabrication peut affecter thermiquement les tranches mises en contact avec le fil de découpe, raison pour laquelle les éprouvettes ont été, après découpe, grossièrement polies à la main au papier SiC, du grade 600 jusqu'au grade 1200 afin de retirer 100 µm d'épaisseur et s'affranchir de cette zone. Néanmoins, des observations au MO après attaque électrochimique n'ont pas permis de révéler un changement de taille de grains sur les bords découpés au fil (**Figure II-3b**).

La déformation a été suivie au cours de l'essai à l'aide d'un extensomètre à couteaux positionné et maintenu à l'aide d'élastiques sur la partie utile de l'éprouvette. Le comportement mécanique de l'alliage a été caractérisé par la limite élastique à 2% de déformation ($R_{p0,2}$), la contrainte maximale (R_m) et l'allongement à rupture ($A\%$). Les courbes de traction ont été tracées en utilisant les valeurs vraies de la contrainte de la déformation, respectivement σ_V et ε_V avec,

$$\sigma_V = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \varepsilon_V = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)$$

F : force appliquée ; S_0 : section initiale de l'éprouvette ; L_0 : longueur utile de l'éprouvette ; ΔL : variation de longueur utile au cours de l'essai.

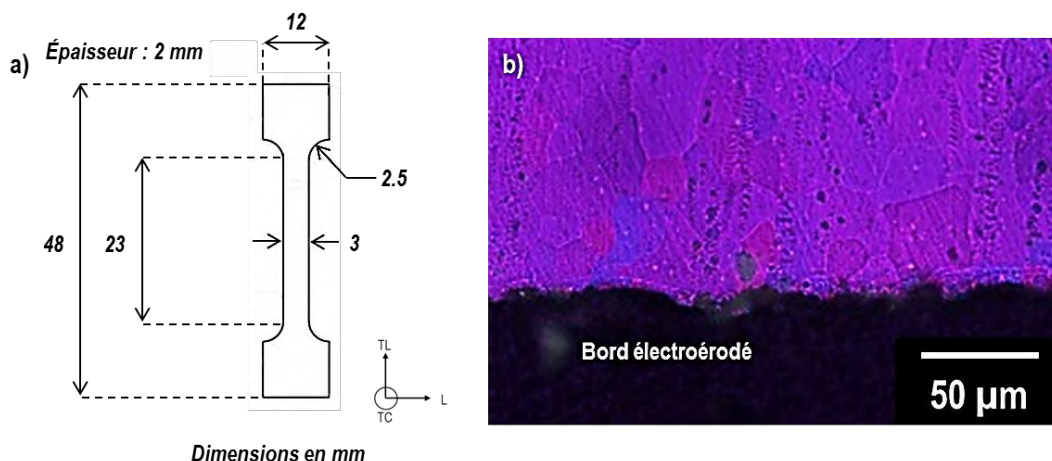


Figure II-3 : a) Géométrie des éprouvettes de tractions usinées suivant la direction de sollicitation TL et b) observation au MO en lumière polarisée du bord d'une éprouvette en 7046-T4 usinée par électroérosion après attaque électrochimique en milieu HBF₄.

Néanmoins, bien que ces grandeurs soient utilisées, elles sont définies sur la base d'hypothèses qui ne sont plus valables dans le domaine de striction. Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ sont tracées en connaissance de cause. De même, ce type d'essai ne permet pas une mesure précise des propriétés élastiques de l'alliage ; c'est pourtant à partir de l'analyse de ces courbes que le module d'Young, E , et le paramètre $R_{p0,2}$ ont été déterminés. Le module d'Young a été évalué sur la pente élastique en décharge, de sorte à s'affranchir des aberrations dues à la mise en tension de la ligne de traction. Une analyse plus précise ne trouverait pas de justification pour l'étude réalisée ici. La **Figure II- 4** représente schématiquement une courbe de traction ainsi que les grandeurs mesurées.

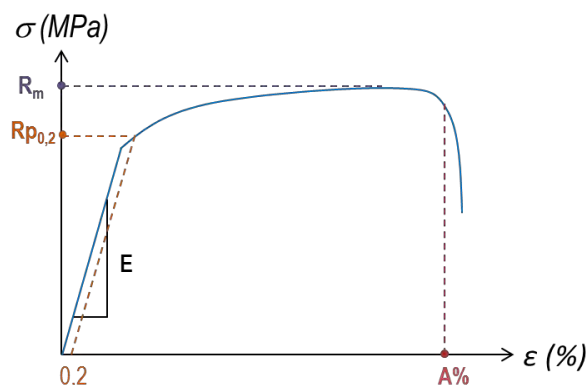


Figure II-4 : Représentation d'une courbe de traction et des grandeurs extraites.

II.1.3.2. Essais de microdureté

Des mesures de dureté ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre *BUEHLER-Omnimet 2100* équipé d'un indenteur Vickers. Une charge de 500 mg a été choisie en tenant compte de la faible épaisseur de la tôle étudiée. Les échantillons destinés à ce type d'analyse ont été préparés de la même façon que pour les observations microstructurales et les trois plans de la tôle ont été testés. Les dimensions de l'indent ont été analysées et traitées à l'aide du logiciel *Omnimet* pour remonter à la valeur de la dureté.

II.1.4. Caractérisation du comportement en corrosion et en corrosion sous contraintes

II.1.4.1. Montage expérimental et mesures

Dans la littérature, le comportement en corrosion sous contrainte des alliages d'aluminium de la série 7000 est classiquement étudié en milieu NaCl 0,6 M aéré [8] C'est donc dans ce milieu que la présente étude a été menée en veillant à contrôler les paramètres suivants :

- La température a été maintenue à 25 °C afin d'éviter toute influence de ce paramètre sur la cinétique des phénomènes de corrosion. Pour cela, un cryothermostat *JULABO* a été employé et relié au bac dans lequel les essais ont été réalisés.
- Des supports en plexiglas ont été fabriqués afin de maintenir constante la distance entre les électrodes et celle entre les électrodes et l'agitateur magnétique.
- La vitesse d'agitation des bains a également été maintenue constante pour tous les essais réalisés.

Pour la plupart des essais, un montage à trois électrodes, représenté sur la *Figure II- 5*, a été réalisé avec : l'électrode de travail que constitue le matériau d'étude, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre-électrode de Pt. L'électrode de référence utilisée est caractérisée par un potentiel de 0,24 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25°C et toutes les mesures de potentiel de cette étude sont faites par différence avec l'ECS. Pour ces essais, les électrodes de travail ont été fabriquées à partir de la tôle d'alliage d'aluminium 7046 ; un échantillon cubique est relié à un câble en cuivre et enrobé dans une résine époxy à froid (afin d'éviter toute évolution microstructurale) de sorte à ce qu'un seul des plans caractéristiques de la tôle soit exposé. Des échantillons ont été prélevés dans les trois plans de la tôle, avec des surfaces exposées de 1 x 1 cm² dans le plan L-TL et 0,2 x 1 cm² dans les plans L-TC et TL-TC. Dans les deux cas, la surface exposée a été choisie largement supérieure à la surface minimale représentative vis-à-vis du comportement en corrosion. Celle-ci a été évaluée en tenant compte de la fraction surfacique de précipités intermétalliques grossiers.

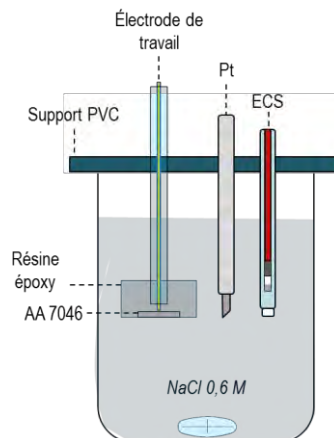


Figure II- 5 : Schéma du montage à 3 électrodes employé pour les essais électrochimiques.

Certains échantillons ont été anodisés en milieu H_2SO_4 afin d'éviter le développement de corrosion caverneuse à l'interface métal-résine (étapes détaillées dans le **Tableau II- 2**). Dans certains cas, seule cette interface a été protégée avec du silicone sur le plan exposé à l'électrolyte.

Etape	Solution	Température	i (A/dm ²)	Durée
Dégraissage/ Décapage	H_3PO_4 (58g/L)	40°C	-	3-4 min
Rinçage	Eau distillée	Ambiante	-	2-3 min
Anodisation	H_2SO_4 15 pds%	Ambiante	1,5	40 min
Rinçage	Eau distillée	Ambiante	-	2-3 min
Colmatage	Eau distillée	100°C	-	40 min
Rinçage	Eau distillée	Ambiante	-	2-3 min

Tableau II- 2 : Etapes mises en oeuvre pour l'anodisation des échantillons.

Le comportement électrochimique de l'alliage a été caractérisé par deux méthodes :

- Des mesures d'OCP, ou « Open Circuit Potential », qui consistent à mesurer l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps.
- Des courbes de polarisation potentiodynamiques, qui consistent à mesurer l'évolution de la densité de courant global à la surface du métal en fonction du potentiel appliqué. Lors de ces essais, les branches cathodiques et anodiques ont été tracées séparément après un maintien à E_{corr} de 15 minutes. Une vitesse de balayage en potentiel de 250 mV/h a été imposée afin de travailler avec des durées d'essais acceptables sans masquer de phénomène électrochimique.

Des essais de corrosion intergranulaire accélérés ont également été réalisés sur le site de C-TEC, à Voreppe par Romain Bergeron. Suivant les normes ISO11846 (version amendée par BMW), les échantillons ont été préparés selon les étapes décrites dans le **Tableau II- 3**. Ils ont ensuite été attaqués dans une solution de $30 \pm 0,1$ g de NaCl et $10 \pm 0,1$ mL de HCl 37% volumique dans 1L d'eau déminéralisée de pH $0,9 \pm 0,1$ selon le protocole suivant :

- Chaque échantillon a été placé dans un bécher indépendant.
- Les béchers ont été remplis de la solution d'attaque de sorte à respecter un ratio de 5 mL/cm² d'échantillon.
- L'ensemble a été placé dans un système de chauffage pendant $24 \text{ h} \pm 15 \text{ min}$ à une température de 30 ± 1 °C.

Les échantillons ont ensuite été rincés à l'eau courante puis à l'eau désionisée et à l'acétone avant d'être observés en coupe.

Etape	Milieu	Température	Durée
Dégraissage	Acétone	Ambiante	-
Décapage	NaOH 5% massique	60 ± 1 °C	1 min ± 5 s
Rinçage	Eau courante	Ambiante	-
Immersion	HNO ₃ 70% volumique	Ambiante	1 min
Rinçage	Eau déionisée	Ambiante	-
	Acétone	Ambiante	-

Tableau II- 3 : Préparation de surface selon la norme BMW.

II.1.4.2. Caractérisation des défauts de corrosion

Les défauts de corrosion ont été observés au microscope optique et au MEB sur des échantillons après exposition aux milieux corrosifs précédemment décrits, rinçage à l'eau distillée et séchage à froid. Sur la base de la bibliographie, les défauts ont été observés en surface et en coupe, dans le plan perpendiculaire au plan d'exposition pour caractériser les types de corrosion auxquels l'alliage est sensible. Concernant les observations en surface, un polissage miroir à la pâte diamantée 3 µm a été réalisé pendant 1 minute pour retirer les dépôts de corrosion qui se seraient formés pendant l'exposition au milieu corrosif et qui pourraient masquer une partie des défauts de corrosion. Les observations ont été complétées par des analyses réalisées avec l'analyseur EDS.

II.1.4.3. Caractérisation du comportement en corrosion sous contrainte

II.1.4.3.a. Essais à charge imposée

Une partie de l'étude a été réalisée en milieu aqueux NaCl 0,6 M dans une cellule d'essais développée dans la thèse de Clément Berne [145]. Cette cellule se compose d'une enceinte de corrosion de 2,6 L montée autour d'une machine de traction bicolonne *MTS* dotée d'une cellule de charge de 10 kN. La solution corrosive aérée, thermostatée à 25°C dans un échangeur double paroi en verre, circule dans la cellule au centre de laquelle l'éprouvette est maintenue sous contrainte constante en traction uniaxiale (**Figure II- 6**). Pour cela, les têtes des éprouvettes reposent sur des goupilles en zirconium qui épousent les congés et permettent d'appliquer la charge souhaitée tout en évitant que l'éprouvette ne glisse.

Le suivi de la déformation des éprouvettes a été réalisé avec des capteurs LVDT fixés sur les mors de traction. Ce système se base sur la différence de déplacement entre les deux mors et ne permet pas d'avoir une mesure de la déformation du fût de l'éprouvette aussi précise qu'avec un extensomètre à couteaux. Néanmoins, la circulation du milieu corrosif génère des perturbations qui ne permettent pas l'utilisation d'un extensomètre. Pour le traitement des données, il est donc nécessaire de prendre en compte la raideur du montage, entre autre due à la

flexion au niveau des goupilles de zircone afin d'avoir une représentation la plus réelle possible de la déformation des éprouvettes.

Ce dispositif offre également la possibilité de réaliser des mesures électrochimiques au cours de l'essai. En effet, l'éprouvette peut être reliée électriquement à un potentiostat par l'intermédiaire d'un fil de cuivre serti dans l'une de ses têtes. Pour éviter d'éventuelles perturbations du courant, les mors en titane sont isolés du reste de montage par des gaines en téflon. Des mesures de potentiel et des courbes de polarisation peuvent être réalisées en parallèle.

Lors d'un essai de CSC, l'éprouvette préparée suivant le protocole précédemment décrit est mise en place dans la cellule. Une fois celle-ci refermée, le milieu corrosif est mis en circulation, mouvement qui sera maintenu pendant l'intégralité de l'essai afin de permettre une agitation de la solution. La mise sous contrainte est réalisée 15 minutes après l'immersion, à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} jusqu'à une valeur préalablement déterminée. Pour cette étude, les maintiens ont été réalisés à $80\%R_{p0,2}$ pour des durées choisies avant la rupture.

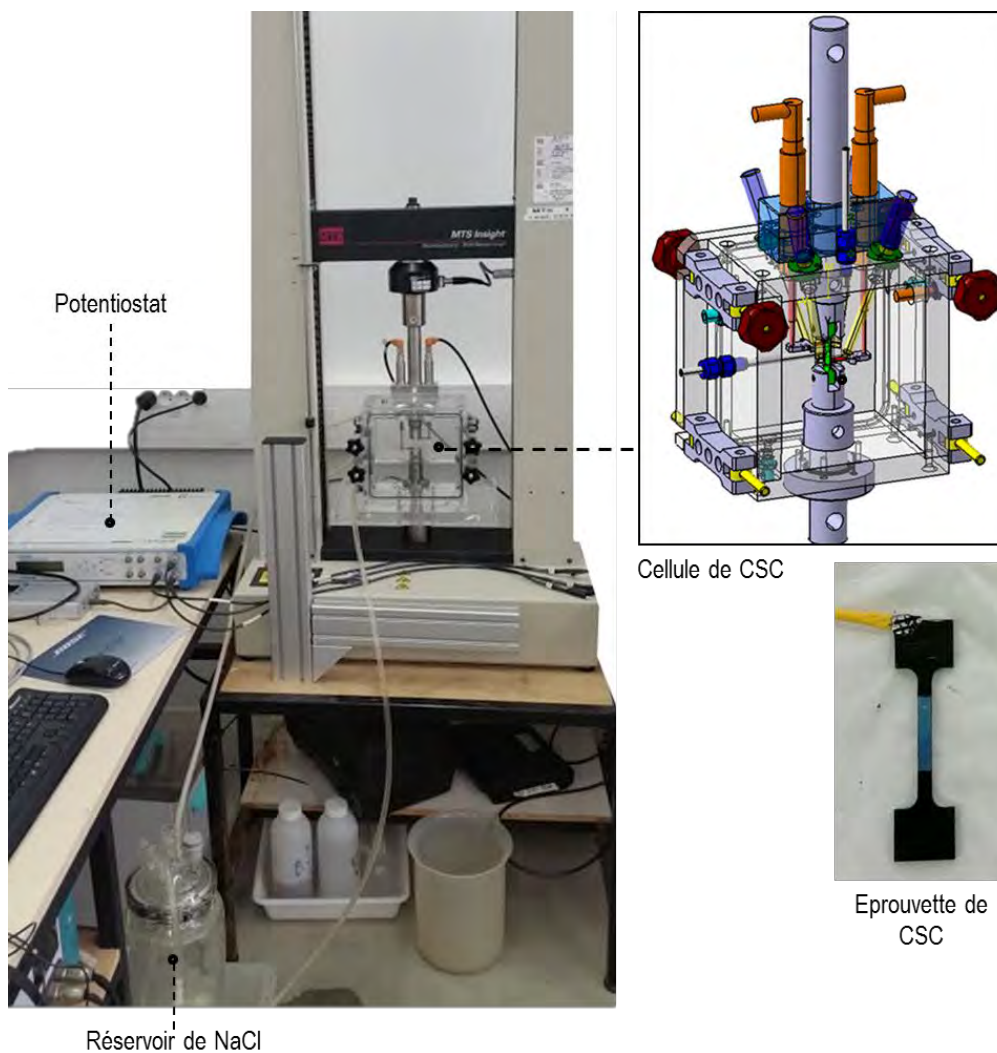


Figure II-6 : Description de la machine de CSC développée au CIRIMAT [145].

Pour ces essais, seul le plan L-TL des éprouvettes a été exposé au milieu corrosif. Pour cela, toutes les zones à protéger ont été vernies (deux couches appliquées) puis recouvertes de silicone. Ce dernier présente une meilleure adhérence que le vernis, ce qui évite les phénomènes parasites de corrosion caverneuse. Néanmoins, il est transparent à l'oxygène, contrairement au vernis, ce qui justifie son utilisation. La face exposée au milieu a été polie miroir jusqu'au grade 1 μm comme décrit précédemment.

II.1.4.3.b. Essais à déformation imposée

Des essais de flexion 4 points à déformation imposée ont été réalisés en milieu corrosif. Le principal avantage de ces essais est qu'ils peuvent être réalisés en très grand nombre en sollicitant un minimum de moyens matériels. En pratique, ils ont été menés sur des lames de flexion dont les dimensions sont précisées sur la **Figure II- 7a** et qui ont été masquées avec du vernis et du silicone comme précisé précédemment. Seule une fenêtre de 10 mm x 3 mm localisée entre les plots centraux a été exposée au milieu corrosif. Une seule des deux faces, en traction ou en compression, a été exposée à la fois afin d'éviter d'éventuels couplages galvaniques entre les deux zones soumises à des chargements mécaniques différents. Des bâtis de flexion en PMMA décrits sur la **Figure II- 7b** ont été utilisés ; la déformation souhaitée a été appliquée à l'aide d'une vis en acier en contact avec un plot en PMMA sur lequel reposent deux plots en alumine au niveau desquels la force est appliquée. La flèche imposée a été contrôlée à l'aide d'un comparateur mécanique précis au micromètre ; elle a été préalablement calculée au point M défini sur la **Figure II- 7b** [146] :

$$y(x_M) = \frac{Fl}{6EI} (3Ll + \frac{3}{4}L^2 + 2l^2)$$

Avec E , le module d'Young, F la force appliquée et L et l des longueurs caractéristiques des bâtis de flexion définis sur la **Figure II- 7b**. La force F à appliquer peut être calculée à partir de la contrainte que l'on souhaite imposer au matériau :

$$F = \frac{2\sigma(x_M)l}{e}$$

On définit également le moment quadratique, I , qui ne dépend que de la géométrie de l'éprouvette ; dans notre cas, il s'agit d'une poutre de section rectangulaire :

$$I = \frac{be^3}{12}$$

En parallèle de ces considérations expérimentales, un programme a été développé à l'aide du logiciel *Cast3em* afin de simuler la répartition des contraintes dans les lames de flexion selon la flèche imposée afin de confirmer les calculs.

L'un des intérêts de la flexion 4 points est de pouvoir distinguer le comportement du métal lorsqu'il est sollicité en traction ou en compression. Toutefois, on notera que l'une des difficultés ici réside dans le fait que les essais sont réalisés à déformation imposée ce qui implique que les éprouvettes peuvent relaxer pendant les essais.

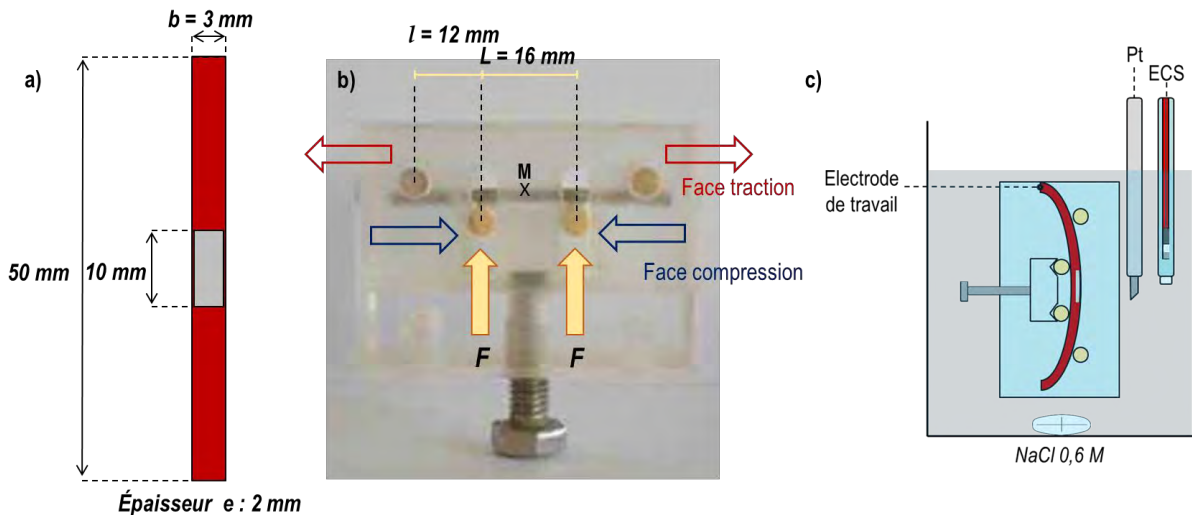


Figure II- 7 : a) Représentation schématique d'une lame de flexion masquée avec ses dimensions. b) Photographie d'un bâti de flexion 4 points utilisé dans cette étude et paramètres nécessaires au calcul de la flèche. c) Représentation schématique d'un montage de CSC à déformation imposée avec suivi du potentiel de corrosion.

Les essais de flexion ont été réalisés afin de visualiser l'évolution de la plasticité à la surface des échantillons suivant la force appliquée mais également pour réaliser des essais de corrosion sous contrainte (*Figure II- 7c*) moins coûteux en temps que ceux pratiqués à charge imposée. Les éprouvettes ont été serties avec des fils de cuivre avant d'être masquées et exposées en flexion 4 points dans le milieu corrosif. De cette façon, il a été ainsi possible de suivre l'évolution du potentiel de corrosion et de tracer des courbes de polarisation pendant les essais.

II.1.5. Méthode de détection de l'hydrogène

La quantité globale d'hydrogène contenue dans l'alliage a été mesurée à l'aide d'un doseur Bruker G8 GALILEO (*Figure II- 8a*). Le principe est le suivant : l'échantillon est placé dans un creuset en graphite (*Figure II- 8b*) qui est contact avec une anode en cuivre (*Figure II- 8b*) et une cathode entre lesquelles un courant est imposé, suffisamment élevé pour permettre la fusion de l'échantillon. Un gaz vecteur, de l'Ar dans le cas présent, est introduit dans le four et transporte les gaz sortant de l'échantillon, généralement H₂O, H₂ et CO parfois contenu dans le gaz vecteur. L'ensemble traverse trois tubes successifs comme cela est décrit sur la *Figure II- 8c* :

- Les tubes annotés 1 et 3 contiennent un tamis moléculaire constitué de particules sphériques de 2,5 mm de diamètre et caractérisé par une taille de pores d'environ 0,5 nm. Le tube 1 permet principalement d'éliminer l'eau, tandis que le tube 3 permet d'éliminer le CO₂ formé dans le tube 2.

- Le tube 2 contient du réactif de Schütze (I_2O_5) qui permet de convertir sélectivement CO en CO_2 sans affecter l'hydrogène. Le gaz passe ensuite dans le tube 3, dans lequel le dioxyde de carbone est piégé.
- Chacun des trois tubes est bouché par du coton afin de laisser passer le gaz et leur étanchéité est assurée par des joints positionnés à chacune de leurs extrémités.

En sortie, le gaz ne doit contenir plus que du H_2 dont la quantité est mesurée par catharométrie, c'est-à-dire que la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur « propre » et le gaz vecteur lorsqu'il est chargé en hydrogène déséquilibre un pont de Wheatson, ce qui permet de remonter à la quantité massique d'hydrogène. Le four a été adapté au dosage de l'aluminium, afin d'éviter qu'une couche d'oxyde Al_2O_3 ne se forme trop rapidement, tandis que le cœur de l'échantillon reste liquide ou bien que l'échantillon intégralement fondu ne se mette à bouillir. Dans ce cas, soit les gaz ne peuvent intégralement traverser la couche d'oxyde, ce qui invalide la mesure, soit la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le cœur fondu génère des contraintes qui, lorsqu'elles sont trop importantes, conduisent à l'éclatement de l'échantillon et du creuset qui le contient (*Figure II- 8f*). Les mesures ont été validées uniquement si les échantillons ont fondu correctement (*Figure II- 8e*).

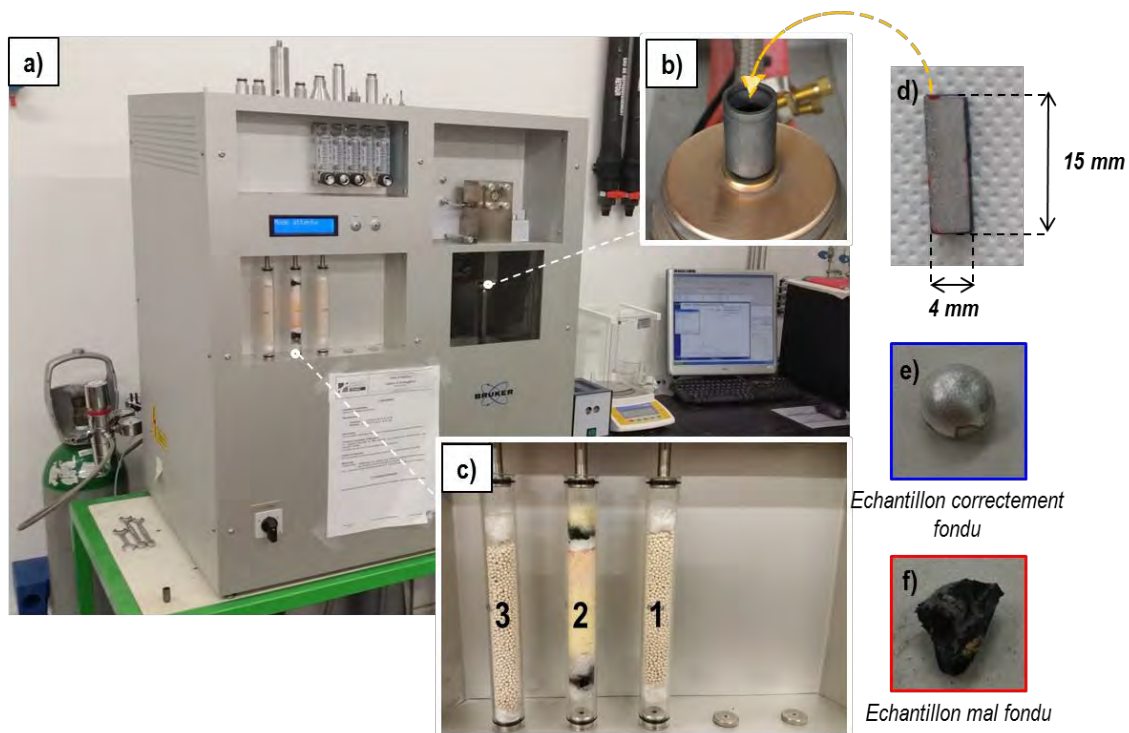


Figure II- 8 : a) Photo du doseur Bruker G8 GALILEO utilisé pour cette étude ainsi que des creusets en graphite (b), des filtres (c) et des échantillons (d). **Les photographies e) et f) montrent respectivement un échantillon correctement fondu et un échantillon qui s'est oxydé trop rapidement et a mal fondu.**

Les échantillons ont été préparés de sorte que leur masse et leurs dimensions soient optimales. La taille des creusets limite celle des échantillons à $18 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$. Par ailleurs, les alliages d'aluminium se passivent instantanément à l'air ambiant ; la couche qui se forme en

surface contient de l'hydrogène et pour des masses trop faibles, il est possible que le rapport surface/volume (S/V) des échantillons devienne trop important et fausse les mesures. De façon à déterminer la masse optimale des échantillons, des dosages de la teneur en hydrogène résiduelle dans des échantillons d'alliage 7046 sain ont été réalisées : les différents échantillons préalablement polis miroir (1 μm) avaient une masse variant entre 100 et 600 mg ; les résultats sont présentés sur la **Figure II- 9**. On observe qu'en dessous de 120 mg, les quantités d'hydrogène dosées sont très élevées et augmentent lorsque la masse des échantillons diminue, ce qui a été attribué au fait que la concentration en hydrogène dans la couche d'oxyde devient trop importante par rapport à la quantité d'hydrogène globale contenue dans l'alliage. En tenant compte de ces résultats, une masse de 300 mg a été choisie pour cette étude pour deux raisons :

- Il s'agit de la masse pour laquelle les mesures sont le plus répétables avec 1 ppm massique de précision.
- Deux géométries d'échantillons ont été testées pour cette masse :
 - o Des parallélépipèdes de 15 x 4 x 2 mm³ correspondant à un rapport S/V de 0,5.
 - o Des parallélépipèdes de 15 x 8 x 1 mm³ correspondant à un rapport S/V de 1.

Le fait que la quantité d'hydrogène dosée soit similaire dans les deux cas confirme le fait que le rapport S/V n'a pas d'effet sur la mesure pour cette masse et que l'hydrogène dosé est majoritairement contenu dans le cœur de l'alliage.

Enfin, on note également une augmentation de la dispersion des mesures lorsque la masse des échantillons augmente. Après fusion, les coupons utilisés prennent habituellement une forme sphérique homogène ce qui n'a pas été le cas pour ceux de 600 mg. Cette observation laisse supposer que les dimensions des échantillons dans ce dernier cas sont trop importantes et rendent la fusion difficile, expliquant ainsi la dispersion des résultats.

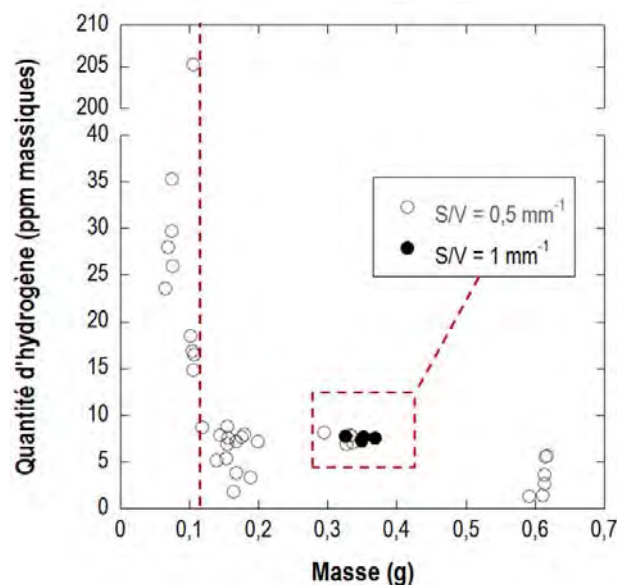


Figure II- 9 : Evolution de la quantité d'hydrogène mesurée avec le doseur Bruker G8 GALILEO dans l'alliage 7046-T4 sain en fonction de la masse des échantillons

Finalement, lorsque c'était possible, ce sont des parallélépipèdes de $15 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ qui ont été utilisés dans cette étude (*Figure II- 8d*). Avant le dosage, les échantillons ont été polis manuellement avec du papier SiC 1200 et de l'éthanol ($<5 \mu\text{m}$ polis) afin :

- De limiter l'effet de la couche d'hydroxyde dans le cas des coupons sains
- De retirer les dépôts de corrosion qui se forment à la surface des échantillons dans le cas des échantillons exposés au milieu corrosif.

Lors de ces étapes, on a veillé à ce que les échantillons ne soient pas nettoyés dans un bain US pour éviter de modifier la distribution de l'hydrogène à l'intérieur du métal. Dans la plupart des cas, les échantillons ont été dosés immédiatement après l'exposition au milieu corrosif. Néanmoins, lorsque cela n'a pas été possible, les échantillons ont été conservés dans un canister d'azote liquide maintenu à une température de 77 K (-195 °C) afin de limiter la désorption de l'hydrogène.

Chapitre II-2. Microstructure et propriétés mécaniques

II.2.1. Composition et état métallurgique

Le matériau retenu pour cette étude est un alliage d'aluminium 7046 dont la composition chimique est donnée dans le **Tableau II- 4**. En complément des données fournies par Constellium, des analyses ont été réalisées à la microsonde de Castaing par Philippe de Parseval à la plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing, et ont confirmé ces compositions (Annexe A).

Élément	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Zr	Mn	Cr	Ti
C-TEC	Bal.	6,6-7,6	1,0-1,6	<0,25	<0,4	<0,2	0,1-0,18	<0,3	<0,2	<0,06
Mesures microsonde	Bal.	7,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,16 ± 0,02	0,2±0,8	0,03 ± 0,006	0,1 ± 0,02	-	-	-

Tableau II- 4 : Répartition massique des éléments chimiques dans l'alliage d'aluminium 7046 produit par Constellium Technology Center (C-TEC). Analyses réalisées par microsonde de Castaing.

Dans cette partie de l'étude, nous nous intéresserons à deux états métallurgiques de l'alliage 7046 qui correspondent aux traitements thermomécaniques décrits sur la **Figure II- 10** :

- un état T4, sous la forme d'une tôle mince obtenue grâce à un traitement primaire qui consiste en une étape de coulée, d'homogénéisation et de laminage à chaud puis à froid. Un traitement de mise en solution est réalisé puis la tôle a naturellement mûrie sur plusieurs années, assurant une microstructure bien stabilisée.
- Un état T7, directement produit à partir de la tôle à l'état T4, laquelle a été durcie par précipitation par un traitement de revenu de 20 heures à 150 °C. La rampe de montée en température a été imposée à 20 °C/h. Cette étape a été suivie d'une trempe à l'eau de 8 minutes et d'une maturation de deux semaines qui permet au matériau d'acquies ses propriétés mécaniques finales. Cet état sera dénommé T7-20 dans la suite du document, en référence à la durée du revenu.

Le traitement thermique permettant le passage de l'état T4 à l'état T7-20 est réalisé pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage en favorisant la précipitation de phases durcissantes et en modifiant l'état de précipitation aux joints de grains. Il ne modifie pas la taille de grains, la répartition et la taille des précipités intermétalliques grossiers. Aussi, dans la suite de ce chapitre, ces paramètres microstructuraux ne seront décrits que pour l'alliage 7046 à l'état T4, les résultats étant aussi valables pour l'état T7-20. Les deux états métallurgiques seront distingués lorsqu'il s'agira de comparer les changements microstructuraux à une échelle plus fine.

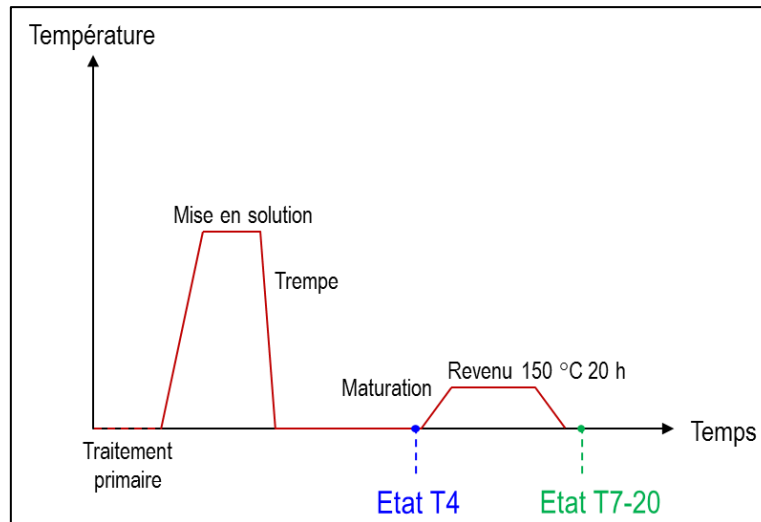


Figure II- 10 : Représentation schématique des traitements de durcissement structural appliqués à l'alliage 7046 à l'état T4 et à l'état T7-20.

II.2.2. Caractérisation de la microstructure

II.2.2.1. Caractérisation de la morphologie des grains

L'histoire thermomécanique de l'alliage le fait passer par des microstructures pour lesquelles la morphologie des grains, la répartition des éléments d'alliage, la nature, morphologie et distribution des précipités diffèrent. Bien que dans son état final, l'alliage présente généralement une microstructure homogène, les traitements antérieurs peuvent influencer son comportement mécanique et son comportement en corrosion. Pour ce qui concerne l'alliage 7046, avant les étapes de durcissement structural, l'alliage a été laminé à chaud puis à froid, ce qui permet d'aboutir à une structure fibrée qualifiée de T3 et dont un exemple est présenté sur la *Figure II- 11a*. Il s'agit, dans cet exemple, d'une tôle analogue à celle étudiée. On note une hétérogénéité de la taille des grains qui sont plus fins à cœur qu'en peau. Par ailleurs, cette étape de laminage génère des contraintes internes dues à l'érouissage ce qui, une fois de plus, peut affecter l'isotropie des propriétés de l'alliage. Après cette étape, l'alliage a donc été mis en solution et l'énergie emmagasinée sous forme de dislocations pendant le laminage permet la recristallisation du matériau. L'alliage ainsi élaboré est alors à l'état T4 et sa microstructure est présentée sur les *Figure II- 11b* et *11c*, sur lesquelles on peut visualiser des grains relativement isotropes quel que soit le plan observé. Les observations présentées sur des deux figures sont bien relatives à la tôle étudiée.

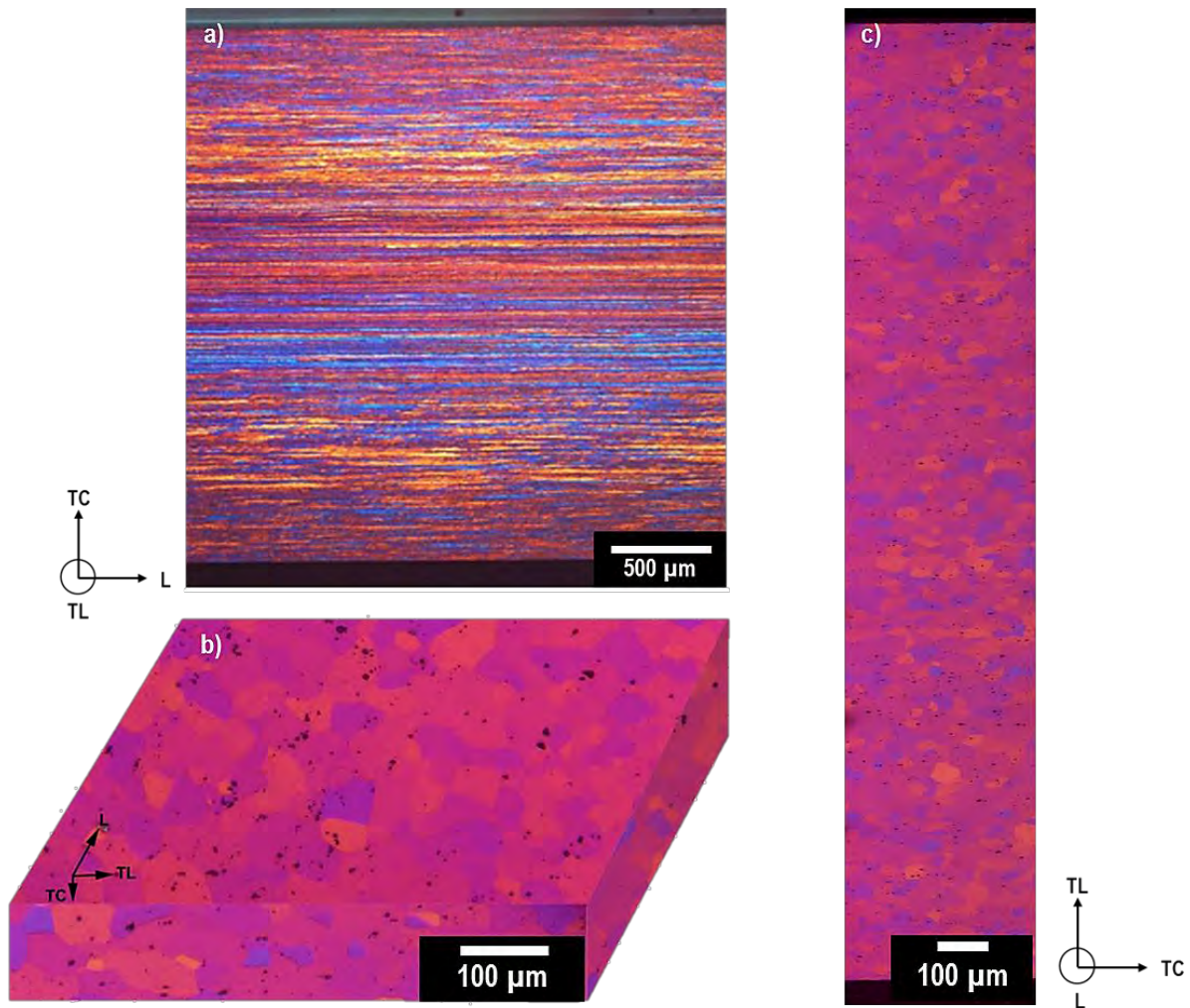


Figure II- 11 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée a) Image d'un alliage Al-Zn-Mg à l'état T3 fournie par C-TEC. Images de la tôle d'alliage d'aluminium 7046 étudié après attaque électrochimique dans HBF_4 ; b) Photomontage permettant de visualiser la tôle en surface et c) photomontage montrant une section complète dans le plan TC-TL.

A partir de ces images, la taille des grains a été déterminée dans les trois plans caractéristiques de la tôle par la méthode des « intercepts linéaires ». Cette méthode consiste à compter le nombre de joints de grains qui traversent une ligne de longueur donnée dans une direction donnée. Dans les plans transverses, L-TC et TL-TC, cette méthode a été appliquée sur l'épaisseur de la tôle, dans des sections de 330 μm dans la direction TC, afin de comparer la taille des grains en peau et à cœur. De manière générale, aucune différence significative n'est observée pour ce qui concerne la taille des grains entre la peau et le cœur de la tôle. Ainsi, dans la direction L, les grains font en moyenne $30,9 \pm 4,8$ μm, leurs dimensions étant de $27,2 \pm 4,2$ dans la direction TL et $18,6 \pm 2,5$ μm dans la direction TC. On note donc une taille de grain légèrement plus faible dans la direction TC. Pour compléter ces résultats, un facteur d'allongement défini comme le rapport entre les dimensions des grains mesurées dans deux directions perpendiculaires a été calculé dans toute l'épaisseur de la tôle pour les trois plans caractéristiques, L-TC, TL-TC et L-TL. La **Figure II- 12** résume les résultats de ces mesures et permet de conclure, en tenant compte des écarts-types, que le facteur d'allongement, bien qu'il soit plus marqué dans les plans L-TC et TL-

TC, est globalement suffisamment proche de 1 pour que la forme des grains soit considérée comme isotrope, au moins du point de vue de la sensibilité à la corrosion. Robinson *et al.* notamment ont conclu, par une approche mathématique, qu'un allongement moindre permet de minimiser les défauts de corrosion filiforme [147]. Les résultats obtenus pour ce facteur d'allongement sont similaires quelle que soit la zone étudiée dans l'épaisseur de la tôle.

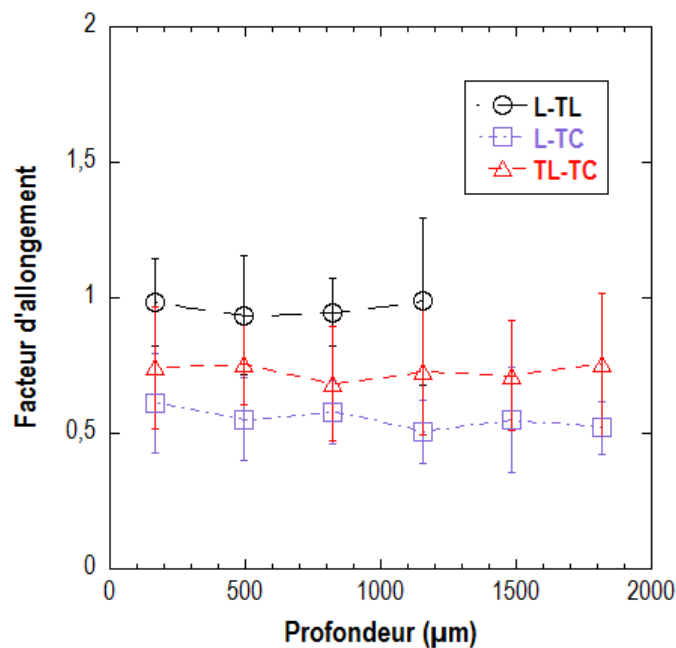


Figure II-12 : Evolution du facteur d'allongement des grains suivant le plan de la tôle considéré.

Ainsi, dans chaque plan, aucune évolution microstructurale critique relative aux grains et justifiant de porter une attention particulière au choix des zones de prélèvement dans la suite de l'étude n'a été observée à l'état T4. Néanmoins, d'autres facteurs sont à prendre en compte, comme par exemple les différentes échelles de précipités dont il sera question dans les paragraphes qui suivent.

II.2.2.2. Caractérisation de la précipitation grossière et des dispersoïdes

II.2.2.2.a. Précipités intermétalliques grossiers

Tout d'abord, la nature des précipités intermétalliques grossiers a été déterminée au MEB puis au MET par des analyses EDS et des clichés de diffraction. La **Figure II-13** montre la surface de l'alliage après polissage miroir et permet d'observer des particules de tailles variables réparties aléatoirement dans la tôle. Plus en détail, la **Figure II-13b** met en évidence un amas de précipités grossiers, probablement issus d'une fragmentation d'un précipité plus gros lors des étapes de laminage. Les précipités observés sont donc de formes et de tailles variables, certains ayant un diamètre équivalent d'environ 500 nm et d'autres, d'une dizaine de microns. Les analyses EDS de la **Figure II-13c** ont montré que ces précipités sont principalement constitués d'Al et de Fe.

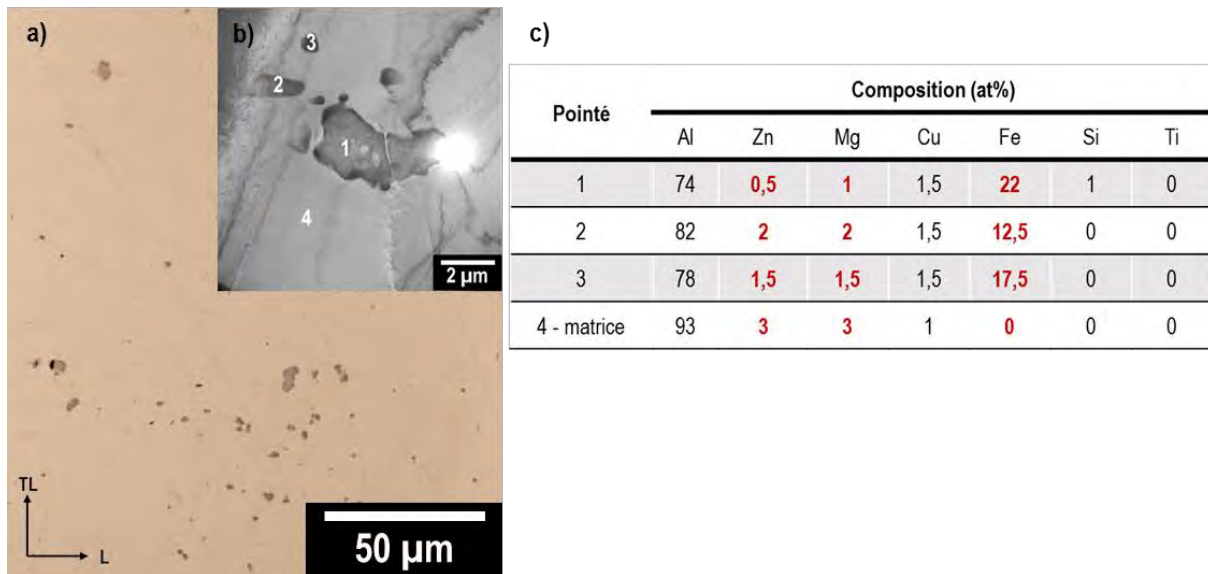


Figure II- 13 : a) Observation en microscopie optique de l'alliage 7046 poli miroir au grade 1 µm. b) Cliché MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 permettant de visualiser un groupement de précipités intermétalliques grossiers principalement constitués d'Al et de Fe. Le tableau (c) donne les résultats des analyses EDS correspondant aux points numérotés de 1 à 4 sur le cliché MET.

Compte-tenu de la taille de la poire d'interaction du détecteur EDS et de l'épaisseur des lames MET, ces données ne peuvent apporter que des informations semi-quantitatives. Pour compléter ces analyses, des clichés de diffraction ont donc été réalisés et ont permis de distinguer deux types de précipités :

- la plupart de ceux qui ont été observés sont de type Al_3Fe (Figure II- 14a), de structure monoclinique identifiée sur les clichés de diffraction donnés sur la Figure II- 14b et interprétés grâce au logiciel CARINE (Figure II- 14c).
- Plus rarement, des précipités relativement petits de taille comprise entre 350 et 600 nm, et principalement constitués d'Al et de Ti ont également été observés (Figure II- 14d). L'analyse des clichés de diffraction (Figure II- 14e et 14f) a permis d'identifier ces précipités comme des Ti_3Al de structure hexagonale compacte.

Enfin, des analyses EDS réalisées au MEB ont révélé la présence de précipités Al-Fe-Zn-Mg et Al-Fe-Zn-Cu qui n'ont pas pu être identifiés plus précisément puisqu'ils n'ont pas été observés au MET. Il est envisageable que les observations aux MET, localisées dans une zone de très faibles dimensions, n'ait pas permis de visualiser de tels précipités. Néanmoins, il est aussi probable que les teneurs en Zn, Mg et Cu mesurés par analyses EDS au MEB soient des artefacts de mesures prenant en compte la matrice environnante.

On notera enfin qu'aucun précipité riche en cuivre ou de type Mg_2Si n'a été observé dans l'alliage 7046 étudié contrairement à ce qui a pu être observé dans la littérature [13,25,57]. L'absence de ces précipités se justifie par les très faibles quantités de Cu et de Si mesurées dans l'alliage.

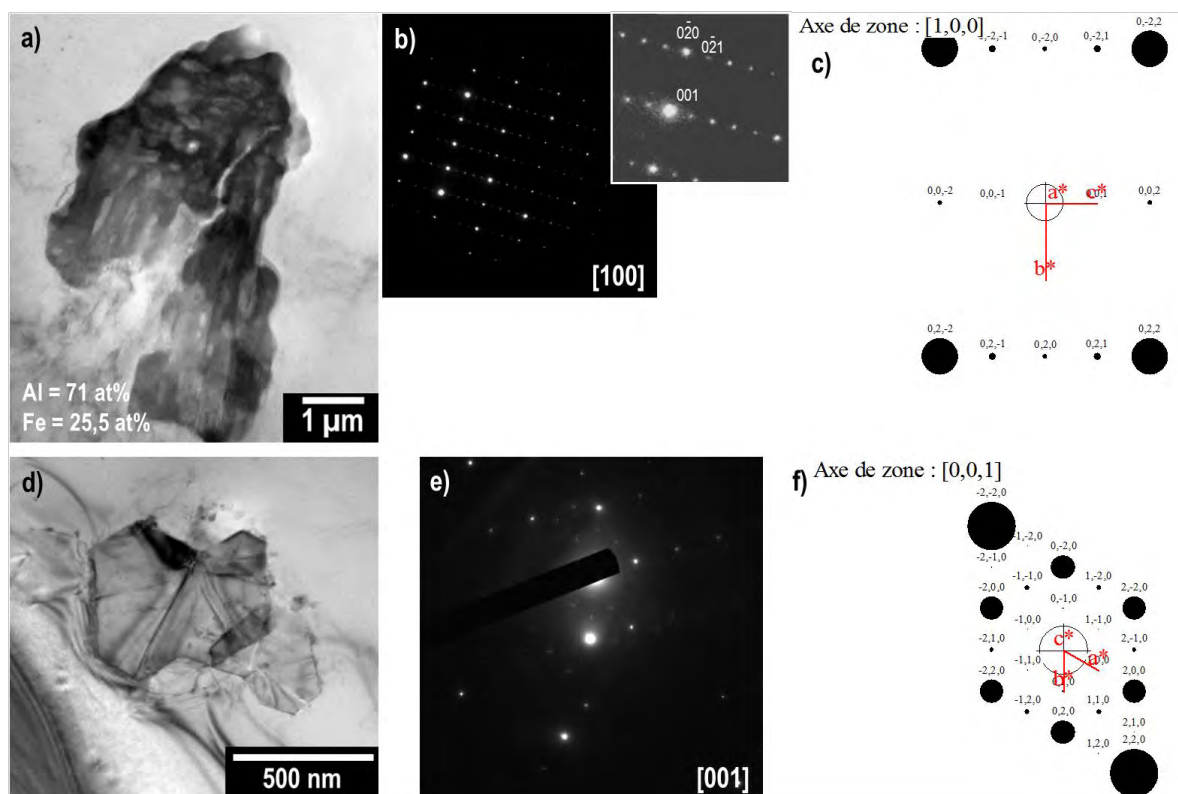


Figure II- 14 : Images MET d'un précipité Al_3Fe (a) et d'un précipité Al_3Ti (d) ; clichés de diffraction associés au précipité Al_3Fe observé selon l'axe de zone $[100]$ (b) et au précipité Al_3Ti selon l'axe de zone $[001]$ (e) ; diagrammes de diffraction calculés par le logiciel CARINE pour Al_3Fe (c) et Al_3Ti (f).

Dans un second temps, la fraction surfacique de ces précipités a été déterminée sans distinguer leur nature puisqu'aucun critère de forme ou de taille n'a pu être établi pour les différencier et que, de la même façon, l'utilisation de l'imagerie par les électrons rétrodiffusés n'a pas permis de distinguer les précipités par leur composition. La **Figure II- 15a** montre qu'il n'y a pas de différences entre les fractions surfaciques en peau et à cœur, ce qui est cohérent avec la faible épaisseur de la tôle. En revanche, on note une différence entre les plans L-TC et TL-TC d'une part, sur lesquels la fraction surfacique de précipités grossiers a été évaluée à 0,5 %, et le plan L-TL d'autre part, dans lequel les précipités intermétalliques représentent 0,28 % des surfaces observées. L'observation de la tôle dans le plan L-TC n'a pas permis de mettre en évidence d'hétérogénéité dans la distribution de ces particules, par exemple des nappes de précipités dans des plans parallèles à la face L-TL, ce qui aurait pu expliquer les résultats des mesures dans ce dernier plan. Il est donc probable qu'un nombre d'images beaucoup plus important soit nécessaire dans ce plan pour que la fraction surfacique de précipités soit déterminée précisément. On pourrait supposer que la valeur obtenue soit similaire à celle mesurée dans les deux autres plans.

Il n'en reste pas moins que globalement, une surface étudiée correspondant à 15 photos, soit $0,15 \text{ mm}^2$, semble être représentative de la tôle. Par la suite, tous les échantillons utilisés ont une surface minimale de 200 mm^2 donc largement supérieure à celle requise pour être représentative de la microstructure.

En complément, la taille des précipités dans chaque plan a également été étudiée. La **Figure II- 15b** indique la surface représentative de chaque précipité analysé en fonction du plan de la tôle sous forme de diagrammes de Tukey. On constate que la taille des précipités est similaire dans les trois plans, avec une surface moyenne représentative comprise entre $0,5$ et $2 \mu\text{m}^2$.

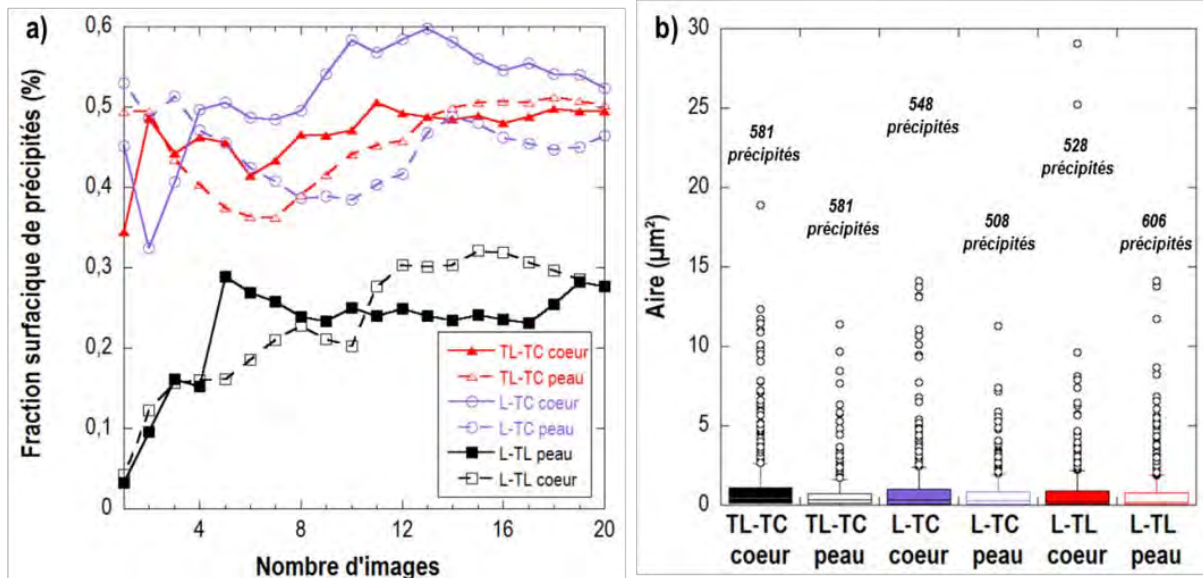


Figure II- 15 : a) Densité surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans les différents plans de la tôle (d'après des photos MEB en ne considérant que les précipités de plus de $0,5 \mu\text{m}^2$) et b) diagrammes de Tukey représentant la taille des précipités en fonction du plan de la tôle.

II.2.2.2.b. Dispersoïdes

Les dispersoïdes sont des particules uniquement observées à l'échelle du MET. Ils sont dispersés dans tout l'alliage, comme le montre la **Figure II- 16a** et sont caractérisés par une forme circulaire et un diamètre moyen de 45 ± 16 nm (**Figure II- 16b** et **16c**). Ces précipités sont intragranulaires et des analyses EDS ont révélé qu'ils sont riches en Al et en Zr. La **Figure II- 16d** correspond à la transformée de Fourier d'une image haute résolution d'un dispersoïde ; elle a permis de les identifier comme étant des précipités Al_3Zr , en accord avec les données de la littérature [34,93].

Bien que ces précipités soient présents dans tout l'alliage, on note toutefois la présence de zones dans lesquelles très peu de dispersoïdes ont été observés tandis que dans d'autres, ils sont beaucoup plus concentrés. Leur répartition semble donc hétérogène, en accord avec les observations de la littérature [148].

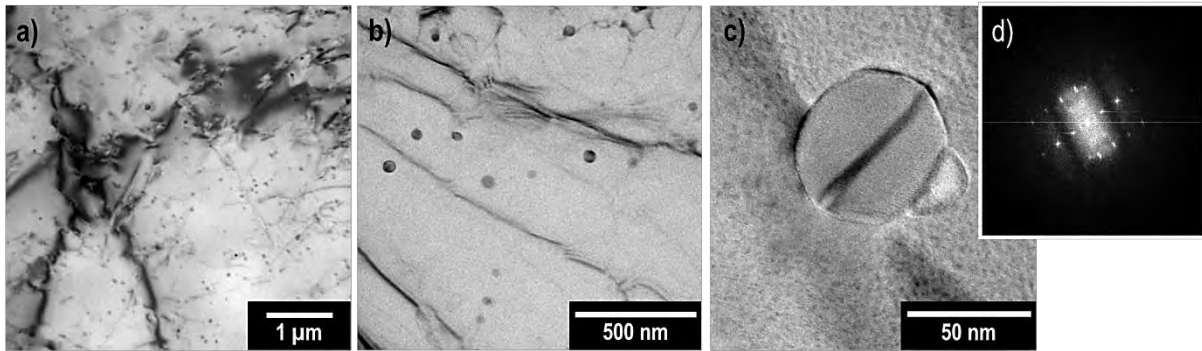


Figure II- 16 : Ensemble d'images MET focalisées sur des dispersoïdes à différents grossissements (a,b et c) et transformée de Fourier obtenue à partir de l'image haute résolution d'un de ces précipités orienté dans la direction [111].

II.2.2.3. Effet du traitement de revenu sur la précipitation fine

La **Figure II- 17** offre un comparatif de la microstructure de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 à l'échelle du MET. A l'état T4, les joints de grains sont décorés de précipités intergranulaires de forme ellipsoïde, leur dimension étant d'une vingtaine de nanomètre pour la grande diagonale au maximum (**Figure II- 17a** et **17b**). Bien que peu de joints de grains puissent être observés sur une lame MET, une densité linéique de 15 précipités/μm a été mesurée sur une longueur analysée de 8 μm. Cette donnée permet d'apprécier qualitativement la densité de précipités ; en prenant en compte la taille moyenne de ces particules, il ressort que ces précipités ont été observés sur moins de 10 % de de la longueur des joints de grains. Ces derniers sont d'ailleurs très dispersés comme le montre la **Figure II- 17a** et certains joints de grains semblent ne pas en présenter selon l'orientation de la lame. La petite taille de ces précipités rend difficile la réalisation de clichés de diffraction ; néanmoins, des pointés EDX ont été réalisés et ont montré que ces particules sont riches en Zn et en Mg avec un ratio Zn/Mg proche de 2 (pointé 1 de la **Figure II- 17b**). Ces résultats sont cohérents avec les observations de la littérature dans laquelle ces précipités ont été identifiés comme étant des η-MgZn₂. Par ailleurs, on notera qu'aucun enrichissement en Cu particulier n'a pu être mis en évidence grâce aux analyses EDX, ce qui coïncide avec la faible teneur en Cu de l'alliage. Enfin, aucune zone de GP n'a pu être observée même si leur présence est suspectée compte-tenu de la durée de maturation.

Après traitement thermique, à l'état T7-20, les **Figure II- 17c** et **17d** mettent en évidence une augmentation de la taille et de la densité linéique de précipités intergranulaires. On compte, sur une longueur de 10 μm, 23 précipités/μm ayant une longueur moyenne de 80 nm et une longueur maximale estimée à 150 nm (**Figure II- 17d**), ce qui revient à dire que les joints de grains présentent des précipités intergranulaires sur quasiment toute leur longueur après le revenu. Des analyses EDX ont également été réalisées sur ces précipités et n'ont pas montré d'évolution de leur composition par rapport à l'état T4. La croissance des précipités intergranulaires s'accompagne d'une déplétion en éléments d'alliage dans la zone autour des joints de grains, qui

constitue une PFZ. Le pointé 2 de la *Figure II- 17d* confirme que cette zone est quasiment uniquement constituée d'Al, avec des concentrations en Zn et en Mg plus de deux fois plus faibles que celles mesurées dans la matrice à l'intérieur d'un grain (pointé 3 *Figure II- 17d*). Après 20 heures de traitement thermique à 150 °C, la PFZ présente une épaisseur comprise entre 50 et 60 nm autour des joints de grains.

La présence de la PFZ est clairement mise en évidence par la formation de précipités intragranulaires visibles sur les *Figure II- 17c* et *17d*. Ces précipités, observés en haute résolution au MET, ont une forme de disque de diamètre inférieur à 10 nm (*Figure II- 17e*) et tous ceux qui ont été analysés ont été identifiés comme η -MgZn₂, donc de même nature que les précipités intergranulaires. Les clichés de diffraction obtenus (*Figure II- 17f*) confirment ces résultats.

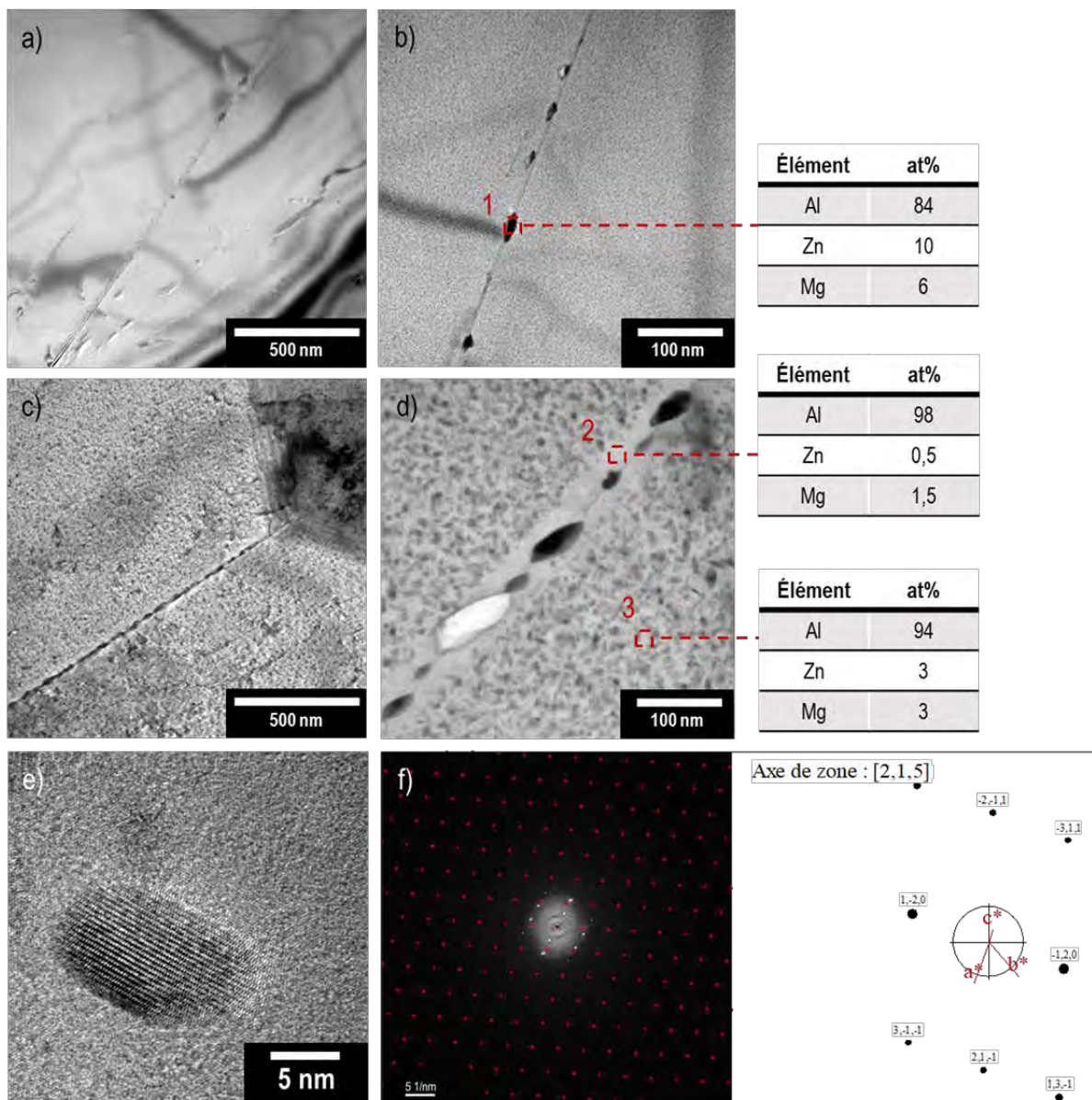


Figure II- 17 : Images MET de joints de grains dans l'alliage 7046 : a) et b) à l'état T4 et c) et d) à l'état T7-20. Ces images sont accompagnées de tableaux résumant les analyses EDX au niveau : **1) d'un précipité intergranulaire, 2) de la PFZ et 3) de la matrice de l'alliage à l'état T7-20.** e) Image MET haute résolution d'un précipité durcissant η ; f) transformée de Fourier correspondante avec \bullet correspondant à la matrice orientée en axe [011] et \circ au précipité η orienté en axe [215] et comparaison avec la base de données du logiciel CARINE.

II.2.3. Propriétés mécaniques

La revue bibliographique de la partie I a mis en évidence le rôle majeur des phénomènes de corrosion et plus précisément de l'hydrogène introduit lors de ces processus sur les propriétés mécaniques de l'alliage et son endommagement. Il convient donc dans un premier temps d'avoir une connaissance approfondie du comportement mécanique de l'alliage sain afin d'être en mesure d'évaluer précisément l'étendue de l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage lorsqu'il est exposé en CSC.

II.2.3.1. Dispersion des résultats et direction de sollicitation

La géométrie des tôles utilisées permet un plan de prélèvement, le plan L-TL, mais deux directions de prélèvement pour les éprouvettes de traction : direction de sollicitation dans la direction de laminage, L ou dans la direction travers long, TL. Les propriétés mécaniques de l'alliage ont d'abord été étudiées dans ces deux directions de sollicitation avec pour objectif d'évaluer la dispersion sur les résultats et d'éventuelles différences de comportement. On s'intéresse particulièrement à la dispersion sur l'allongement à rupture qui est la principale caractéristique mécanique affectée par la présence d'hydrogène [94].

La **Figure II- 18** offre un comparatif des courbes de tractions tracées sur un minimum de 3 éprouvettes dans chacune des directions ; elle confirme que les propriétés mécaniques sont similaires dans les directions L et TL, ce qui est cohérent avec l'isotropie de la microstructure mise en évidence précédemment. Par ailleurs, l'erreur relative commise sur la mesure de l'allongement à rupture est proche de 5 % et similaire dans les deux directions, ce qui en fait un paramètre pertinent pour évaluer la sensibilité de l'alliage à la FPH.

Par ailleurs, compte-tenu du fait que les résultats sont indépendants de la direction de sollicitation, il a été décidé de prélever toutes les éprouvettes dans la direction TL, en référence aux travaux de Speidel *et al.* qui ont montré une sensibilité accrue des alliages 7000 à la CSC dans les directions travers long et surtout travers court [86].

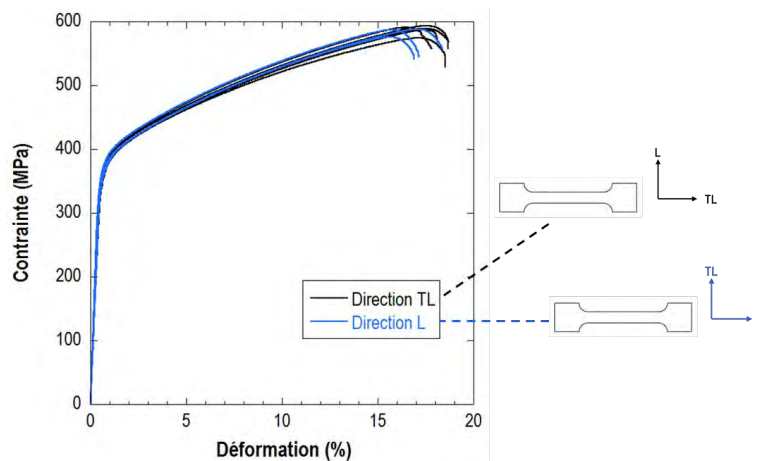


Figure II- 18 : Comparaison des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 dans les directions de sollicitation L et TL.

II.2.3.2. Influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques de l'alliage suite au traitement thermique de revenu a d'abord été évaluée par des essais de dureté dont les résultats sont présentés sur la *Figure II- 19a*. Ce graphique met en évidence deux stades reliés aux mécanismes de croissance des précipités largement décrits dans la littérature [45] :

- Une augmentation de la dureté jusqu'à 5 heures de traitement thermique, attribuée à une augmentation du nombre de zones GP et à la formation de précipités métastables η' . Ceux-ci, cisillables par les dislocations (jusqu'à une taille critique), contribuent au durcissement de l'alliage. Lorsque le traitement thermique est prolongé, ces précipités évoluent progressivement en précipités stables η -MgZn₂, ce qui s'accompagne d'une évolution des mécanismes d'interaction avec les dislocations. Jusqu'au maximum de dureté, la fraction de précipités η' est supérieure à la quantité de précipités η .
- Au-delà de ce maximum de dureté, la proportion de précipités η augmente par rapport aux précipités η' ce qui se traduit par une chute de la dureté. Cela peut être attribué à une compétition entre la diminution de la quantité de précipités cisillables et l'augmentation de la taille des précipités qui rend prépondérants les mécanismes de contournement.

Finalement, cette évolution conduit à des mesures de dureté très proches pour l'état de référence T4 et l'état revenu T7-20, soit respectivement 152 ± 2 HV et 150 ± 3 HV. Des mesures donnant des résultats identiques ont été réalisées dans les trois plans de la tôle.

Pour compléter ces résultats, les courbes de traction de ces deux alliages ont été tracées à 10^{-3} s⁻¹ et sont présentées sur la *Figure II- 19b*. En premier lieu, on constate un comportement globalement attendu de l'alliage à l'état T4 avec une limite d'élasticité d'environ 364 MPa et un allongement à rupture évalué à environ 18 %. Après traitement thermique, la comparaison des deux courbes met en évidence une augmentation de la limite d'élasticité et une diminution du Rm et de l'allongement à rupture à l'état T7-20. Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature et s'expliquent par la formation des précipités durcissants qui limitent le mouvement des dislocations ce qui a pour effet de retarder la déformation plastique et de favoriser une rupture précoce de l'alliage par accumulation des dislocations autour des précipités. Dans la partie plastique de ces courbes, on mesure un taux d'érouissage ($d\sigma/d\varepsilon$) en chaque point plus faible pour l'alliage à l'état T7-20 que pour l'état T4, ce qui avait également été observé sur d'autres alliages de la série 7000 [43,112]. Ce comportement est attribué, dans l'état T4, aux interactions dislocations-solutés d'une part et aux interactions entre dislocations qui s'épinglent et forment des forêts de dislocations, phénomène classiquement observé dans les structures CFC

[149]. A l'état T7-20, le mouvement des dislocations est principalement limité par la présence des précipités η . Enfin, on note que l'alliage à l'état T4 est beaucoup moins sensible à la striction qu'à l'état T7-20. Ce résultat reste cohérent avec le fait que les courbes de traction montrent que l'alliage à l'état T7-20 s'écroute moins qu'à l'état T4.

Le **Tableau II- 5** résume les grandeurs extraites des courbes de traction sur les deux états métallurgiques.

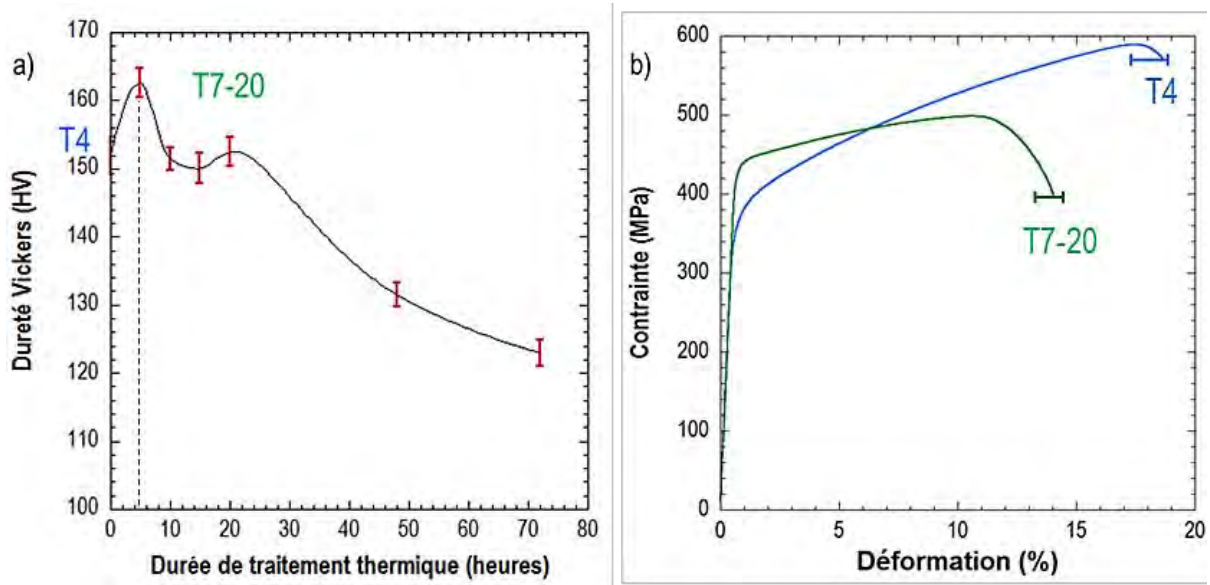


Figure II- 19 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 : a) évolution de la dureté en fonction de la durée du traitement thermique à 150 °C et b) comparaison des courbes de traction de l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20.

Etat	E (GPa)	Rp _{0,2} (MPa)	Rm	A% (%)
T4	71 ± 4	364 ± 7	588 ± 10	18 ± 1
T7	69 ± 4	434 ± 1	497 ± 2	13,5 ± 1

Tableau II- 5 : Récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 mesurées en traction à 10⁻³ s⁻¹.

La **Figure II- 20** propose un ensemble de micrographies réalisées au MEB au niveau du faciès de rupture de l'alliage 7046-T4. Dans cet état métallurgique, l'alliage présente un mode de rupture majoritairement intergranulaire-ductile avec une striction peu marquée, comme on peut le voir sur la **Figure II- 20a**, en accord avec l'analyse des courbes de traction. Plus en détails, la **Figure II- 20b** montre que l'alliage 7046-T4 présente différentes échelles de rupture ductile mises en évidence par différentes échelles de cupules détaillées sur les micrographies des **Figure II- 20c** et **20d**. La première échelle (**Figure II- 20c**), présente en majorité sur les faciès de rupture, est associée à la croissance plastique de cupules initiées sur les fins précipités intergranulaires. Étonnamment, ce mode de rupture est généralement observé sur les alliages traités thermiquement : la déformation plastique facilitée dans la PFZ conduit à une rupture plus rapide au niveau des précipités intergranulaires. Graf et Hornbogen [150] ont notamment observé au MET une augmentation de la densité de dislocations autour des joints de grains et des

déformations en cisaillement jusqu'à 10 fois supérieures dans la PFZ par rapport à celle imposée macroscopiquement par traction dans un alliage Al-Zn-Mg. Unwin et Smith ont également observé de fortes densités de dislocations au niveau des joints de grains d'un alliage 7000 prédéformé [49]. Cependant, dans notre cas, l'alliage à l'état T4 ne présente pas de PFZ. Néanmoins, comme en atteste la courbe d'écrouissage macroscopique, cet état métallurgique est le siège d'un fort écrouissage intragranulaire généralement associé à une distribution plutôt homogène de la déformation à cœur de grain. Cela a pour conséquence d'exacerber les incompatibilités de déformation au niveau des joints de grains et par là même d'éprouver la résistance intrinsèque des interfaces. De ce fait, les précipités intergranulaires favorisent également la nucléation de microcavités qui coalescent ensuite et peuvent ainsi contribuer à expliquer le mode de rupture observé. Comme cela sera rediscuté par la suite, il est également possible que cet effet soit accentué par la présence d'hydrogène résiduel (paragraphe III.3.3.1.a). La seconde échelle de ductilité que l'on voit sur la *Figure II- 20d* témoigne également de la localisation de la déformation plastique dans les grains, autour des précipités intermétalliques grossiers.

Enfin, beaucoup plus rarement, des zones de rupture transgranulaire fragile d'une dizaine de microns ont été observées sur les bords des éprouvettes (correspondant au plan L-TL), comme le montrent les micrographies des *Figure II- 20e* et *20f*. Cela met en évidence une fragilisation de l'alliage sain qui sera rediscutée dans la partie III.

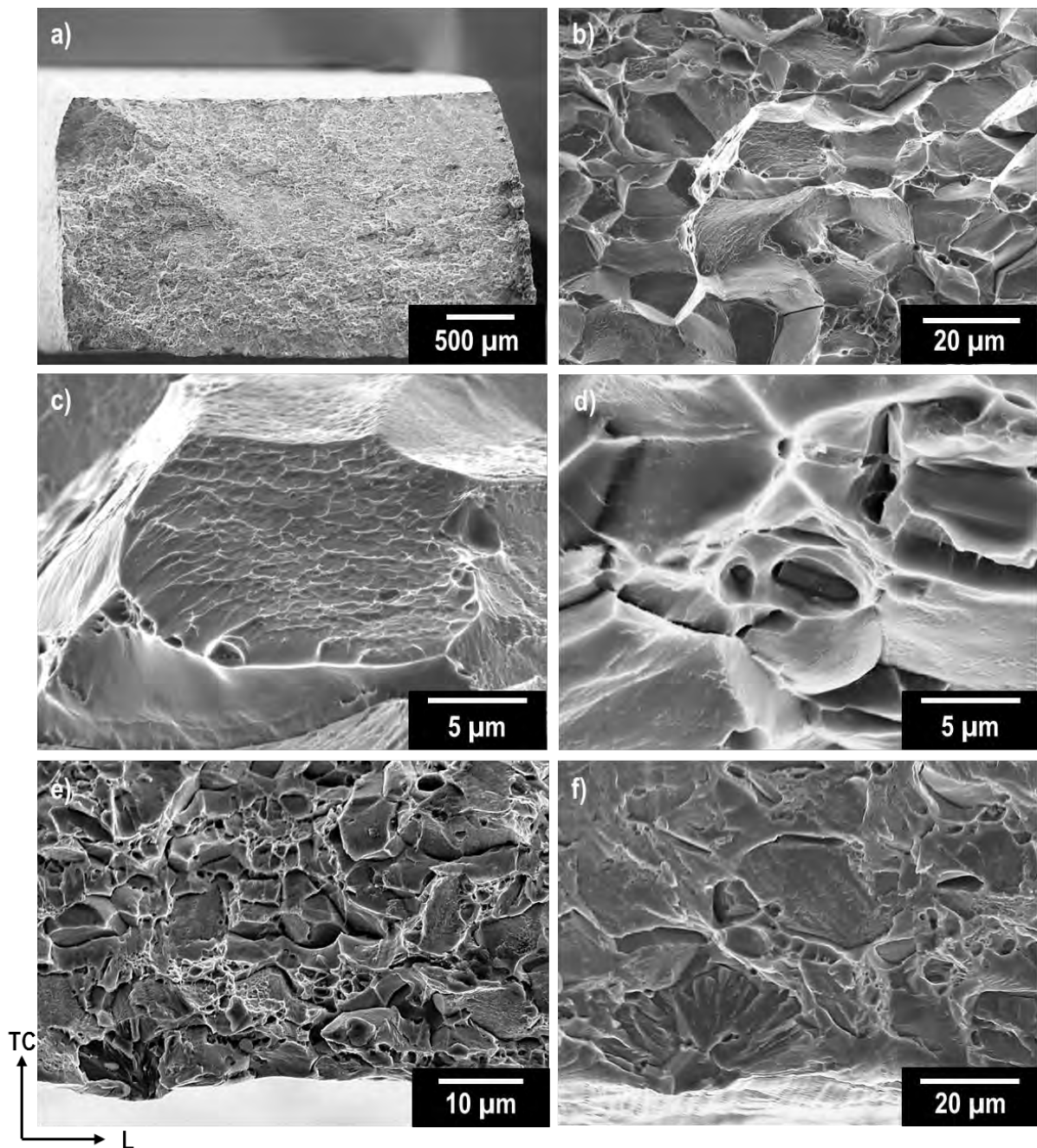


Figure II- 20 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un alliage 7046-T4 : a) faciès global, b) agrandissement localisé dans le cœur de l'éprouvette, c) agrandissement au niveau d'une zone de rupture intergranulaire ductile et d) agrandissement au niveau d'une cupule formée autour d'un précipité intermétallique grossier. Les micrographies e) et f) montrent une zone de rupture par quasi-clivage.

A l'état T7-20, la **Figure II- 21a** montre que l'alliage 7046 présente des caractéristiques plus ductiles et une striction plus marquée qu'à l'état de référence. Plusieurs échelles de ductilité sont également visibles, d'abord sur la **Figure II- 21b** puis sur les **Figure II- 21c** et **21d**. On note la présence de cupules dont le diamètre est supérieur à 1 μm et au fond desquelles on peut observer, dans la plupart des cas, la présence de précipités. Elles sont donc attribuées à la déformation localisée autour des précipités grossiers mais également probablement autour des particules plus petites, comme les dispersoïdes. Les deux cas existent certainement dans le cas de l'alliage à l'état T4 bien que la sensibilisation accrue au niveau des joints de grains masque

grandement la déformation intragranulaire. Plus finement, des cupules de taille nanométrique ont également été observées sur la *Figure II- 21d*, similaires à celles observées sur les facettes des grains sur les faciès de rupture à l'état T4. Elles ont été attribuées à la déformation plastique localisée autour des précipités intragranulaires et probablement intergranulaires également. Encore une fois ici, les modes de rupture entrent en opposition avec la plupart des cas évoqués dans la littérature puisque la rupture est majoritairement intragranulaire sur cet alliage à l'état revenu.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la microstructure particulière autour des joints de grains, et notamment à l'influence de la PFZ sur l'endommagement observé dans les alliages d'aluminium Al-Zn-Mg sans pour autant parvenir à démontrer clairement les mécanismes en jeu. Néanmoins, plusieurs hypothèses faisant référence à ces mécanismes peuvent être proposées pour interpréter les observations précédentes. Dans le cas de l'alliage à l'état T7-20, l'écoulement plastique devrait en toute logique être plus facile dans la zone la plus molle, donc la PFZ. Or, peu de rupture localisée autour des précipités intergranulaires a pu être observée.

D'autres paramètres sont donc à prendre en considération pour mieux comprendre les mécanismes en jeu. Ryum et Lynch [17,151] proposent notamment de prendre en considération l'effet de la largeur de la PFZ. Kirman suggère quant à lui un rôle de la taille des précipités intergranulaires [152]. Dans sa revue bibliographique, P. Rometch explique que lorsque la PFZ est suffisamment large et que les précipités intergranulaires sont de petite taille et espacés, les déformations plastiques nécessaires pour permettre la nucléation et la croissance de microcavités au niveau des précipités intergranulaires sont plus importantes que lorsque la PFZ est peu épaisse, cas dans lequel la déformation est beaucoup plus localisée [15]. Cependant, l'état de précipitation quasiment continu aux joints de grains de l'alliage à l'état T7-20 ne permet pas de confirmer le mécanisme de rupture localisée proposé par P. Rometch car, dans notre cas, il ne s'agit plus de précipités de petite taille espacés.

Une autre approche, proposée par Lutka *et al.* [153], consiste à prendre en considération la différence de limites d'écoulement entre la matrice et la PFZ ($\sigma_{\text{matrice}} - \sigma_{\text{PFZ}}$). Cette différence augmente notamment jusqu'au pic de dureté puis diminue avec la coalescence des précipités intergranulaires. Dans ses travaux, D. Dumont a observé un mode de rupture mixte transgranulaire et intergranulaire ductile sur un alliage Al-Zn-Mg aux états revenus au pic et sur-revenus avec en particulier une diminution de la proportion de rupture intergranulaire à l'état sur-revenu, ce qui peut être cohérent avec une localisation moins importante de la déformation dans la PFZ [47]. Il est donc possible que l'état T7-20 de l'alliage 7046 soit suffisamment sur-revenu pour que les différences de comportement entre la matrice et la PFZ ne justifient pas une localisation de la plasticité permettant d'atteindre un cumul de déformation conduisant à la

rupture ductile dans cette zone. Nous verrons notamment par la suite (paragraphe III.2.1.2) que cette hypothèse permet d'expliquer les différences de morphologie d'endommagement entre différents états revenus de l'alliage 7046. Il ne faut néanmoins pas oublier que la contrainte d'écoulement macroscopique à l'état T4 est bien supérieure à celle correspondant à l'état T7-20. Dans ce cas, on peut également supposer que la loi de comportement du matériau ne permet pas d'atteindre la contrainte nécessaire à la décohésion des joints de grains.

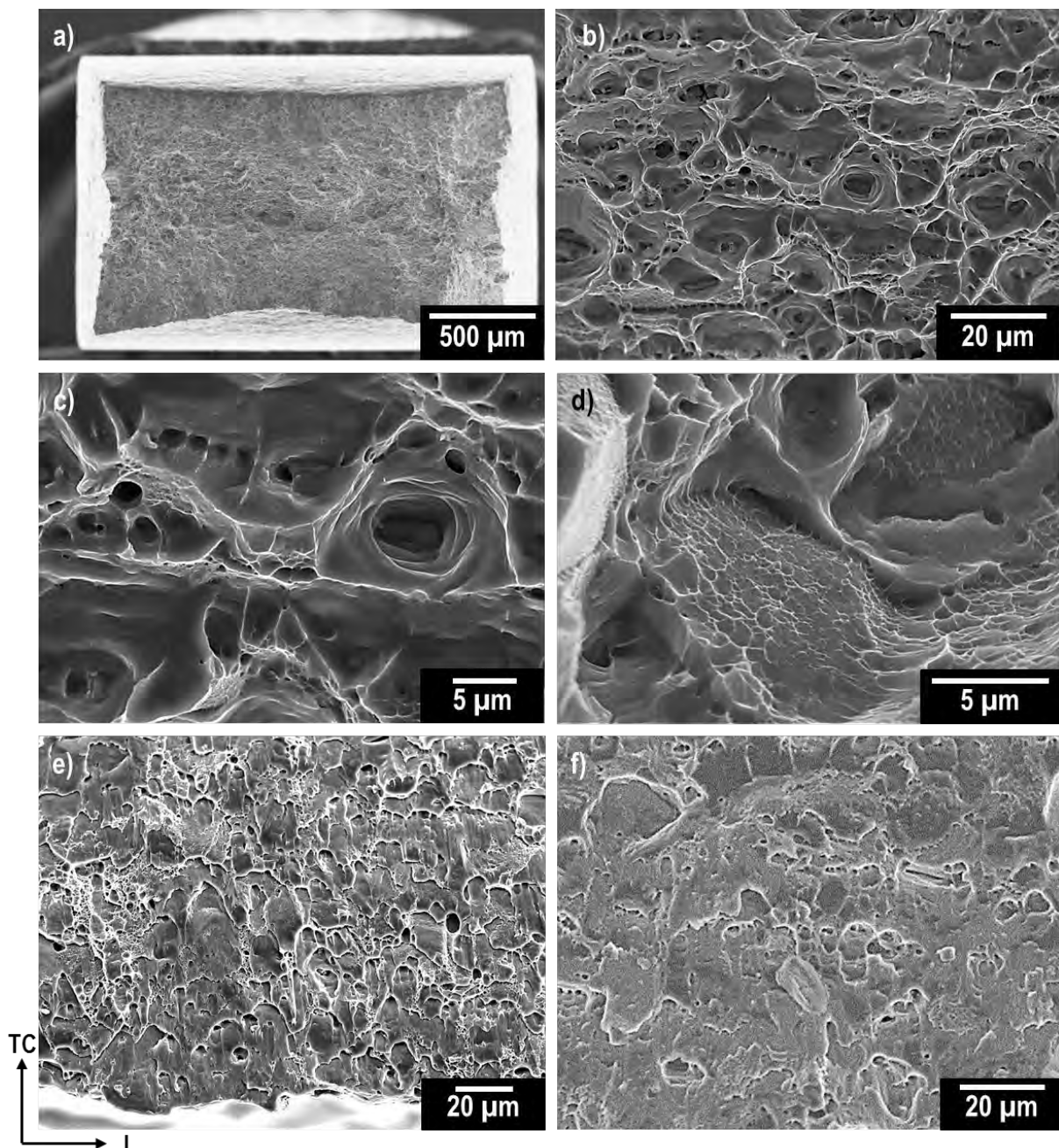


Figure II- 21 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un alliage 7046-T7-20 : a) faciès global, b) agrandissement localisé **dans le cœur de l'éprouvette**, c) **agrandissement au niveau d'une zone de ductilité à l'échelle des précipités intermétalliques** et d) agrandissement au niveau **d'une zone de nanoductilité**. Les micrographies e) et f) montrent un agrandissement sur des zones de cisaillement localisé au niveau de la zone de striction.

Enfin, les *Figure II- 21e* et *21f* montrent la présence de zones de cisaillement localisées sur les bords de l'éprouvette du fait de la striction pendant laquelle la section centrale est affaiblie par des arrachements de matière tandis que la rupture se termine sur les bords où le cisaillement est maximal.

II.2.4. Conclusion du chapitre

L'alliage d'aluminium 7046 présente une microstructure dont les caractéristiques principales sont cohérentes avec les observations générales faites dans la littérature. Les grains sont isotropes et on note plusieurs échelles de précipités : des précipités intermétalliques grossiers principalement riches en Fe et en Ti, des dispersoïdes de type Al_3Zr et des précipités plus fins dont la nature et la distribution dépendent du traitement thermique. L'état T4 présente des précipités intergranulaires $MgZn_2$ et probablement des zones GP dans la matrice tandis que l'état T7-20 est caractérisé par la présence de précipités intergranulaires plus gros, de type $MgZn_2$, et des précipités intragranulaires de même nature et qui mettent en évidence l'existence d'une PFZ. Des analyses réalisées dans les trois plans de la tôle suggèrent que seules des différences dans la fraction surfacique des précipités intermétalliques grossiers, plus importante dans le plan de laminage par rapport aux deux autres plans, existent. Dans le cadre de cette étude, on distinguera ces plans pour l'étude du comportement électrochimique de l'alliage.

Concernant le comportement mécanique, les éléments microstructuraux observés influencent la mobilité des dislocations et modifient les propriétés mécaniques et les mécanismes de rupture. L'état T4 est caractérisé par un mode de rupture intergranulaire-ductile associé à la présence de précipités intergranulaires et à la localisation de la déformation autour des joints de grains. L'état T7-20 présente une rupture ductile transgranulaire qui s'explique par la localisation de la déformation autour des précipités grossiers.

L'état de l'art de la partie I a permis de mettre en évidence l'influence de la microstructure à différentes échelles sur le comportement en corrosion qu'il s'agit d'étudier et d'interpréter au regard de ces résultats dans le chapitre suivant.

Chapitre II-3. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte

II.3.1. Comportement en corrosion

La littérature n'offre que peu d'informations sur le comportement en corrosion de l'alliage 7046. Ainsi, il a été nécessaire d'étudier précisément le comportement électrochimique et les formes de corrosion auxquelles ce matériau est sensible avant d'analyser la problématique liée au couplage microstructure-réactivité-mécanique. Nous nous sommes particulièrement attachés à caractériser la morphologie de trois formes de corrosion localisée - corrosion par piqûre, exfoliante et intergranulaire - qui sont les principales formes de corrosion identifiées dans les alliages de la série 7000 [6,46,154–156]. Cette étape constitue un prérequis indispensable à la compréhension des phénomènes de corrosion sous contrainte qui seront étudiés ensuite. Enfin, on rappelle que, sur la base des données de la littérature, tous les essais qui suivent ont été réalisés en milieu NaCl 0,6 M.

II.3.1.1. Etude préliminaire : dispersion des résultats et influence des conditions d'exposition

En premier lieu, il convient de donner quelques précisions sur les conditions d'exposition au milieu corrosif qui ont été choisies et sur la représentativité des différents essais les uns par rapport aux autres. Comme cela a été détaillé dans le paragraphe II.1.4.1, pour les essais électrochimiques, les échantillons ont été immergés dans des béchers de 500 mL. Pour les essais de CSC, certains échantillons ont été placés sur des bâtis de flexion 4 points qui ont été ensuite plongés dans les mêmes béchers de 500 mL tandis que d'autres ont été exposés au milieu agressif en utilisant une cellule de CSC de 3 L. Dans les trois cas, le volume de solution et les conditions d'agitation, donc d'aération et d'homogénéisation du milieu, sont différentes. On peut donc légitimement se demander dans quelle mesure ces essais sont comparables.

En première approche, l'évolution du potentiel libre au cours du temps dans les différentes conditions d'exposition a été étudiée. Une partie de ces résultats est présentée sur la *Figure II-22*. Lorsque les échantillons sont exposés dans un bécher face à l'agitateur, sans être placés dans un bâti de flexion, les évolutions de la valeur de E_{corr} au cours du temps sont assez variables d'un essai à l'autre. Pour l'échantillon 3, le potentiel de corrosion se stabilise rapidement à environ -0,94 V/ECS et reste stable pendant les 72 heures d'essai tandis que, pour les deux échantillons notés 4, des fluctuations de potentiel importantes sont observées. Pour palier d'éventuels phénomènes de confinement de l'électrolyte sur les bords des échantillons, entre matériau et résine, l'échantillon 5 a été anodisé avant d'être enrobé à froid, mais cela n'a pas permis d'obtenir des résultats plus concluants.

A l'opposé, lors des essais réalisés dans la cellule de CSC comme dans un béccher quand l'échantillon est placé sur un bâti de flexion, le potentiel reste stable pendant les 72 heures d'exposition (échantillons 1 et 2). Cela laisserait supposer que la dispersion mesurée précédemment est principalement due aux conditions d'exposition.

On notera par ailleurs que, pour les essais électrochimiques sans sollicitation mécanique conduits dans les bécchers, les échantillons sont exposés face à l'agitateur magnétique ; ceci n'est pas le cas lorsque l'échantillon est préalablement placé sur le bâti de flexion. Les conditions d'agitation sont certainement encore plus différentes quand la cellule de CSC est utilisée. Il est certain que cela doit avoir un effet, peut-être non négligeable, sur l'épaisseur de la couche de diffusion et pourrait contribuer à expliquer les différences observées précédemment sur l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps.

De manière générale, les différences observées peuvent être expliquées par les conditions d'aération. Pour les alliages d'aluminium en général, il est difficile de mesurer un potentiel de corrosion stable du fait de la présence du film d'oxyde qui limite beaucoup la réaction cathodique. Ce phénomène est d'autant plus remarquable sur l'alliage 7046 qui contient peu de cuivre et donc catalyse d'autant plus difficilement les réductions de O_2 ou de H^+ . L'hétérogénéité des mesures réalisées peut s'expliquer par le fait que, dans certaines conditions d'exposition, la réaction cathodique est limitée par le renouvellement du milieu en O_2 , ce qui impacte la valeur du potentiel de corrosion.

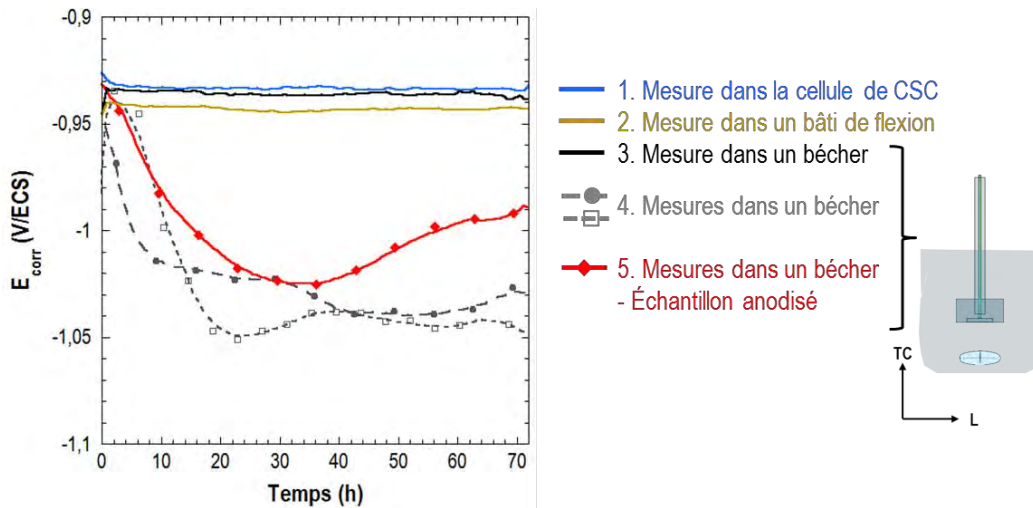


Figure II-22 : Evolution du potentiel de corrosion, E_{corr} , de l'alliage 7046-T4 (surface exposée correspondant au plan L-TL) au cours d'une exposition au milieu NaCl 0.6 M pour différentes conditions d'exposition.

Dans la suite de cette étude, on a donc veillé, pour chaque essai mené, à surveiller l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps pour valider la pertinence des observations réalisées par la suite. Par ailleurs, le potentiel de corrosion a été mesuré, toutes conditions d'exposition confondues, pour différentes durées. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure II-23** sous forme de diagrammes en boîtes qui permettent de rendre compte de la dispersion des résultats. Dans tous les cas, le potentiel de corrosion se stabilise à une

valeur proche de $-0,93$ V/ECS après une heure d'exposition. Ainsi, comme expliqué dans le chapitre II-1, pour caractériser le comportement électrochimique de l'alliage, des suivis du potentiel de corrosion seront par la suite réalisés sur une durée d'une heure et des courbes de polarisation seront tracées après un maintien de 15 minutes à E_{corr} . Dans ces conditions, les essais électrochimiques réalisés sans sollicitation mécanique seront considérés comme représentatifs du comportement de l'alliage vis-à-vis des essais de CSC qui suivront.

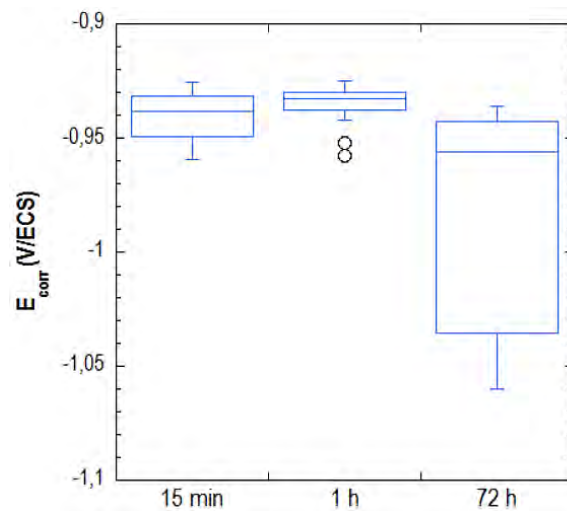


Figure II-23 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maintien dans NaCl 0,6 M

II.3.1.2. Influence du traitement thermique sur le comportement en corrosion

II.3.1.2.a. Comportement électrochimique

En premier lieu, le comportement en corrosion de l'alliage 7046 a été évalué à l'état T4 et à l'état T7-20, sur la base de mesures du potentiel de corrosion en milieu NaCl 0,6 M. Compte-tenu des résultats des essais préliminaires, le suivi de E_{corr} a été réalisé sur une durée d'1 heure, avec une mesure toutes les secondes ; la valeur de E_{corr} retenue correspond à la moyenne des mesures réalisées sur les 30 dernières minutes. Pour chaque condition, 10 valeurs de E_{corr} ont ainsi été calculées. La **Figure II-24** indique ces valeurs pour les deux états métallurgiques et les différents plans caractéristiques de la tôle. Les résultats obtenus montrent que le potentiel de corrosion de l'alliage 7046 à l'état T7-20 est de $-0,90 \pm 0,01$ V/ECS, potentiel légèrement plus élevé qu'à l'état T4 pour lequel il est de $-0,94 \pm 0,01$ V/ECS. Bien que faible, cet écart de potentiel est suffisant pour être significatif compte-tenu de la précision du potentiostat (± 5 mV) et de la répétabilité des mesures. Des résultats similaires ont également été observés sur des alliages de composition proche et peuvent être attribués à la formation de précipités η -MgZn₂ intragranulaires [6,43]. Dans ses travaux, N. Birbilis a effectivement montré que le Mg introduit en en solution solide dans la matrice abaissait le potentiel de corrosion de celle-ci [57]. Il est également reconnu que Zn diminue le potentiel global des alliages d'aluminium en limitant la stabilité de la couche passive à

leur surface. La formation des précipités η -MgZn₂, en permettant de diminuer les teneurs en Mg et en Zn de la matrice, conduit donc à un anoblissement global de cette dernière.

Par ailleurs, la **Figure II- 24** permet également de comparer le comportement de l'alliage dans les trois plans de la tôle. Malgré les différences précédemment observées dans la répartition des précipités grossiers, on peut constater qu'aucune différence significative n'est visible sur le potentiel de corrosion.

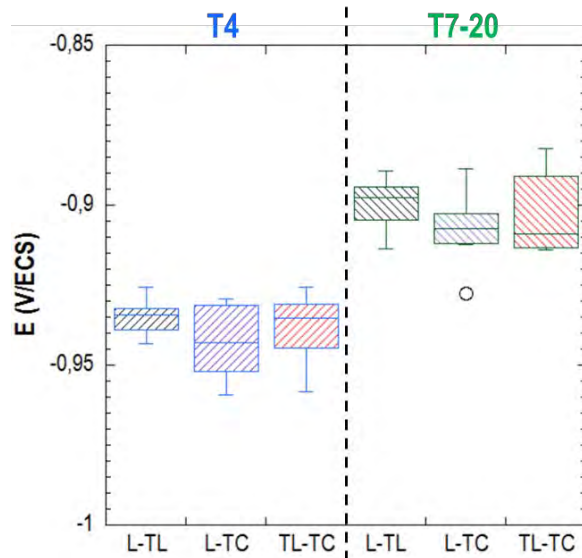


Figure II- 24 : **Comparaison du potentiel de corrosion de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 dans les différents plans de la tôle après 1 heure d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. 10 mesures ont été réalisées pour chaque cas.**

Pour mieux comprendre les phénomènes en jeu, des courbes de polarisation potentiocinétique ont également été tracées pour les deux états métallurgiques (**Figure II- 25**). Au moins 5 courbes ont été tracées dans le domaine cathodique et dans le domaine anodique pour chaque état métallurgique ; compte-tenu de la répétabilité des résultats, une seule courbe moyenne représentative est présentée pour chaque cas. En milieu NaCl 0,6 M, on note que l'alliage a un comportement comparable pour les deux microstructures étudiées. Le domaine cathodique est caractérisé par un plateau de réduction de l'oxygène bien marqué et correspondant à des densités de courant limite de diffusion comparables pour les deux microstructures et voisines de 10⁻² mA/cm². Le potentiel de corrosion est suivi d'un pic de courant anodique : une augmentation rapide de la densité de courant anodique est observée jusqu'à une valeur seuil, comprise entre 0,2 et 0,7 mA/cm², puis la densité de courant diminue jusqu'à un autre potentiel de rupture au-delà duquel la densité de courant augmente de nouveau jusqu'à environ 10 mA/cm². On notera que l'écart entre le potentiel de corrosion et le potentiel de rupture observé après le pic de courant est plus important à l'état T7-20 (≈ 70 mV) qu'à l'état T4 (≈ 20 mV).

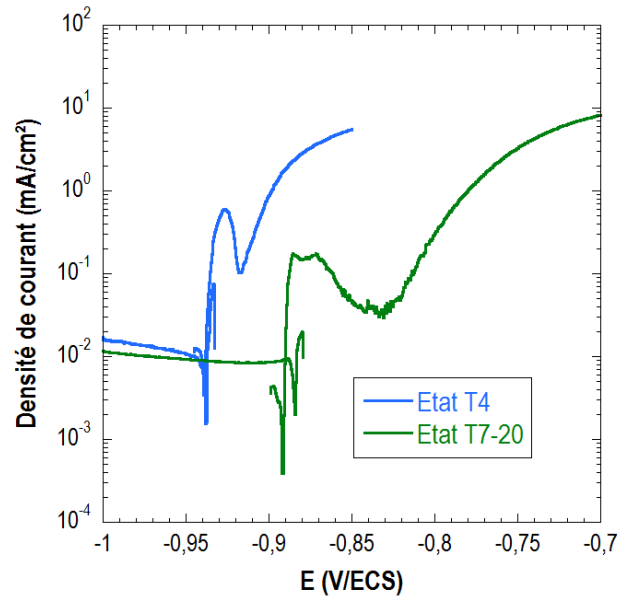


Figure II- 25 : Comparaison des courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20.

II.3.1.2.b. Morphologie de l'endommagement

Pendant le maintien au potentiel de corrosion, la surface du métal se dégrade au fur et à mesure que la durée d'exposition à l'électrolyte augmente comme le suggère la comparaison des micrographies a et c, et, b et d de la **Figure II- 26**. Après 1 heure d'exposition, un endommagement en corrosion du métal, correspondant a priori à la dissolution de la matrice au voisinage des précipités grossiers, se développe de façon similaire pour les deux microstructures (**Figure II- 26a** et **26b**). Après 72 heures, on observe des piqûres de corrosion sur l'alliage à l'état T4 (**Figure II- 26c**) mais uniquement des phénomènes de dissolution de la matrice au voisinage des précipités grossiers à la surface de l'alliage à l'état T7-20 (**Figure II- 26d**).

Les observations en coupe sur les **Figure II- 26e** et **26f** suggèrent que les défauts de corrosion se propagent peu profondément sous la surface. Pour les deux états métallurgiques, les micrographies mettent en évidence des phénomènes de dissolution localisée de la surface sur une profondeur qui n'excède pas quelques microns, soit moins que la taille d'un grain. Plus en détail, à l'état T4, les défauts de corrosion se propagent en profondeur, dans les plans L-TC et TL-TC, sous forme de feuillets qui rappellent la morphologie de la corrosion exfoliante (zones encadrées sur la **Figure II- 26e**). Aucun défaut de corrosion intergranulaire n'a par ailleurs été mis en évidence.

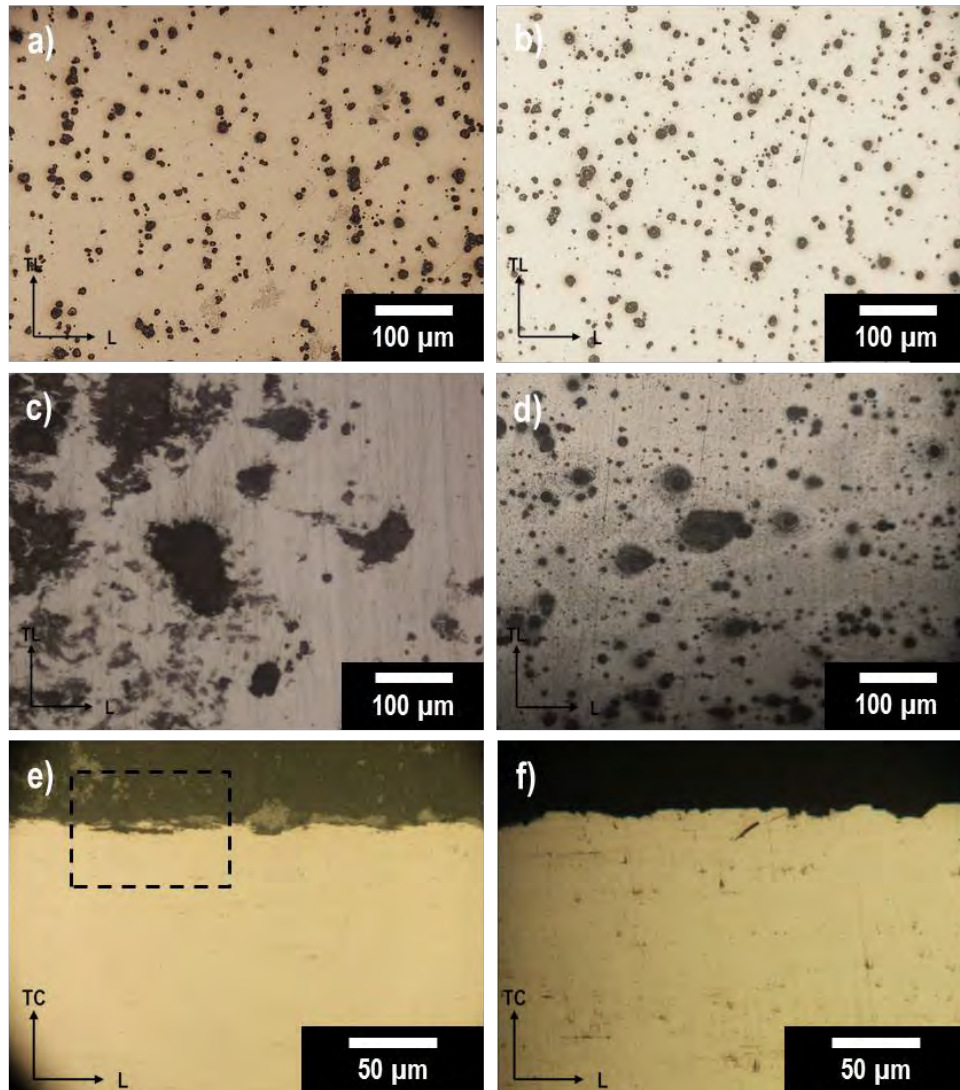


Figure II- 26 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046 à l'état T4 (a et c) et à l'état T7-20 (b et d) après 1 heure (a et b) et 72 heures (c et d) d'exposition au potentiel de corrosion en milieu NaCl 0,6 M. Observations en coupe dans le plan L-TC de ces mêmes défauts de corrosion pour l'alliage 7046 aux états T4 immergé 1 heure (e) et T7-20 immergé 72 heures (f).

Après polarisation anodique complète cette-fois-ci, les *Figure II- 27c* et *27e*, montrent une dégradation exacerbée de la surface de l'alliage pour les deux microstructures. Plus particulièrement, à l'état T7-20, on constate la formation de piqûres de corrosion similaires à celles observées sur l'état de référence T4. Cela suggère que l'alliage présente un comportement en corrosion similaire pour les deux microstructures avec cependant une réactivité plus faible dans le cas de l'état T7-20.

Pour ce qui concerne la morphologie de l'endommagement, ce résultat doit toutefois être nuancé. Pour le plan L-TL, des piqûres de corrosion de forme similaire sont observées pour les deux états métallurgiques. En revanche, dans les plans TL-TC et L-TC, la morphologie des défauts de corrosion n'est pas la même pour les deux états. En dépit de l'isotropie de la microstructure mise en évidence dans le chapitre précédent, la *Figure II- 27d* suggère une orientation des défauts de corrosion selon la direction perpendiculaire à TC, pour l'état T4 uniquement. Ces observations

sont cohérentes avec l'observation des défauts en coupe de la *Figure II- 26e* ; elles suggèrent la présence d'hétérogénéités, qui peuvent être d'ordre chimique ou mécanique puisque l'allongement des grains est hors de cause [16,147]. Dans le cas de l'état T7-20, les défauts observables dans le plan L-TC sur la *Figure II- 27f* sont comparables à ceux observés dans le plan L-TL, ce qui montre que l'anisotropie de comportement en corrosion peut être corrigée par un traitement de revenu et suggère donc qu'elle serait davantage d'ordre chimique.

Pour expliquer la morphologie des défauts de corrosion à l'état T4, rappelons que, dans l'état de l'art, nous avons mis en évidence le rôle des précipités intermétalliques grossiers sur l'initiation des défauts de corrosion [55,57,66,67]. Nos premières observations vont d'ailleurs dans ce sens, les précipités intermétalliques grossiers rencontrés dans l'alliage étudié ici, c'est-à-dire les précipités de type Al_3Fe et Al_3Ti , étant plus nobles que la matrice et induisant donc la dissolution de la matrice les entourant. Or, les étapes de laminage permettent de fracturer et de modifier la distribution de ces particules, ce qui pourrait conduire à la formation de bandes de précipités intermétalliques grossiers dans la direction de laminage. Néanmoins, aucune bande de ce type n'a pu être mise en évidence et cette hypothèse ne permet pas d'expliquer pourquoi les défauts de corrosion ne sont pas également orientés dans le plan L-TL.

Une autre explication possible réside dans les hétérogénéités de répartition des dispersoïdes Al_3Zr . Ces derniers se forment dans les dendrites dès les premières étapes de mise en forme de l'alliage [83,84] et la croissance de ces précipités appauvrit les espaces interdendritiques en éléments d'addition comme Zr ce qui crée des zones sans dispersoïdes, qui seront notées DFZ (« *Dispersoid Free Zone* ») dans la suite de ce paragraphe. Les dispersoïdes sont donc répartis de façon hétérogène dans la tôle : ils ne sont notamment pas observés au niveau des joints de grains. Les étapes de laminage ultérieures conduisent à l'alignement des dispersoïdes dans la même direction que les grains. Cet alignement est conservé après recristallisation, les bandes formées traversant ainsi plusieurs grains, comme cela a pu être observé dans les travaux de A. Deschamps [34]. Ces bandes de dispersoïdes pourraient alors expliquer la morphologie des défauts à deux échelles :

- Du fait du comportement cathodique des précipités Al_3Zr vis-à-vis de la matrice, ces bandes riches en dispersoïdes sont plus nobles que les DFZ. Ces dernières se dissoudraient alors préférentiellement par couplage galvanique, expliquant ainsi la morphologie en « feuillets » des défauts de corrosion.
- A une échelle plus fine, des mesures EDX ont montré qu'il existe une PFZ autour des dispersoïdes [83], c'est-à-dire des zones appauvries en Zr qui pourraient présenter un comportement anodique par rapport aux dispersoïdes. Il pourrait donc y avoir

dissolution préférentielle de ces PFZ, et de fait des zones riches en dispersoïdes, l'alignement de ces derniers expliquant également les observations.

Pour discuter ces hypothèses, des mesures de composition ont été réalisées à la microsonde dans l'épaisseur de la tôle et plus précisément au niveau de défauts de corrosion. Néanmoins, ces mesures, dont les résultats sont présentés en Annexe A, n'ont pas permis de mettre en évidence de ségrégation qui expliquerait les résultats.

Par comparaison, comme dit précédemment, les *Figure II- 27e* et *27f* montrent qu'à l'état T7-20 l'alliage 7046 présente des piqûres distribuées de manière homogène sur toute la surface, sans direction de propagation privilégiée, et ce, quel que soit le plan considéré. Le traitement thermique atténue donc les hétérogénéités qui existent à l'état T4 entre les différents plans de la tôle. Or, il est clair que le revenu ne modifie pas la distribution des dispersoïdes. En revanche, l'étude de la microstructure a montré que l'état T7-20 est caractérisé par la présence de précipités intragranulaires $MgZn_2$. Comme cela a été discuté dans l'état de l'art, et rappelé précédemment, la formation de $MgZn_2$ conduit à un anoblissement global de la matrice et donc, des DFZ et de la PFZ autour des dispersoïdes si l'on reprend les hypothèses proposées dans le paragraphe précédent. En reprenant la deuxième hypothèse, le fait que ces PFZ soient anoblies à l'état T7-20 réduirait l'écart de potentiel avec les Al_3Zr qu'elles entourent et réduirait par là-même la probabilité de couplage galvanique. La dissolution ne se ferait donc plus préférentiellement dans les bandes enrichies en dispersoïdes. De même, si l'on reprend la première hypothèse, les précipités $MgZn_2$ se forment partout dans la matrice, dans les DFZ comme dans les zones riches en dispersoïdes. Le potentiel des deux zones est donc globalement plus haut et il est alors difficile d'expliquer la morphologie de l'endommagement observé à l'état T7-20. On pourrait éventuellement proposer que l'anoblissement des PFZ évoqué précédemment soit tel qu'il y ait une inversion de potentiel entre la PFZ et les dispersoïdes qui deviendraient les anodes sacrificielles. La zone riche en dispersoïdes deviendrait donc plus réactive, réduisant le couplage galvanique avec la DFZ qui n'aurait plus tendance à se dissoudre. Toutefois, cela paraît assez peu probable. Mais, dans tous les cas, que l'on retienne l'une ou l'autre des deux hypothèses, les évolutions microstructurales liées au revenu peuvent permettre d'expliquer cette évolution de la morphologie de l'endommagement en corrosion par rapport à l'état T4.

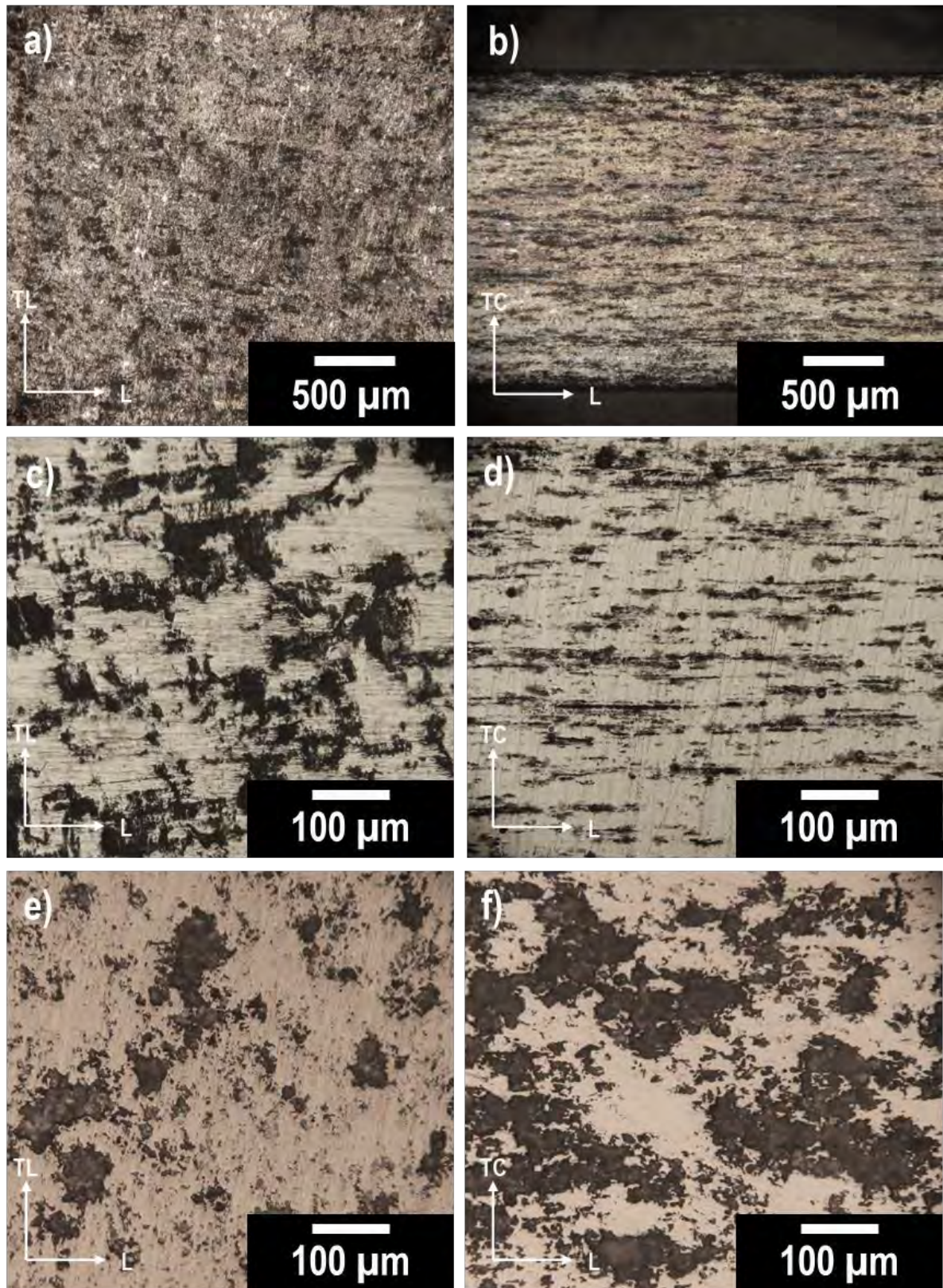


Figure II- 27 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046 après polarisation anodique en milieu NaCl 0,6 M : à l'état T4, dans les plans L-TL (a et c) et L-TC (b et d) et à l'état T7-20 dans le plan L-TL (e) et L-TC (f). Les surfaces des échantillons sur les micrographies (a) et (b) sont présentées brutes d'exposition, sans prépolissage de la surface.

II.3.1.3. Discussion : mécanisme de corrosion par piqûre

Les observations précédentes ont montré que l'alliage 7046 est uniquement sensible à la corrosion par piqûre en milieu NaCl 0,6 M, et ce, pour les deux états métallurgiques étudiés. Comme cela a pu être discuté dans l'état de l'art, ce type de corrosion se caractérise par une étape d'initiation et une étape de propagation dont il s'agit de discuter dans les paragraphes qui suivent.

II.3.1.3.a. Initiation et propagation de la corrosion par piqûre

En premier lieu, rappelons que la sensibilité à la corrosion localisée des alliages d'aluminium est principalement due à l'existence d'hétérogénéités métallurgiques qui émergent sur les surfaces exposées au milieu corrosif. Les observations commentées précédemment et concernant des échantillons exposés au milieu NaCl au potentiel de corrosion ont d'ailleurs mis en évidence des phénomènes de dissolution de la matrice au voisinage de précipités intermétalliques grossiers plus nobles que la matrice. Dans le chapitre précédent, des différences dans les fractions surfaciques de précipités intermétalliques grossiers ont été observées entre le plan L-TL et les plans L-TC et TL-TC. Nous avons donc comparé le comportement électrochimique de l'alliage à l'état T4 dans les trois plans de la tôle, en nous focalisant sur les courbes de polarisation. La **Figure II- 28a** montre que l'alliage présente un comportement similaire quel que soit le plan considéré bien qu'un décalage en densité de courant d'environ 0,6 mA/cm² existe, sur l'ensemble de la courbe de polarisation, entre le plan L-TL et les plans L-TC et TL-TC. Rappelons que ces courbes ont été tracées en considérant des densités de courant calculées en prenant en compte toute la surface de métal exposée alors que l'initiation des piqûres de corrosion se fait a priori au niveau des hétérogénéités métallurgiques. Dans le cas de l'alliage 7046, ces hypothèses ont pu être vérifiées en réalisant des observations complémentaires aux précédentes au MO et au MEB (**Figure II- 29**). Les **Figure II- 29a** et **29b** mettent en évidence une évolution de la surface de l'alliage après 15 minutes d'exposition au potentiel de corrosion dans le milieu corrosif. Comme cela a été discuté précédemment, dès les premières minutes d'exposition, le potentiel de corrosion se stabilise, ce qui peut être mis en relation avec la grande réactivité de la surface. Plus en détail, la comparaison des deux micrographies montre que les défauts de corrosion s'initient tous autour de précipités intermétalliques grossiers de type Al₃Fe et Al₃Ti en accord avec nos précédentes observations. Les micrographies MEB présentées sur les **Figure II- 29c** et **29d** mettent d'ailleurs clairement en évidence la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers, dont le comportement est cathodique par rapport à la matrice dans le milieu dans lequel l'étude est menée [57]. Ces observations sont cohérentes avec la plupart des travaux existants [43,58]. Pour tenir compte de ces effets microstructuraux, les courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 ont donc été corrigées en prenant en compte la fraction surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans chaque plan de la tôle pour calculer la densité de courant, ce qui

est présenté sur la **Figure II- 28b**. On constate alors une réduction de l'écart en densité de courant qui existait entre les trois plans ce qui confirme le rôle des précipités grossiers sur les processus de corrosion. Effectivement, ces précipités, plus nobles que la matrice, vont être le siège de processus de réduction de l'oxygène ce qui se traduit par des densités de courant cathodique plus élevées dans les plans L-TC et TL-TC pour lesquels la fraction surfacique de précipités est plus élevée. La réaction de réduction de l'oxygène génère une alcalinisation de l'électrolyte au voisinage des précipités ce qui entraîne, dans un premier temps, une dépassivation de la matrice avoisinante et, dans un second temps, la formation de piqûres. Ainsi, plus la fraction surfacique de particules intermétalliques est élevée, et plus les densités de courant anodiques associées à ces processus de dissolution sont grandes.

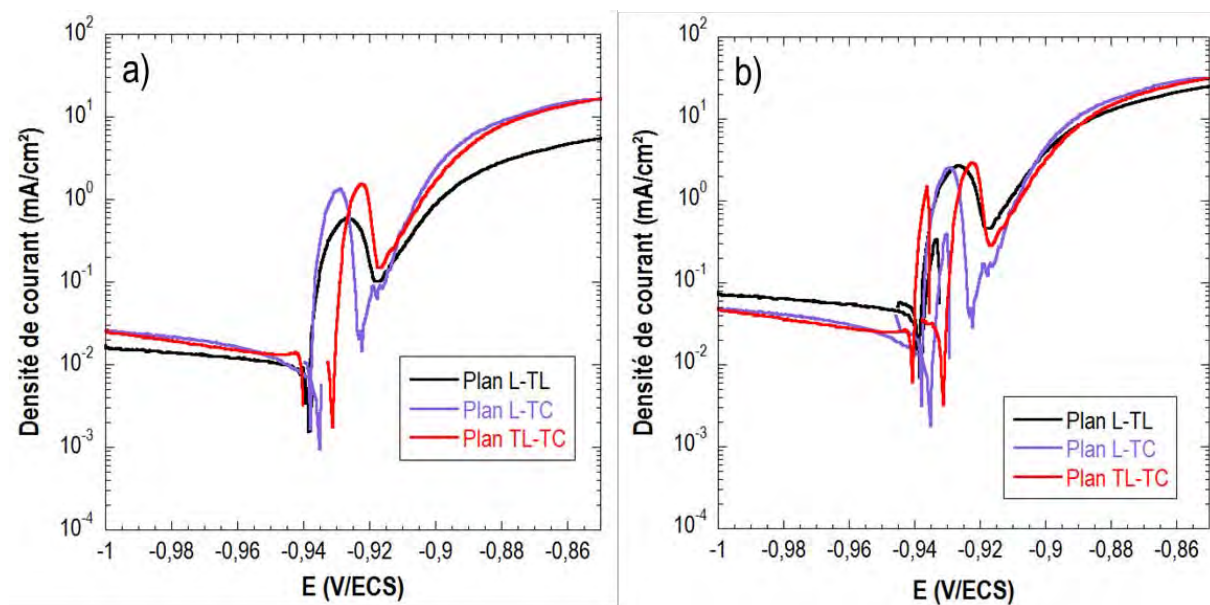


Figure II- 28 : **Comparaison des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 selon le plan d'exposition** : a) en prenant en compte la surface totale exposée au milieu corrosif, b) en prenant en compte la fraction surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans chaque plan.

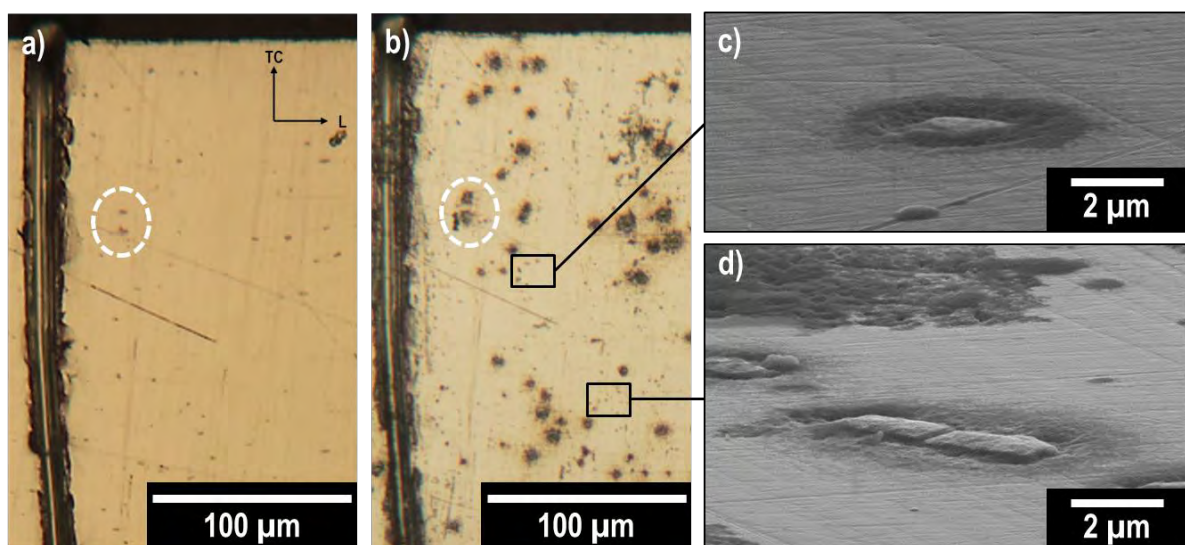


Figure II- 29 : Observations en microscopie **optique de la surface de l'alliage 7046-T4 (plan L-TL)** : a) avant exposition au milieu corrosif et b) **après 15 minutes d'exposition** au potentiel de corrosion. Les micrographies MEB c) et d) montrent la dissolution de la matrice autour des **précipités intermétalliques grossiers** après 15 minutes d'exposition au milieu corrosif au potentiel de corrosion.

Pour compléter ces résultats, la surface de l'alliage a été observée au microscope optique après des essais de polarisation interrompus à différents potentiels. Ces résultats sont présentés sur la **Figure II- 30**. Compte-tenu des similitudes de comportement entre l'état T4 et l'état T7-20, cette étude a été réalisée uniquement sur l'alliage à l'état T4. La branche anodique de la courbe de polarisation rappelée sur la **Figure II- 30a** présente trois potentiels caractéristiques : le potentiel de corrosion E_{corr} dont il a déjà été discuté précédemment et deux potentiels de rupture notés E_1 et E_2 . A partir du potentiel de corrosion E_{corr} et jusqu'au second potentiel de rupture E_2 , les micrographies (**Figure II- 30b, 30c et 30d**) mettent uniquement en évidence la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers et la formation d'une couche d'oxyde en surface. Au-delà du potentiel E_2 , les premières piqûres de corrosion se forment à la surface de l'alliage (**Figure II- 30e**) ; elles grossissent et deviennent plus nombreuses lorsque le balayage en potentiel est poursuivi (**Figure II- 30f1 et 30f2**). Ces observations permettent de conclure que E_2 constitue en fait le potentiel de piqûre de l'alliage également noté E_{piq} . Pour l'alliage 7046-T4, E_{piq} est voisin de -0,91 V/ECS à comparer à la valeur de -0,82 V/ECS pour l'état T7-20. Ces résultats suggèrent que l'alliage 7046 est plus résistant à la corrosion par piqûres à l'état T7-20 qu'à l'état T4, en accord avec nos précédentes observations. Il convient de rappeler ici que les valeurs de E_{piq} , comme de E_{corr} , déterminées sur les courbes de polarisation dépendent très fortement de la vitesse de balayage. D'ailleurs, comme indiqué précédemment, pour peu que la durée d'exposition au milieu agressif soit suffisamment longue, l'alliage 7046-T4 est sensible à la corrosion par piqûres au potentiel de corrosion, alors que dans ces conditions, seuls des phénomènes de dissolution de la matrice au voisinage des précipités grossiers sont observés à l'état T7-20 après 72 heures d'immersion. L'ensemble des résultats obtenus est donc cohérent et traduit une amélioration de la tenue à la corrosion par piqûres de l'alliage 7046 après traitement de revenu à 150°C.

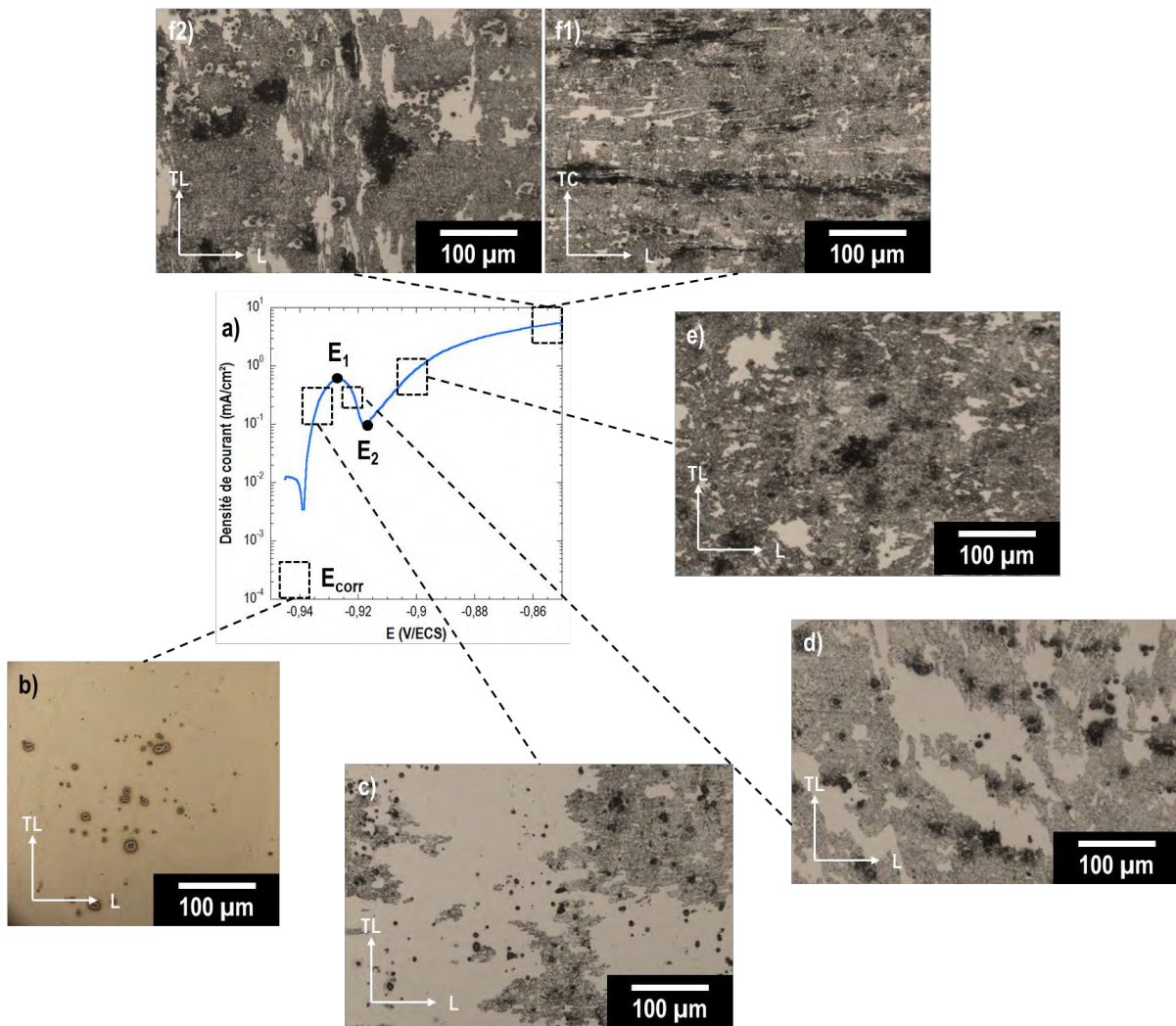


Figure II- 30 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à différents stades de polarisation (a) de l'alliage 7046 à l'état T4. Les micrographies ont été obtenues au MO après exposition en milieu NaCl 0,6 M : b) à E_{corr} , c) entre E_{corr} et E_1 , c) entre E_1 et E_2 , d) après E_2 et f1) et f2) en fin de polarisation dans les plans L-TC et T-TL respectivement.

II.3.1.3.b. Autres processus de dissolution anodique

Pour aller plus loin sur les mécanismes de corrosion affectant l'alliage d'aluminium 7046, nous sommes ensuite intéressés plus en détail aux phénomènes mis en jeu entre E_{corr} et E_2 . Plusieurs auteurs ont étudié la réactivité de surface des alliages d'aluminium de la série 7000 et notamment de la zone écrouie sous la surface et induite par le polissage mécanique lors de la préparation des échantillons [6,56]. Dans nos travaux, des découpes au FIB ont été réalisées en extrême surface de l'alliage 7046-T4 après polissage mécanique jusqu'au grade 1 μm et ont permis de mettre en évidence l'existence d'une zone écrouie dont l'épaisseur maximale a été estimée à 180 nm (notée ASL pour « Activated Surface Layer » sur la *Figure II- 31b*). En comparaison, la micrographie de la *Figure II- 31c* montre qu'après polissage vibratoire, l'ASL devient trop mince pour être observée au MEB-FEG.

Des courbes de polarisation anodique ont été tracées pour les deux types d'échantillon, à savoir après polissage mécanique jusqu'à $1\ \mu\text{m}$ et après un polissage vibratoire complémentaire, en milieu NaCl 0,6 M. La **Figure II- 31a** offre une comparaison de ces courbes et montre que le pic d'activité qui correspondait au potentiel E_1 n'est pas apparent sur les échantillons préparés par polissage vibratoire : ainsi le pic de courant anodique observé sur les courbes de polarisation, pour les échantillons polis mécaniquement, serait attribué à la dissolution de l'ASL. D'après Liu *et al.* [56], lors d'un polissage mécanique, les fortes contraintes de cisaillement induites en surface génèrent une zone, l'ASL en l'occurrence ; dans cette couche de surface très déformée, les grains sont de taille nanométrique et les précipités MgZn_2 (intergranulaires dans le cas de l'état T4) se dissolvent ce qui a pour conséquence une redistribution du zinc et du magnésium et la formation de bandes de ségrégation riches en ces éléments. Compte-tenu de leur composition chimique, ces bandes ont un comportement anodique par rapport au reste de la matrice adjacente. Les micro-couplages galvaniques qui existent entre bandes de matière riches en Mg et en Zn et le reste de la matrice expliquent la forte réactivité de l'ASL. Bien entendu, le pic anodique observé sur les courbes de polarisation caractéristiques de l'état T7-20 s'explique de la même manière.

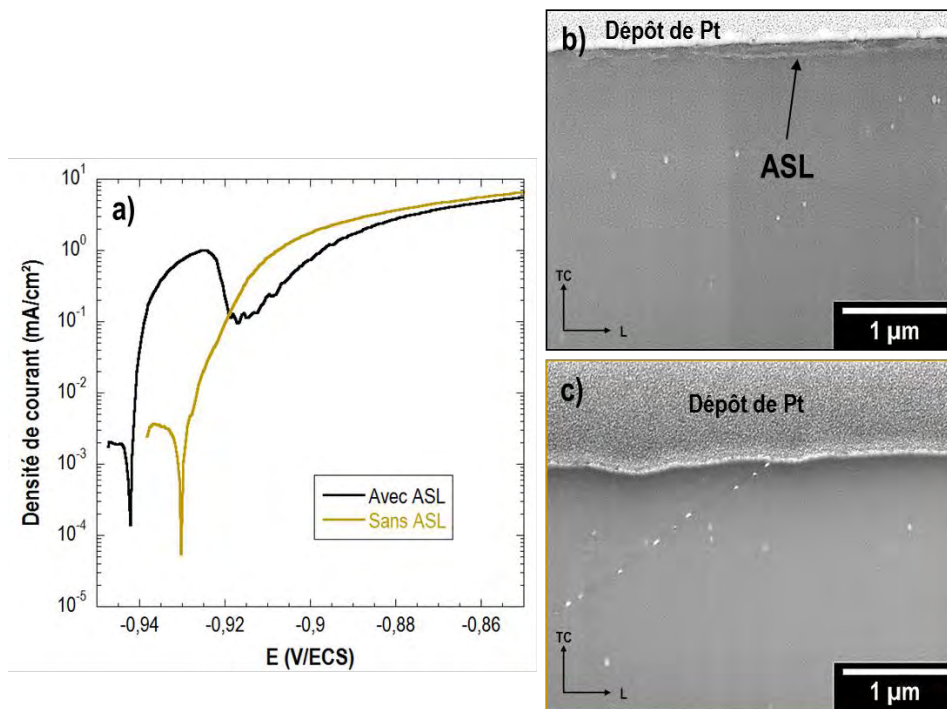


Figure II- 31 : a) Comparaison des courbes de polarisation tracées en milieu NaCl 0,6 M pour l'alliage 7046-T4 avec et sans ASL et micrographies MEB respectives b) et c) après découpe au FIB.

Pour comparaison, des courbes de polarisation ont été tracées après 72 heures de maintien au potentiel libre pour les deux états métallurgiques étudiés de l'alliage 7046. Ces courbes sont comparées sur la **Figure II- 32** avec celles tracées après 15 minutes de maintien au potentiel de corrosion, ce qui permet de mettre en évidence, pour les deux états, un changement de comportement. On constate effectivement l'absence du pic d'activité après 72 heures d'exposition au milieu corrosif, ce qui peut s'expliquer par la dissolution de l'ASL au cours du

maintien prolongé au potentiel de corrosion. Dans ces conditions, le comportement en corrosion du matériau est homogène.

Par ailleurs, la comparaison des courbes de polarisation anodique après 72 heures de maintien à E_{corr} dans le milieu pour les deux états métallurgiques permet de mettre en exergue l'existence d'un palier de passivité suivi d'un potentiel de rupture correspondant à une brusque augmentation du courant à l'état T7-20, absent à l'état T4 pour lequel les densités de courant anodique augmentent brusquement à E_{corr} . Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'existence de ces potentiels de rupture sur différents états thermomécaniques des alliages 7075 et 7150 [13,154,156]. Ils sont généralement associés à une modification de la forme de corrosion, intergranulaire ou par piqûres et dépendent d'une part de la durée d'immersion et d'autre part de paramètres métallurgiques tels que les intermétalliques et la microstructure autour des joints de grains. Dans le cas de l'alliage 7046, à l'état T4, après 72 heures de maintien à E_{corr} , l'ASL est dissoute et des piqûres de corrosion sont déjà initiées comme on a pu le voir sur la *Figure II- 26c* contrairement à l'état T7-20, pour lequel les piqûres ne sont pas encore initiées tandis que l'ASL a été consommée, comme à l'état T4 (*Figure II- 26d*). Ces précédentes observations sont en parfaite adéquation avec les courbes de polarisation tracées après 72 heures de maintien à E_{corr} . Effectivement, à l'état T4, les piqûres se formant au potentiel de corrosion, il est logique qu'aucun potentiel de rupture ne soit observé lors de la polarisation dans le domaine anodique. En revanche, une polarisation à un potentiel plus élevé est nécessaire à l'état revenu pour initier des piqûres ce qui se traduit par le palier de passivité et le potentiel de rupture observés. Ces résultats confirment l'influence de l'ASL sur l'allure des courbes de polarisation et le lien entre le potentiel de rupture E_2 et le développement des piqûres de corrosion.

Enfin, pour l'alliage à l'état T7-20, on note également un décalage de E_{piq} (encore noté E_2) vers des potentiels plus anodiques quand la courbe de polarisation est tracée après 72 heures d'exposition au milieu corrosif par rapport aux échantillons exposés pendant 15 minutes seulement. Cette différence peut s'expliquer par la réactivité de l'ASL. En effet, en présence d'une ASL, la surface est beaucoup plus réactive comme cela a été expliqué précédemment. Après 72 heures de maintien dans NaCl 0,6 M, la majeure partie de l'ASL est consommée et de ce fait, la corrosion par piqûres se produit sur une surface moins réactive ce qui se traduit par un décalage du potentiel de germination des piqûres vers des valeurs plus élevées. A l'opposé, après seulement 15 minutes d'exposition, seule une partie de l'ASL a été consommée comme cela a été mis en évidence sur la *Figure II- 33* pour l'état T4.

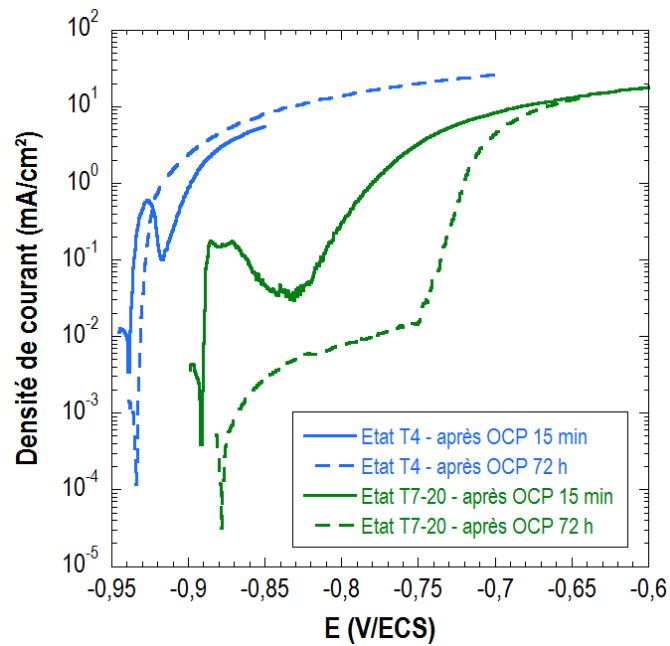


Figure II- 32 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 tracées après 15 minutes et 72 heures de maintien à l'OCP.

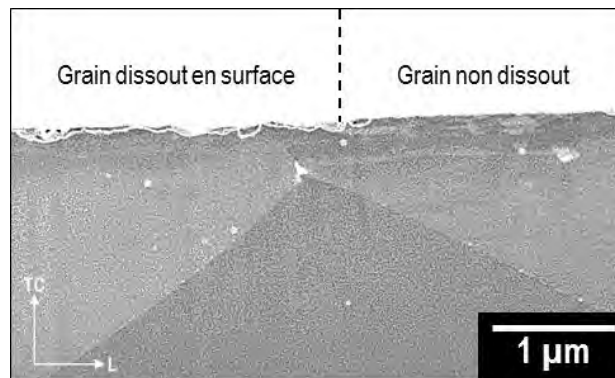


Figure II- 33 : Micrographie MEB d'une coupe réalisée au FIB de la surface de l'alliage 7046-T4 après 15 minutes d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.

II.3.1.4. Sensibilité à d'autres formes de corrosion

II.3.1.4.a. Corrosion intergranulaire

Les essais réalisés en milieu NaCl 0,6M décrits précédemment ont montré que, dans ce milieu, l'alliage 7046 n'était pas sensible à la corrosion intergranulaire. Des essais de corrosion ont donc été réalisés en milieu NaCl acidifié par HCl afin d'exacerber la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage. Ces essais ont été réalisés sur l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 et les défauts ont ensuite été observés en surface, dans le plan L-TL, et en coupe, dans le plan L-TC. La **Figure II- 34** montre des micrographies représentatives des échantillons après ces essais. A l'état T4, l'alliage présente des défauts de corrosion ressemblant à de la corrosion exfoliante plus nombreux et profonds (environ 60 µm) que ceux observés jusqu'à présent. Sur l'alliage traité pendant 20 h à 150 °C, les défauts observés sont exactement similaires à ceux observés précédemment. Dans les deux cas, aucun défaut de corrosion intergranulaire ne se développe, ce

qui confirme que dans les conditions d'exposition pratiquées dans cette étude, l'alliage 7046 n'est sensible qu'à la corrosion par piqûre.

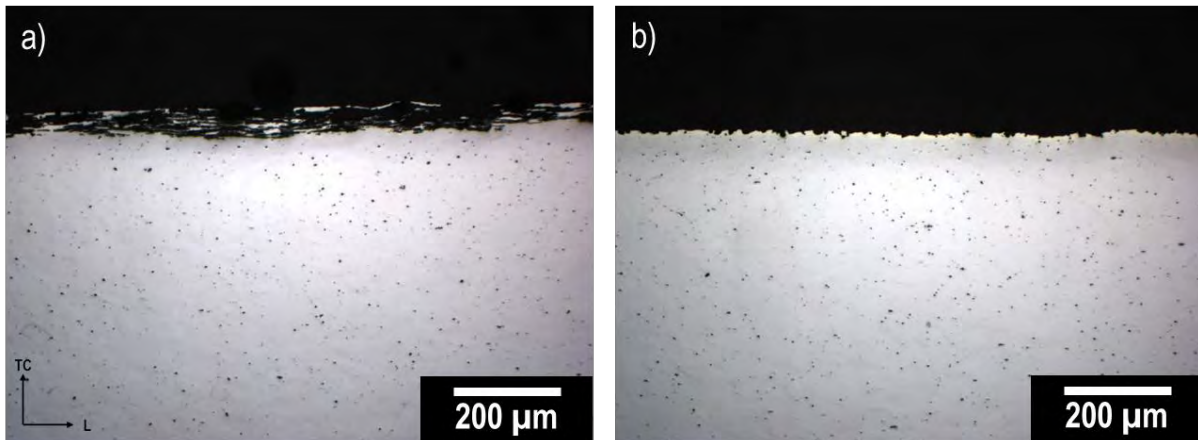


Figure II-34 : Observations en microscopie optique de coupes dans le plan L-TC de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) après essais de corrosion intergranulaire accélérés.

II.3.1.4.b. Corrosion en milieu confiné

Pour les premiers essais réalisés, les faces à protéger lors de l'exposition au milieu corrosif ont été isolées avec du vernis seul, dont l'adhérence, moins bonne que celle du silicone utilisé par la suite, a conduit au confinement du milieu à l'interface métal – vernis. La **Figure II- 35** met en évidence le développement de corrosion intergranulaire à partir de la zone vernie. Dans ces conditions, le milieu dans la zone confinée est peu voire pas renouvelé ce qui contribue à l'appauvrir en oxygène. Il se forme alors une pile d'aération différentielle : un couplage galvanique existe entre le métal sous le vernis et le métal nu, ce qui conduit à la dissolution de la surface exposée au milieu confiné (sous le vernis). Par ailleurs, lors de la dissolution, les ions Cl^- migrent vers la zone confinée sous l'action du champ électrostatique induit par la formation d'anions à la cathode que constitue la surface du métal nu. Comme dans le cas de la propagation des piqûres de corrosion, il se forme alors dans la zone confinée des complexes AlCl_4^- qui s'hydrolysent en formant des protons H^+ . Ces derniers, en grande concentration, conduisent à une augmentation locale de l'acidité du milieu ce qui modifie la sensibilité à la corrosion de l'alliage. En d'autres termes, bien que l'alliage ne soit pas sensible à la corrosion intergranulaire en milieu NaCl 0,6 M, le milieu auquel le métal est exposé sous le vernis peut devenir suffisamment acide pour entraîner un déplacement dans un domaine de potentiel pour lequel l'alliage devient sensible à la corrosion intergranulaire. Cela suggère que le milieu ainsi créé est plus agressif que le milieu NaCl acidifié précédemment testé.

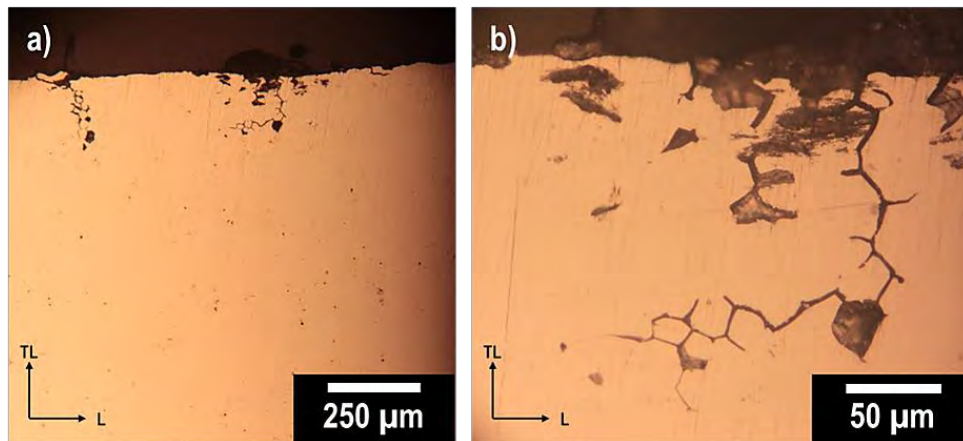


Figure II- 35 : Observations en microscopie optique du plan L-TL de l'alliage 7046-T4 après exposition en milieu NaCl 0,6 M. On observe le développement de phénomènes de corrosion intergranulaire sous le vernis qui protège la face L-TC. a) vue générale et b) zoom sur certains défauts de corrosion intergranulaire

II.3.1.5. Conclusions sur le comportement en corrosion

La caractérisation, sur la base de la mise en œuvre de méthodes électrochimiques globales, du comportement électrochimique de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 permet de dresser un certain nombre de conclusions d'une part sur le comportement de l'alliage et d'autre part sur les choix à faire pour la suite de l'étude. Dans son état de référence, l'état T4, l'alliage 7046 est principalement sensible au potentiel de corrosion à la corrosion par piqûres, initiée au niveau des précipités intermétalliques grossiers identifiés dans le chapitre précédent. Des couplages galvaniques entre ces particules et la matrice, moins noble, conduisent à la dissolution préférentielle de cette dernière. Après une durée d'exposition suffisamment longue, les conditions électrochimiques sont localement atteintes pour conduire au développement de piqûres de corrosion qui se développent en surface et se propagent sous celle-ci. Néanmoins, des observations en coupe ont montré que ces défauts ne se propagent pas sur des profondeurs excédant la taille d'un grain.

Différents essais ont été réalisés pour l'alliage à l'état T4 en exposant à l'électrolyte les différents plans de la tôle ce qui a permis de mettre en évidence un effet du plan d'exposition sur la morphologie des défauts de corrosion. Bien que les défauts s'initient au niveau des précipités intermétalliques grossiers pour tous les plans, leur propagation semble ensuite fortement influencée par la présence de bandes de dispersoïdes dans des plans parallèles au plan L-TL de la tôle : ainsi, alors que les piqûres de corrosion se propagent de manière plus ou moins uniforme dans toutes les directions dans le plan L-TL, elles se propagent préférentiellement dans la direction L dans le plan L-TC. Plusieurs arguments jouent en la faveur de cette hypothèse, dont le fait que les hétérogénéités de comportement observées disparaissent à l'état T7-20 : Ce résultat a été attribué à l'anoblissement global de l'alliage dû à la précipitation de Zn et Mg, initialement en solution solide, sous forme de précipités $MgZn_2$ qui réduisent les couplages galvaniques liés à l'hétérogénéité de distribution des dispersoïdes. De ces observations, il résulte que l'alliage

présente un comportement proche entre les états T4 et T7-20 seulement dans le plan L-TL. Dans la suite de cette étude, il a donc été décidé de réaliser les expositions au milieu corrosif uniquement pour ce plan-là pour les essais de corrosion sous contrainte et l'étude du comportement de l'alliage vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène.

Par ailleurs, il a été observé que l'alliage 7046 ne présente pas de sensibilité intrinsèque à la corrosion intergranulaire en milieu NaCl 0,6 M à l'état T4 mais également à l'état T7-20 malgré la présence de précipités $MgZn_2$ aux joints de grains pour les deux états métallurgiques. Les différences de potentiel entre les précipités intergranulaires $MgZn_2$ et la PFZ et entre la PFZ et la matrice ne sont manifestement pas suffisantes pour entraîner la dissolution préférentielle autour des joints de grains. Ces observations sont essentielles pour la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte puisqu'on rappelle qu'ils reposent généralement sur deux processus de corrosion : la dissolution de l'alliage et la fragilisation par l'hydrogène. Ici, aucun défaut intergranulaire ne s'initie lors de l'exposition au milieu corrosif lorsque le matériau n'est pas sollicité mécaniquement.

Enfin, des essais ont mis en évidence une sensibilité de l'alliage à la corrosion en milieu confiné. Dans ces conditions particulières, des défauts de corrosion intergranulaire se développent sous la surface des échantillons sur des profondeurs non négligeables. Ces observations nous ont amenés à respecter quelques précautions d'un point de vue expérimental. En premier lieu, tous les échantillons ont par la suite été protégés avec une pâte siliconée dont l'adhérence est suffisante pour éviter les phénomènes de confinement de l'électrolyte entre le vernis protecteur et l'échantillon. Ensuite, pour l'analyse des essais de CSC, une attention particulière a été portée à l'endommagement des bords des échantillons exposés au milieu corrosif afin de valider, ou non, les essais. Comme rappelé plus haut, la présence de défauts intergranulaires parasites pourrait modifier le comportement en CSC et mener à des interprétations erronées.

La *Figure II- 36* résume schématiquement les principales conclusions auxquelles ce chapitre a permis d'aboutir. Globalement, l'alliage 7046 présente une sensibilité relativement faible à la corrosion en milieu NaCl 0,6 M, ce qui en fait un alliage tout à fait pertinent dans le cadre d'une étude focalisée sur la fragilisation par l'hydrogène. Effectivement, il devrait, avec ce matériau, être plus aisé de faire la distinction entre les processus de dissolution anodique et les effets de l'hydrogène.

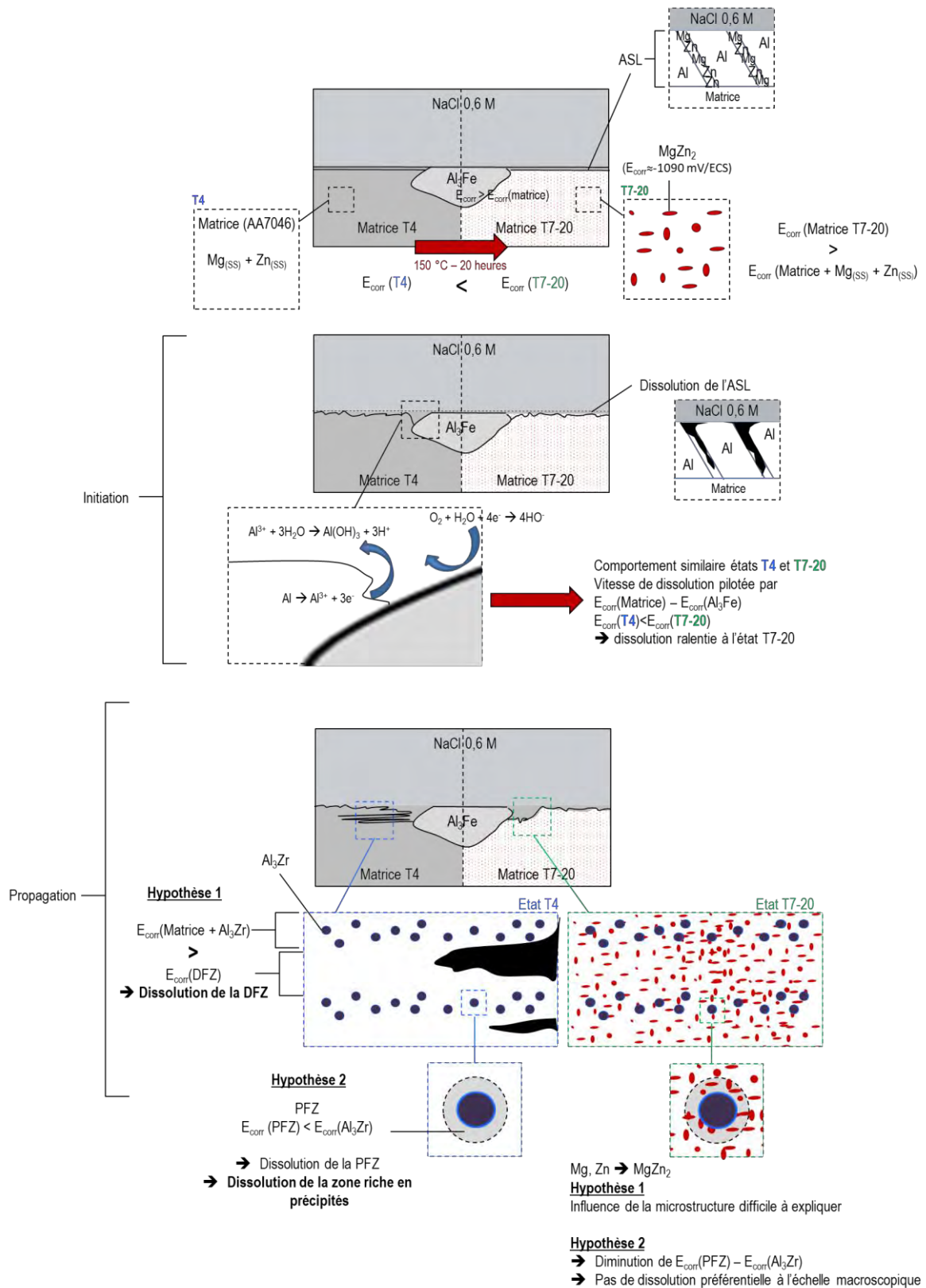


Figure II- 36 : Représentation schématique des mécanismes de corrosion par piqûre dans l'alliage 7046 – Conclusion graphique.

II.3.2. Comportement en corrosion sous contrainte

Dans cette seconde partie de l'étude, il s'agit d'évaluer le comportement en CSC de l'alliage 7046 en le sollicitant mécaniquement en parallèle de l'exposition à l'environnement corrosif. Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence une réactivité immédiate de l'alliage lorsqu'il est exposé au milieu NaCl 0,6 M qui se traduit par la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers pour les états T4 et T7-20 et le développement de piqûres de corrosion à l'état T4 essentiellement. Ces formes de corrosion ne produisent pas d'endommagement conséquent sous la surface de l'alliage mais un couplage corrosion / sollicitation mécanique est tout à fait envisageable.

En premier lieu, les conditions d'exposition en corrosion sous contrainte ont été déterminées en évaluant l'influence de l'application d'une contrainte monotone sur l'évolution de la déformation des éprouvettes testées au cours du temps, sur le comportement électrochimique du matériau et sur la morphologie des défauts de corrosion. Dans un second temps, le comportement en CSC de l'alliage a été étudié sur la base d'une étude des propriétés mécaniques résiduelles du matériau pré-corrodé et de la morphologie des faciès de rupture : l'influence de l'état microstructural sur le comportement en CSC de l'alliage a été analysée en particulier. Ces observations ont finalement été mises en parallèle avec l'évolution de la quantité d'hydrogène dans l'alliage.

II.3.2.1. Comportement de l'alliage 7046 soumis à une sollicitation mécanique monotone en traction uniaxiale à l'air

Une campagne d'essais préliminaires a été mise en œuvre afin de suivre l'évolution de la réponse mécanique de l'alliage 7046 lorsqu'il est sollicité en traction à charge imposée à l'air. Les essais ont été réalisés dans la cellule de CSC vide. La déformation des éprouvettes a été suivie au cours du temps à l'aide d'un système de LVDT. Les *Figure II- 37a* et *37b* offrent une comparaison des courbes $\sigma=f(t)$ et $\epsilon=f(t)$ pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 pour un maintien à 80% de $R_{p0,2}$ et à $R_{p0,2}$. Le temps sur les graphiques a été tracé en échelle logarithmique afin de mieux visualiser les différentes durées d'exposition.

En dessous de la limite d'élasticité, la *Figure II- 37a* montre que la déformation reste constante au cours des essais, au moins jusqu'à 168 heures, qui constitue la durée maximale de maintien testée. Pour une contrainte appliquée égale à la limite d'élasticité en revanche, la *Figure II- 37b* met en évidence une augmentation continue de la déformation au cours du temps jusqu'à rupture de l'alliage. Dans le domaine plastique, l'alliage 7046 flue à température ambiante et il est intéressant de noter sur la *Figure II- 37b* que des temps à rupture de 7 heures et 25 heures ont été mesurés pour l'alliage 7046-T7-20 pour une même valeur de contrainte imposée (la force

variant sur les courbes en raison des dimensions des éprouvettes). La dispersion des résultats rend donc impossible la mise en pratique de ces essais en milieu corrosif, l'interprétation des résultats se trouvant brouillée par une trop grande incertitude.

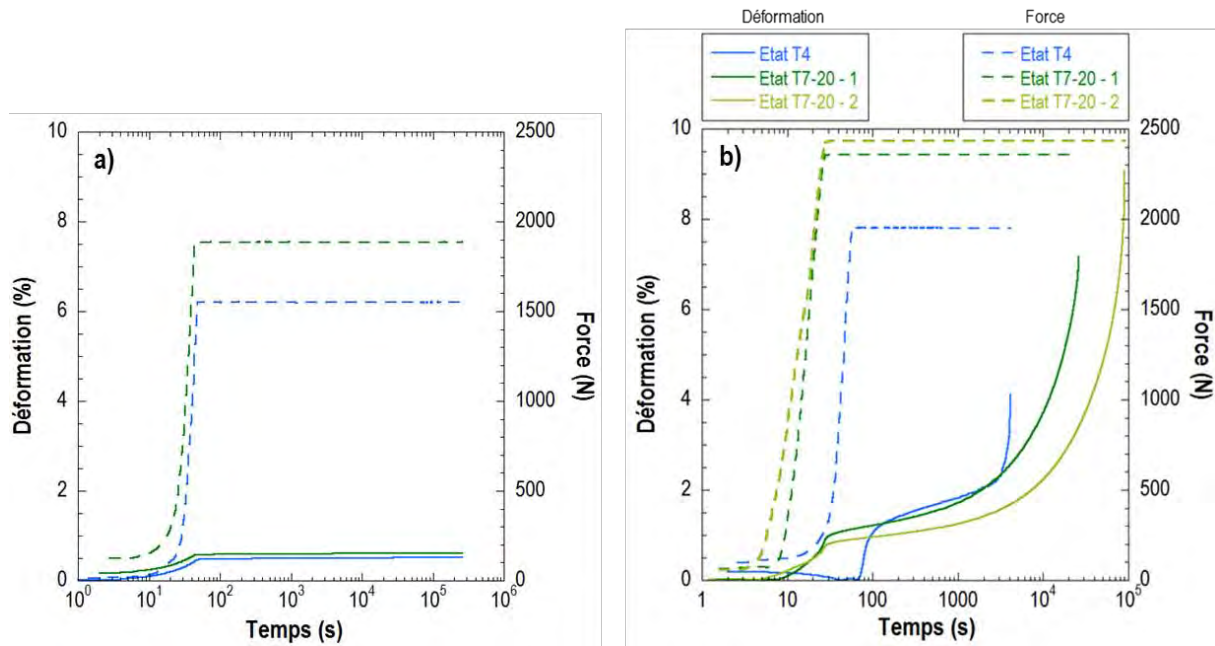


Figure II- 37 : Evolution de la force et de la déformation pendant le maintien de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 à 80%Rp_{0.2} (a) et Rp_{0.2} (b). Les résultats de deux essais sont représentés pour l'alliage à l'état T7-20 dans le cas b).

En complément de ces mesures, les faciès de rupture de l'alliage 7046 après rupture suite à une sollicitation mécanique monotone dans le domaine plastique ont été analysés. Les **Figure II- 38a** et **38b** mettent en évidence la formation de fissures traversantes pour les deux états suivant la direction de laminage. Un agrandissement des zones autour des fissures permet de mettre en évidence une modification locale des modes de rupture, avec la présence de zones intergranulaires fragiles sur les bords de la fissure (**Figure II- 38c**) et des zones transgranulaires fragiles plus éloignées de la fissure (**Figure II- 38d**). Bensussan *et al.* ont observé des modes de rupture similaires sur un alliage 2219-T851 sollicité sous forme d'éprouvettes de type CT à charge constante pendant une durée donnée [157].

Suite à ces essais, il a été décidé d'étudier le comportement en CSC de l'alliage 7046 uniquement sollicité dans le domaine élastique pendant l'exposition au milieu corrosif. Une charge correspondant à 80 % de la limite d'élasticité a été imposée à l'alliage pour l'ensemble des essais qui suivent.

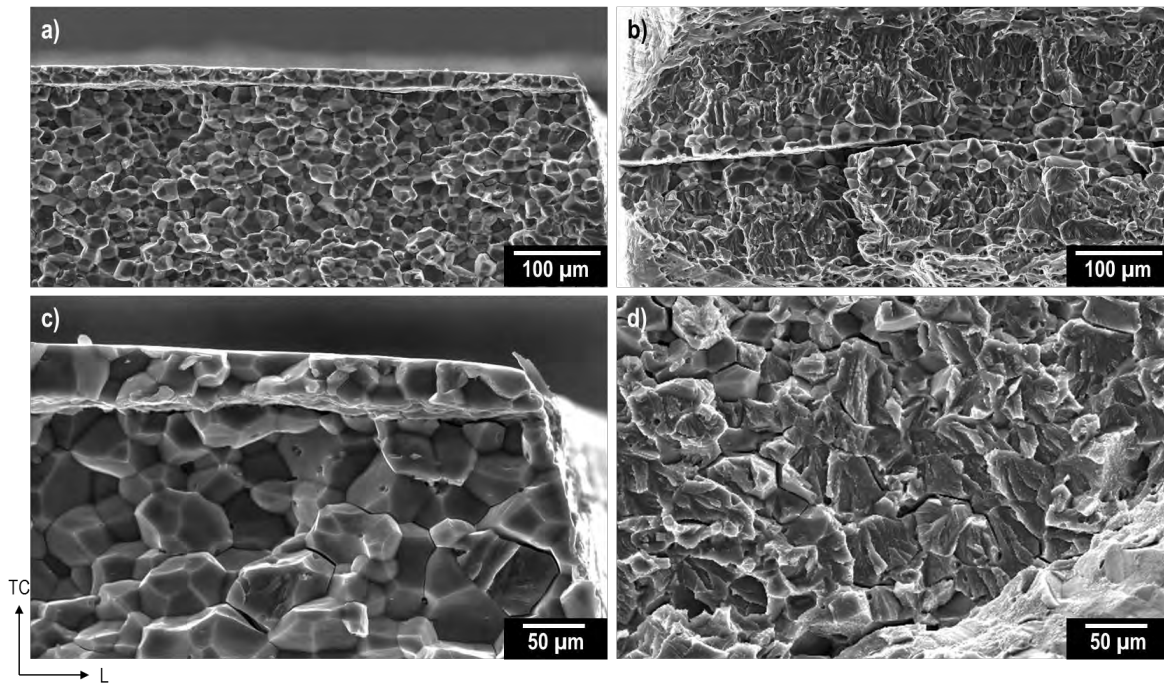


Figure II- 38 : Micrographies MEB des surfaces de rupture de l'alliage 7046 rompu à l'air à la suite d'un maintien à $R_{p0,2}$: à l'état T4 (a, c et d) et à l'état T7-20 (b).

II.3.2.2. Influence de l'application d'une contrainte sur le comportement en corrosion

En première approche, le comportement électrochimique de l'alliage 7046 sollicité en traction a été étudié dans la cellule de CSC par des suivis de potentiel. Les courbes de la **Figure II- 39** montrent que, comme dans le cas des précédents essais de corrosion, le potentiel libre de l'alliage se stabilise dès les premières minutes de l'immersion et qu'il reste stable pendant la durée des essais, soit 72 heures. De même, les valeurs de potentiel de corrosion sont exactement identiques à celles mesurées sans contrainte appliquée.

Après exposition du plan L-TL de l'alliage 7046 maintenu sous contrainte en milieu NaCl 0,6 M, les défauts de corrosion ont été observés en surface et en coupe et il est intéressant de constater, sur la **Figure II- 40**, que la morphologie des défauts de corrosion est exactement similaire à celle précédemment observée. A l'état T4, des piqûres de corrosion se développent en surface et se propagent en créant des figures de corrosion similaires à de la corrosion exfoliante jusqu'à une profondeur maximale de 50 μm ; à l'état T7-20, on observe uniquement de la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers qui conduit à des défauts dont la profondeur de pénétration est inférieure à 10 μm . L'analyse des défauts en coupe a été réalisée sur une dizaine de zones corrodées par polissage incrémental et aucun défaut n'a pu être observé, qu'il s'agisse de corrosion intergranulaire ou de fissure induite par l'exposition en CSC. Il apparaît donc que le comportement en corrosion de l'alliage 7046, indépendamment de son état microstructural, n'est pas modifié lorsque le matériau est exposé sous contrainte au milieu corrosif.

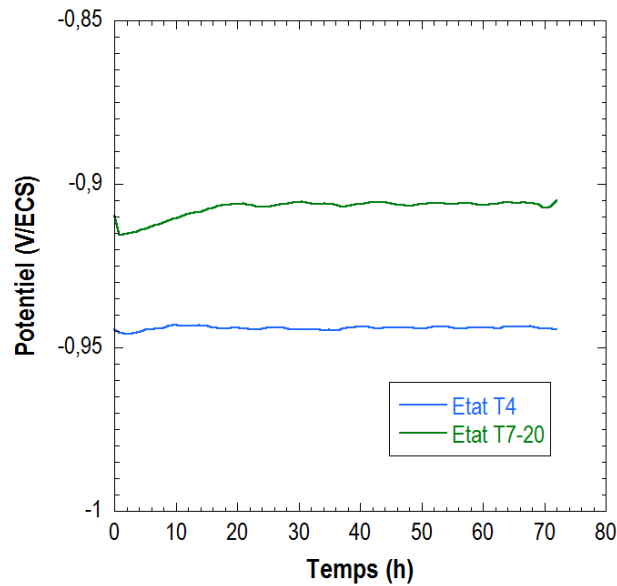


Figure II- 39 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la durée d'exposition dans **NaCl 0,6 M** pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 sollicité à 80%Rp_{0,2}.

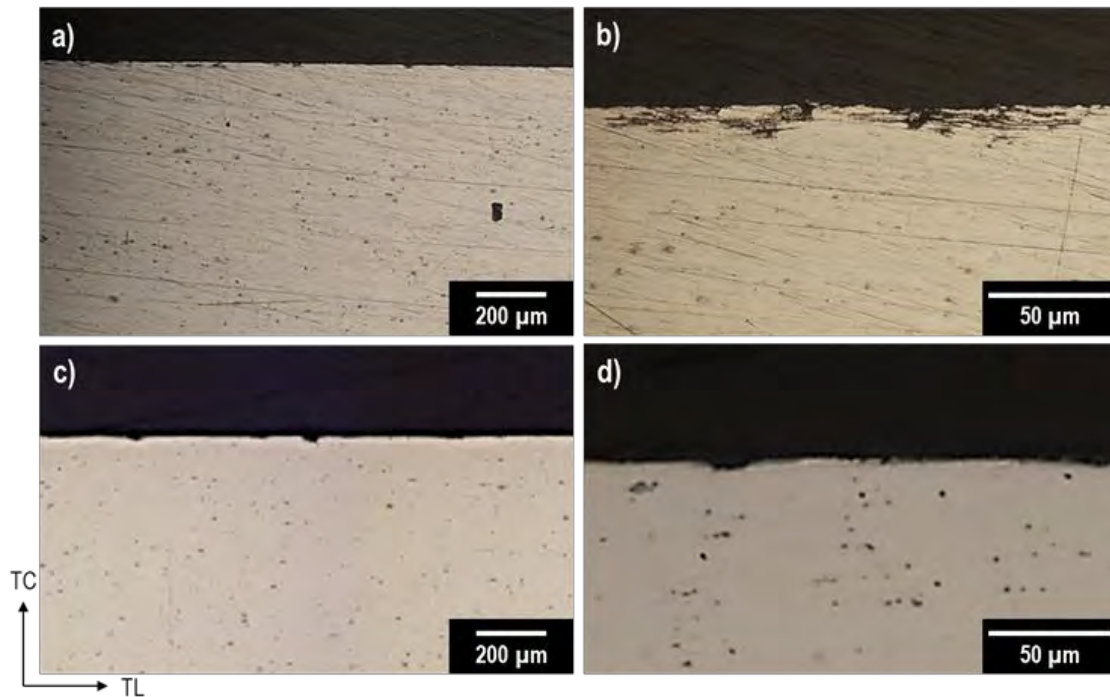


Figure II- 40: Observations en microscopie optique de coupes dans le plan TL-TC de l'alliage 7046 aux états T4 (a et b) et T7-20 (c et d) après 72 heures d'exposition en milieu **NaCl 0,6 M**, les éprouvettes étant maintenues sous contrainte à 80%Rp_{0,2} pendant toute la durée de l'essai

Des mesures électrochimiques complémentaires ont été réalisées sur des éprouvettes de 7046-T4 sollicitées en flexion 4 points à 80% de Rp_{0,2} pendant l'immersion. Sur la **Figure II- 41**, les courbes de polarisation anodique ont été tracées pour des échantillons exposés dans les bâtis de flexion précédemment décrits, avec et sans contrainte appliquée en exposant une seule des deux faces de l'éprouvette (traction ou compression) au milieu. On note en premier lieu que le comportement de l'alliage est assez peu modifié lorsqu'une contrainte est appliquée, ce qui confirme la conclusion précédente. Par ailleurs, il est intéressant de comparer la réponse électrochimique du matériau en fonction de la nature de la contrainte appliquée afin d'apporter

des éléments de réponse sur le rôle de cette dernière. Il est commun de considérer que l'application d'une contrainte mécanique pendant l'exposition au milieu corrosif facilite l'initiation de la corrosion en fragilisant la couche passive, mais également la propagation en générant des gradients de contrainte locaux qui induisent des couplages galvaniques. Par ailleurs, lors de ces phénomènes, la diffusion interstitielle de l'hydrogène issu de la réaction cathodique qui contrebalance la dissolution de l'alliage en surface peut être facilitée par une augmentation de la contrainte hydrostatique [94,108]. Dans le cas de l'alliage 7046, on note une diminution de la densité de courant pour les mesures réalisées sur la face en compression par rapport à la face en traction, ce qui peut être expliqué par les conditions d'exposition. Comme cela a été détaillé dans le paragraphe II.3.1.1, la façon dont les bâtis de flexion ont été conçus impose un confinement plus important pour la face en compression et donc un apport global en oxygène moindre ce qui pourrait expliquer les cinétiques de corrosion plus lentes. Outre ces différences liées aux conditions d'exposition, aucune différence n'a pu être observée entre l'application d'une contrainte de traction et l'application d'une contrainte de compression.

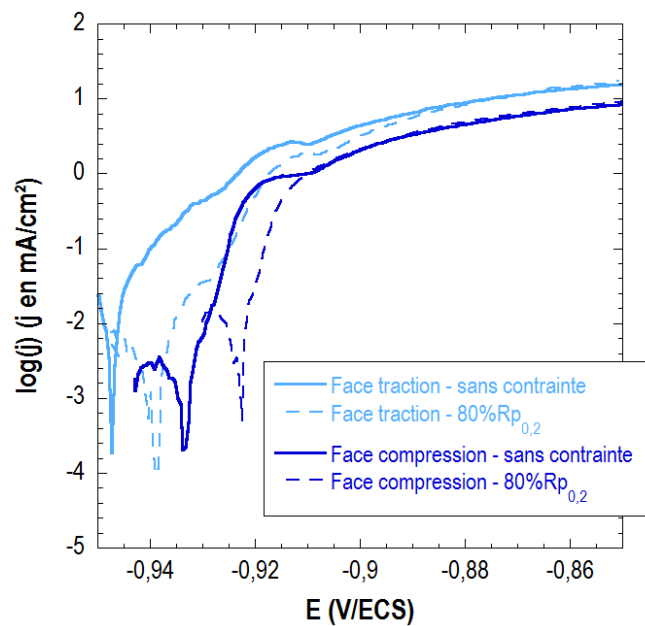


Figure II- 41 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 tracées dans le domaine anodique en milieu NaCl 0,6 M pendant une sollicitation en flexion 4 points à 80%Rp_{0,2}.

De ces résultats, il ressort que le comportement en corrosion de l'alliage 7046 n'est pas modifié à l'échelle macroscopique par l'application d'une contrainte mécanique en parallèle de l'exposition à l'environnement agressif. Des essais plus longs (jusqu'à 168 heures) ont été réalisés et ont mis en évidence une très grande dispersion des résultats induite par la sensibilité de l'alliage à la corrosion en milieu confiné. Les revêtements utilisés pour le masquage des éprouvettes ont en effet une tenue optimale jusqu'à 72 heures et la perte d'adhérence observée pour des durées plus longues a conduit au développement de défauts de corrosion intergranulaires sous le vernis. Ces phénomènes interférant avec les essais les rendent

inexploitables. Pour la suite de l'étude, les échantillons ont donc été exposés en CSC pour des durées fixées, de 1 heure à 72 heures. Par la suite, les échantillons ainsi fragilisés ont été rompus en traction à l'air avec une vitesse de déformation imposée à 10^{-3} s^{-1} afin de mettre en évidence l'influence de l'exposition en CSC sur le comportement mécanique de l'alliage.

II.3.2.3. Durabilité de l'alliage après exposition en milieu corrosif sous contrainte

II.3.2.3.a. Abattement des propriétés mécaniques et influence de l'hydrogène

Les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage ont été évaluées après 1 heure, 5 heures, 24 heures et 72 heures d'exposition en CSC. Les courbes de traction de l'alliage ainsi pré-exposé sont comparées à celles de l'alliage sain sur la *Figure II- 42*. Seules quelques courbes représentatives sont présentées ; la dispersion des résultats sera discutée dans la section *II.3.2.3.c*.

On note en premier lieu que la pré-exposition en CSC ne conduit à aucune modification du comportement mécanique de l'alliage dans le domaine élastique et à aucun décalage de contrainte dans le domaine plastique, quel que soit l'état métallurgique. Des essais similaires, réalisés sur un alliage Al-Cu 2024-T351 ont mis en évidence un décalage de la courbe vers des niveaux de contrainte plus faibles dans le domaine plastique [4,60]. Ce phénomène a été expliqué par le développement de défauts de corrosion intergranulaire dont la profondeur et le nombre sont suffisants pour générer une diminution de la section portante. L'évolution du comportement mécanique observée pour l'alliage 7046 est donc cohérente avec le fait que seuls des défauts de corrosion par piqûres peu profonds ont pu être observés après l'exposition en CSC pour les deux microstructures.

Toutefois, on note une diminution progressive de l'allongement à rupture en relation avec l'augmentation de la durée d'exposition en CSC, qui conduit logiquement à une diminution de la contrainte maximale. Une diminution moyenne de 25 % a été mesurée pour l'état T4 contre 13 % pour l'état T7-20 sur les échantillons pré-exposés pendant 72 heures. En tenant compte de l'écart-type sur les mesures réalisées sur des échantillons sains, la baisse de ductilité de l'alliage à l'état T7-20 après pré-exposition au milieu NaCl devient significative seulement à partir de 72 heures d'immersion contrairement à l'état T4 qui est sensibilisé dès 5 heures d'exposition. Ce constat est cohérent avec les résultats précédemment décrits pour ce qui concerne le comportement en corrosion de l'alliage 7046 dans les états T4 et T7-20 ainsi qu'avec l'ensemble de la littérature, qui place les états sur-revenus comme l'un des plus résistants aux phénomènes de CSC. Pour les alliages sans Cu, Poulose relie l'augmentation de la résistance à la CSC du matériau à l'augmentation de la taille des précipités intergranulaires MgZn_2 [158]. Ces derniers étant moins nobles que la matrice, ils font des joints de grains des chemins de dissolution qui facilitent la

propagation de la corrosion. Lorsque leur taille augmente, le chemin de dissolution devient discontinu et la dissolution des joints de grains est ralentie. Ce résultat a également été observé plus récemment pour des alliages 7000 sans Cu [42,53].

Dans le cas de l'alliage 7046, ces explications ne sont pas satisfaisantes compte-tenu de la faible sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire. Il convient plutôt d'envisager un effet de l'hydrogène généré pendant les processus de corrosion. Ce dernier pourrait en effet expliquer la perte de propriétés mécaniques sans dissolution [85,116,159,160]. Christodoulou [21] explique la meilleure résistance à la CSC des états revenus par le fait qu'à partir d'une certaine taille, les précipités intergranulaires sont susceptibles de piéger l'hydrogène par recombinaison, ce qui limite sa diffusion et son effet néfaste.

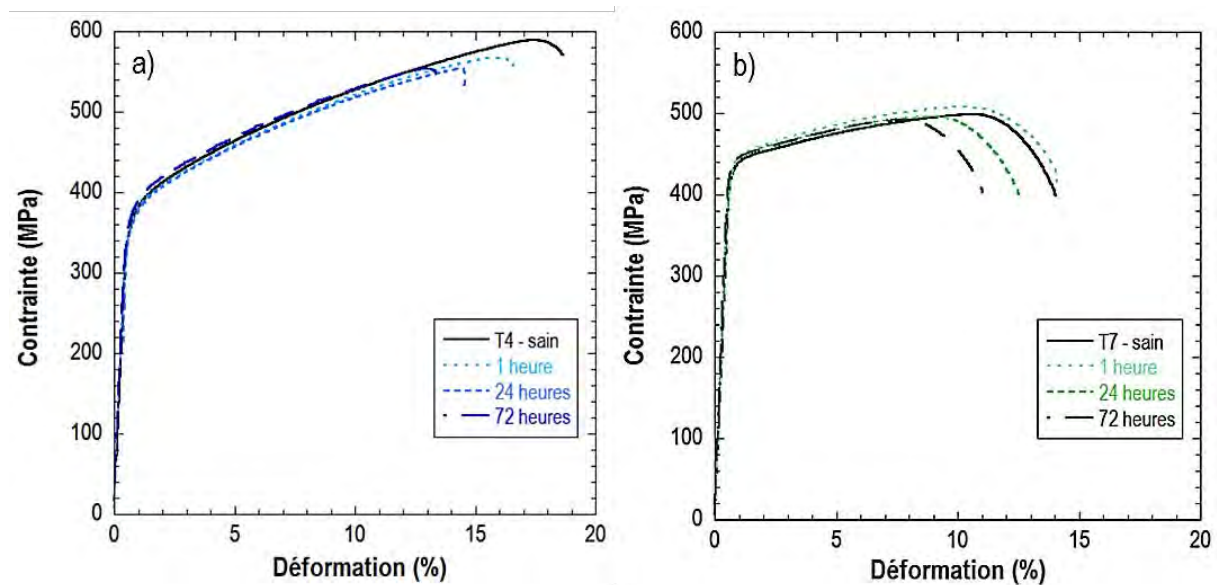


Figure II- 42 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la durée de pré-exposition en CSC.

L'hydrogène étant donc fortement suspecté de jouer un rôle majeur dans les processus de CSC affectant l'alliage d'aluminium 7046, la quantité globale d'hydrogène introduite dans le métal après chaque durée d'exposition en CSC a été mesurée par dosage par fusion. Notons ici, au préalable, que des mesures ont été réalisées sur des échantillons qui n'avaient pas été pré-exposés en CSC. Une teneur en hydrogène de 7 ± 1 ppm massiques a alors été mesurée pour l'état T4 contre 9 ± 1 ppm massiques pour l'état T7-20 sur au moins 5 échantillons dans chaque cas. La quantité non négligeable d'hydrogène initialement présente dans le métal peut trouver sa source dans les procédés de fabrications au cours desquels de l'hydrogène peut diffuser, notamment lors de la solidification, sans que cela ait pu être confirmé par les contrôles réalisés par Constellium. On peut penser également que la mise en contact de la matière avec l'atmosphère présentant une certaine humidité relative contribue à un enrichissement en hydrogène. Néanmoins, comme cela a été discuté dans le paragraphe II.1.5, une augmentation de la masse des échantillons dosés conduit à

une diminution progressive de la quantité d'hydrogène dosé dans les échantillons sains. Ces valeurs peuvent donc être interprétées comme étant largement dépendantes des conditions expérimentales. Dans la suite de cette étude, il ne s'agira donc pas de considérer ces mesures initiales en valeur absolue mais comme une référence à laquelle les résultats des dosages sur les échantillons corrodés ont été comparés.

Cela étant précisé, un indice de sensibilité à la CSC a également été défini en considérant la diminution d'allongement à rupture mesurée après pré-exposition au milieu NaCl, afin de faciliter la comparaison entre les deux microstructures et entre les différentes grandeurs. Cet indice est défini comme suit :

$$I_{CSC}(t) = \frac{A\%_{\text{échantillon sain}} - A\%_{\text{échantillon corrodé}}(t)}{A\%_{\text{échantillon sain}}} \times 100$$

Il a été comparé à une valeur de référence (ligne de base), définie comme la valeur à partir de laquelle l'abatement des propriétés mécaniques devient significatif. Pour cela, la dispersion des mesures d'allongement à rupture obtenues pour les échantillons sains a été prise en compte dans la définition de l'indice suivant :

$$I_{\text{Ligne de base}} = \frac{A\%_{\text{max échantillon sain}} - A\%_{\text{moyen échantillon sain}}}{A\%_{\text{moyen échantillon sain}}} \times 100$$

Sur la base de ces définitions, la **Figure II- 43** met en évidence un abatement non linéaire des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 pour les deux microstructures. On note en particulier pour l'état T4 une augmentation conséquente de l'indice de sensibilité à la CSC pendant les premières heures d'exposition puis un ralentissement. Cette évolution est directement en relation avec l'évolution de la quantité d'hydrogène dosée dans l'alliage en fonction de la durée de pré-exposition au milieu NaCl ; elle est tout à fait cohérente avec les mécanismes de corrosion proposés précédemment. La dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers puis la formation des piqûres favoriserait la pénétration d'hydrogène. Toutefois, la propagation des piqûres est généralement décrite par une loi en $t^{1/3}$ [66] ; cela se traduirait par le ralentissement observé pour ce qui concerne l'enrichissement en hydrogène au cours du temps d'immersion qui peut être mis en relation avec le ralentissement de la croissance de l'indice I_{CSC} . Bien que des essais plus longs n'aient pas pu être mis en œuvre, cela suggère que la fragilisation par l'hydrogène est également limitée et que l'indice de sensibilité à la CSC devrait atteindre une valeur seuil.

Pour l'état T7-20, le même constat est fait : l'abatement des propriétés mécaniques est directement en lien avec la quantité d'hydrogène insérée dans le métal. Cependant, la perte de propriétés mécaniques est plus faible qu'à l'état T4, en relation directe avec le plus faible

enrichissement en hydrogène dans le métal. Comme cela a été montré précédemment, l'alliage 7046 présente, à l'état T7-20, une meilleure résistance à la corrosion, la différence de potentiel entre les précipités intermétalliques grossiers et la matrice étant moins importante : un temps d'incubation plus long est donc nécessaire pour permettre le développement de piqûres. Cela pourrait donc suffire à expliquer le comportement de l'alliage à l'état T7-20, pour lequel la pénétration de l'hydrogène dans le métal serait plus lente par rapport à l'état T4. Néanmoins, la capacité de chacune des microstructures à laisser entrer l'hydrogène et à le piéger constitue également une piste de réflexion qui sera explorée par la suite.

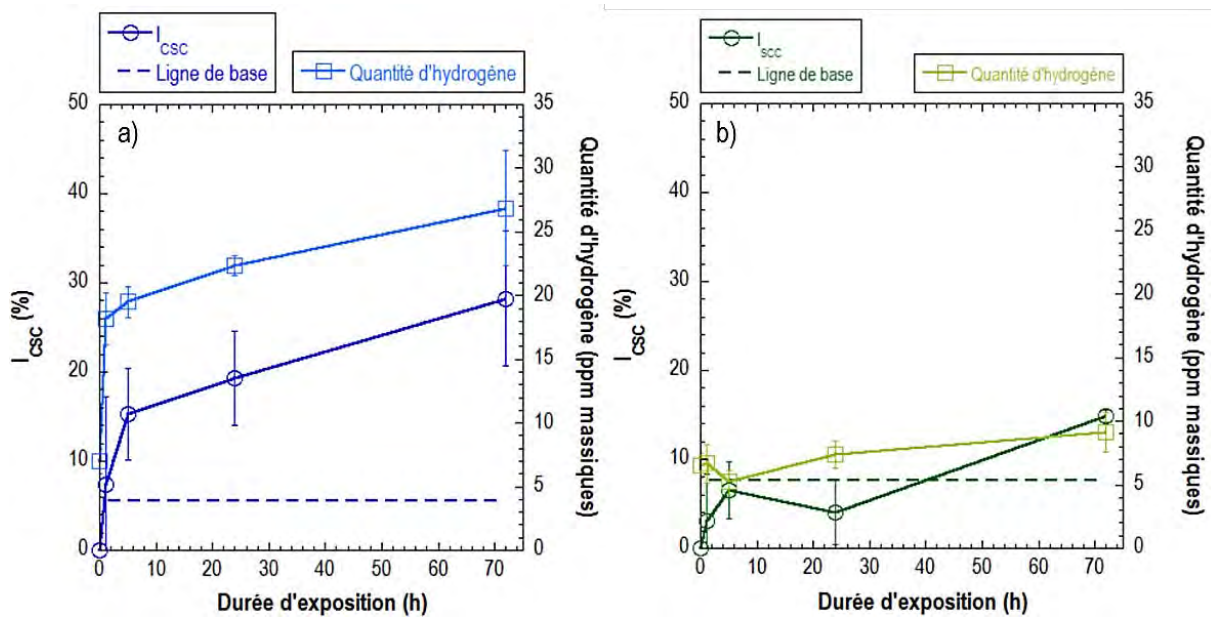


Figure II-43 : Courbes comparatives de l'évolution de l'indice I_{CSC} et de la quantité d'hydrogène en fonction de la durée d'exposition en milieu NaCl 0,6 M sous un charge imposée en traction à 80% $R_{p0.2}$ pour l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b).

II.3.2.3.b. Analyse de l'endommagement

Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu et de vérifier l'hypothèse proposée dans le paragraphe précédent quant au rôle de l'hydrogène en relation avec les processus de dissolution anodique, les résultats ont été complétés par l'analyse de l'endommagement après exposition en CSC suivi d'un essai de traction à l'air pour conduire à la rupture des échantillons.

Pour l'alliage 7046-T4 sain, on rappelle que le mode de rupture prédominant correspond à une rupture intergranulaire ductile, ce qui avait été associé à la présence de précipités intergranulaires. La *Figure II- 44a* montre qu'après 72 heures d'exposition en CSC, l'alliage présente des zones de rupture fragiles dont on voit le détail sur la *Figure II- 44b*. Ces zones, dont la profondeur maximale peut atteindre près de 200 μm , sont en réalité composées d'une zone de rupture intergranulaire-fragile et d'une zone de rupture transgranulaire, que l'on qualifiera de quasi-clivage dans la suite de cette étude (*Figure II- 44d*). Il est essentiel de distinguer le mode de rupture ductile intergranulaire, observé au cœur de l'éprouvette et de manière générale sur les

échantillons sains, du mode de rupture intergranulaire-fragile uniquement observé proche des zones exposées au milieu corrosif et surtout caractérisé par la mise en évidence de grains dont les facettes sont lisses (*Figure II- 44c*). Ces modes de rupture sont typiques des alliages Al-Zn-Mg en présence d'hydrogène, ce qui confirme les hypothèses précédentes [21,85,92,116].

Il est par ailleurs intéressant de noter que l'organisation des deux types de zones fragiles est la même pour toutes les observations réalisées au MEB : immédiatement sous la surface exposée au milieu corrosif, une zone intergranulaire fragile et en bordure de cette zone, une aire de quasi-clivage. Cela suggère que la rupture a lieu en deux étapes :

- une propagation intergranulaire pendant laquelle il y a localisation de la plasticité suivant des plans préférentiels en avant de la fissure.
- Une rupture transgranulaire induite par l'augmentation de la taille des zones plastiques en avant de la fissure à mesure qu'elle se propage et probablement par un effet de l'hydrogène réticulaire. Le mécanisme de décohésion induite par l'hydrogène suggère en effet que ce dernier diminue l'énergie de cohésion interatomique, abaissant la contrainte nécessaire pour mener à une rupture fragile. D'autre part, les mécanismes d'interaction entre l'hydrogène et les dislocations participent certainement à une augmentation de la contrainte dans les zones plastiques situées en avant de la fissure [133-135].

Néanmoins, dans le cas présent, la propagation intergranulaire ne peut pas être expliquée par les mécanismes de dissolution classiques. Il y a donc certainement, au niveau des joints de grains, dont le rôle de courts-circuits de diffusion est toujours discuté [110,111], une localisation de l'hydrogène qui, lorsqu'il est présent en quantité suffisante, abaisse l'énergie de cohésion de ces derniers [21,112]. A cet effet de l'hydrogène, il faut certainement ajouter la contribution de la localisation de la déformation plastique au niveau des joints de grains à l'état T4 qui a été mise en évidence dans le chapitre II-2. Rien n'indique toutefois que l'hydrogène se localise uniquement dans les joints de grains ; il est également susceptible de diffuser d'un site interstitiel à l'autre et d'être localisé à l'intérieur des grains. Il y a alors une compétition entre les deux populations d'hydrogène, probablement dépendante de la quantité piégée sur chacun des sites. En outre, sur les premiers microns de profondeur, l'hydrogène pénètre en grande quantité sous la surface de l'alliage et pourrait saturer rapidement les joints de grains expliquant ainsi le mode de rupture intergranulaire observé en premier lieu. Plus en profondeur, la quantité d'hydrogène piégée dans les joints de grains est certainement insuffisante pour générer une rupture intergranulaire ; cependant, comme dit précédemment, l'augmentation de la taille des lobes plastiques en avant de la fissure, associée à la présence d'hydrogène interstitiel permet d'expliquer la transition vers un mode de rupture transgranulaire.

L'interface entre la zone fragile et la zone de rupture intergranulaire-ductile est assurée par des zones de ductilité exacerbée, visibles sur la *Figure II- 44b* et mises en exergue sur les *Figure II- 44e* et *44f*. Ces zones de ductilité exacerbée peuvent être interprétées comme traduisant une rupture par décohéation à l'interface entre la zone intergranulaire-ductile et la zone de rupture transgranulaire que l'on suppose durcie par la présence d'hydrogène. La zone molle se déformerait sous l'action de la contrainte ce qui génèrerait des cavités à l'interface avec la zone durcie. Certains auteurs, en revanche, attribuent la présence de ces zones à la croissance de micropores déjà présents dans l'alliage ou à la nucléation de cavités au niveau de précipités exacerbée par la présence d'hydrogène du fait de la décohéation que cet élément génère dans le réseau [88,100,161].

Enfin, on peut également noter que ces zones fragilisées ne forment pas une zone continue sur le bord des éprouvettes. L'hétérogénéité de leur répartition est en adéquation avec l'hypothèse énoncée précédemment : ce sont les phénomènes de corrosion localisés à la surface de l'alliage qui induisent la formation d'hydrogène, qui va ensuite pénétrer dans le matériau.

Pour l'alliage à l'état T7-20, l'analyse des faciès de rupture, dont un exemple est montré sur la *Figure II- 45a*, permet de mettre en évidence une diminution de la ductilité que suggère la diminution du coefficient de striction de l'éprouvette et la présence de zones fragiles sur les bords du faciès préalablement exposés en CSC. La fragilisation induite sur l'alliage à l'état T7-20 se distingue de celle de l'alliage à l'état T4 par deux points majeurs : les zones de rupture fragile n'ont pas été observées sur une profondeur excédant 50 μm , soit la taille cumulée d'à peine deux grains, et aucune zone intergranulaire fragile n'a pu être observée. On observe uniquement des zones de rupture transgranulaire fragiles, mises en évidence à différentes échelles sur les *Figure II- 45b*, *45c*, *45d* et *45e*, et autour desquelles des zones de cisaillement (*Figure II- 45f*) assurent la transition avec le mode de rupture ductile à cupules que l'on retrouve au cœur de l'éprouvette. Aucune zone de ductilité exacerbée n'a pu être observée à proximité des zones fragilisées par l'hydrogène.

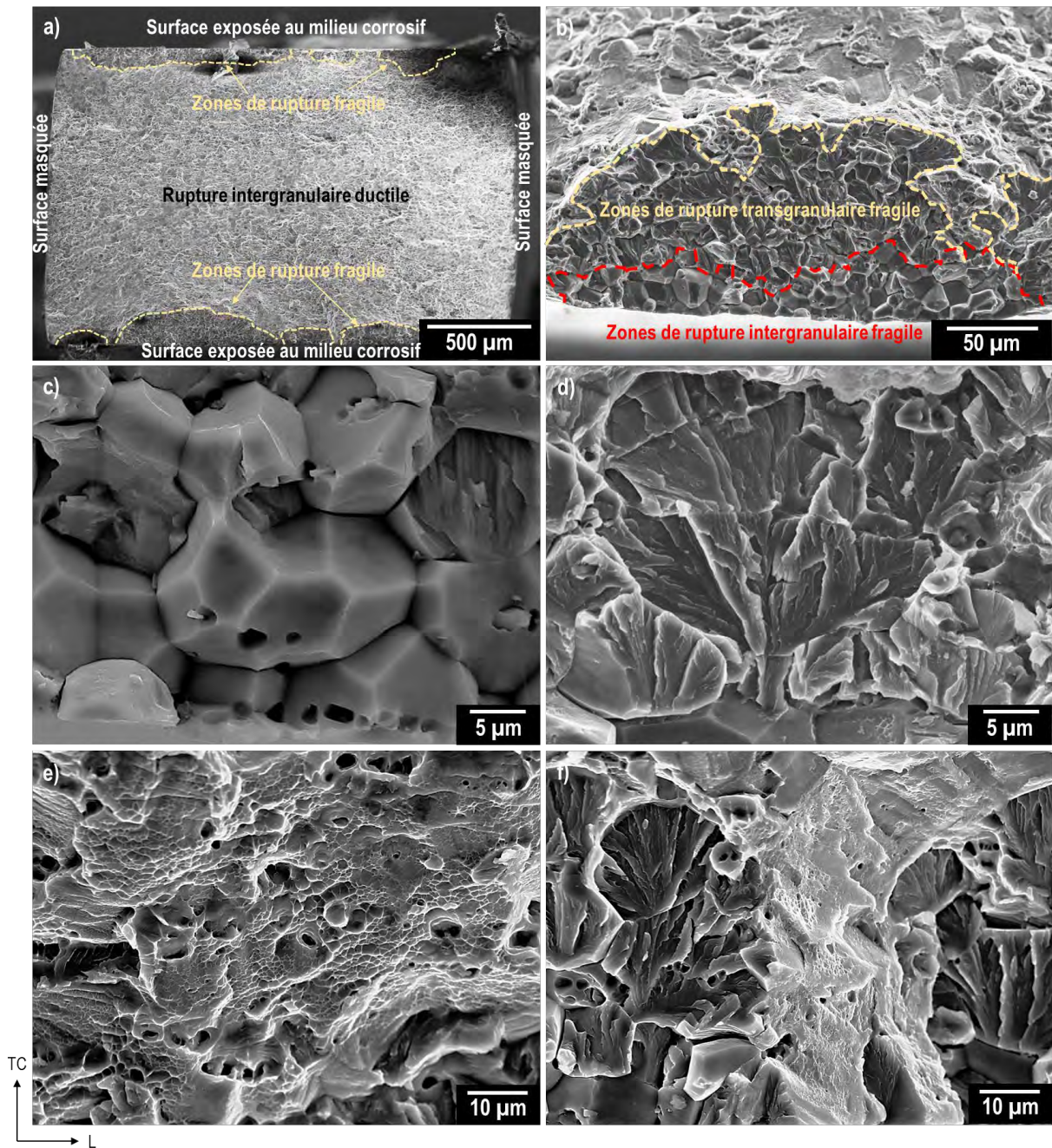


Figure II- 44 : Micrographies MEB d'un faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 rompu en traction à 10^{-3} s^{-1} après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M à 80%Rp_{0,2} : a) faciès global, b) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile, c) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile intergranulaire, d) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile transgranulaire et e) et f) zones de ductilité exacerbée autour des zones de rupture fragiles.

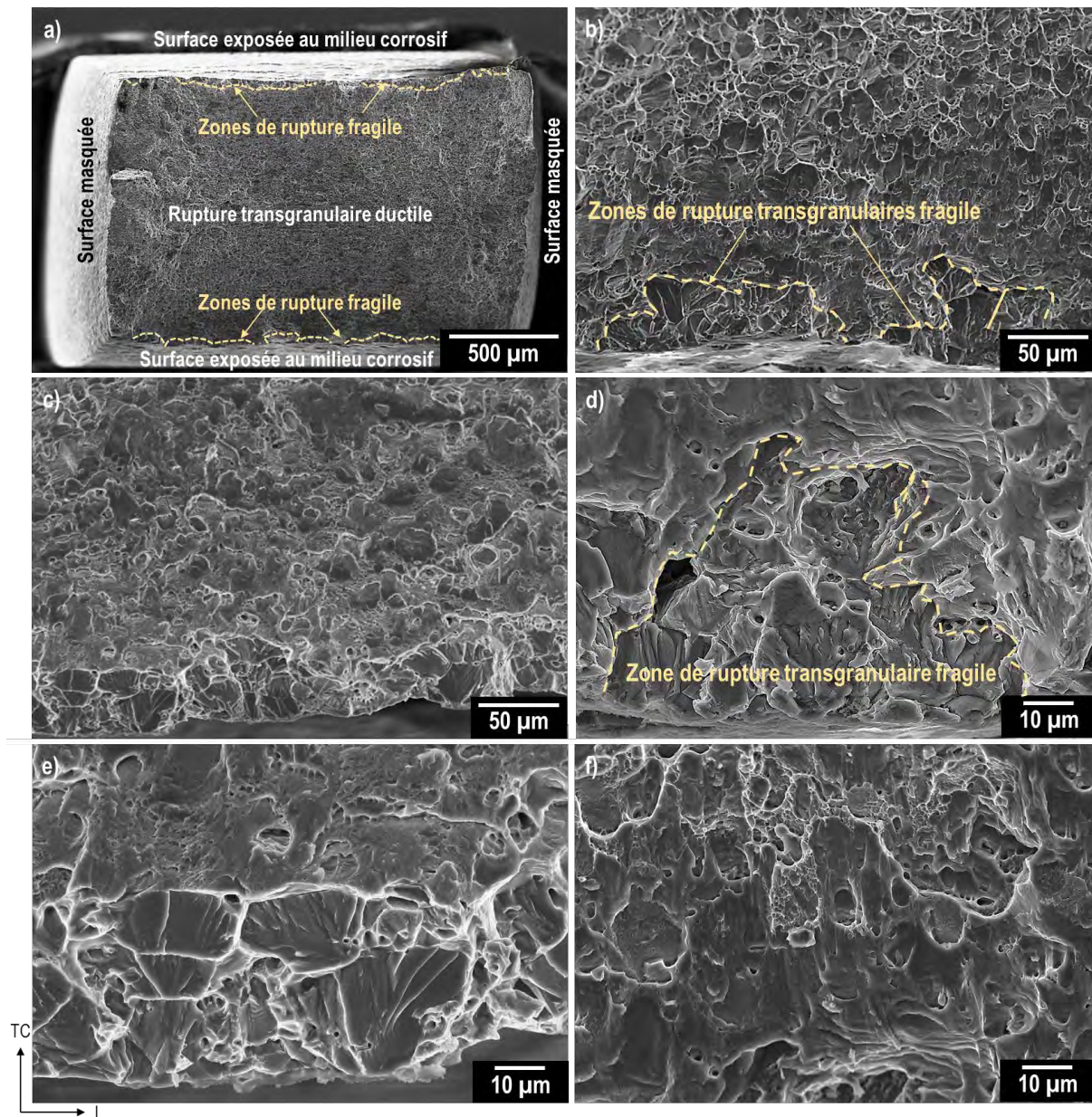


Figure II-45 : Micrographies MEB d'un faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 rompu en traction à 10^{-3} s $^{-1}$ après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M à 80%Rp0,2 : a) faciès global, b) et c) agrandissements au niveau d'une zone de rupture fragile, d) et e) agrandissement au niveau de zones de rupture fragiles transgranulaires et f) zone de cisaillement.

Les modes de rupture observés sur les éprouvettes pré-exposées en milieu NaCl ayant été bien identifiés, la fraction surfacique que représentent les zones fragiles sur les faciès a été évaluée en fonction de la durée d'exposition en CSC. La **Figure II-46a** met en évidence une augmentation de la proportion de zones fragiles lorsque la durée d'exposition augmente, ce qui est cohérent, pour les deux états, avec l'abatement des propriétés mécaniques. Dans ces zones, la rupture intervient brutalement, soit parce qu'elle est facilitée par la diminution de l'énergie de cohésion intergranulaire (rupture intergranulaire) soit du fait de la localisation de la plasticité (rupture transgranulaire) ce qui explique la baisse de ductilité. Toutefois, on constate pour l'état T4 qu'il n'y a quasiment aucune différence sur les faciès entre les échantillons pré-exposés pendant 24

heures et 72 heures en CSC respectivement. Ce critère seul ne permet donc pas d'expliquer complètement la perte de propriétés mécaniques.

En complément, un indice de fragilisation en surface, noté I_{FS} a été également mesuré pour chaque durée de pré-exposition. Il a été calculé en considérant la longueur des zones de rupture fragiles sur les bords corrodés, comme proposé dans les travaux de J. Deleume [162] :

$$I_{FS} = \frac{\text{Longueur fragilisée}}{\text{Longueur totale de l'éprouvette}} \times 100$$

La **Figure II- 46b** montre une augmentation de cet indice lorsque la durée de pré-exposition augmente, ce qui est vrai pour les deux états métallurgiques d'ailleurs, et suggère une augmentation du nombre de sites de production d'hydrogène à la surface de l'alliage. Cette observation doit être reliée à une augmentation du nombre de site de dissolution anodique lorsque la durée d'immersion augmente, ce qui est cohérent et permet d'expliquer la perte de propriétés mécaniques à une échelle plus globale. La rupture a très certainement lieu dans les zones les plus fragilisées par l'hydrogène, a priori là où l'hydrogène a pénétré le plus en profondeur ; néanmoins, il est également nécessaire de prendre en considération l'ensemble des zones dans lesquelles l'hydrogène a pu pénétrer pour expliquer l'abatement des propriétés mécaniques.

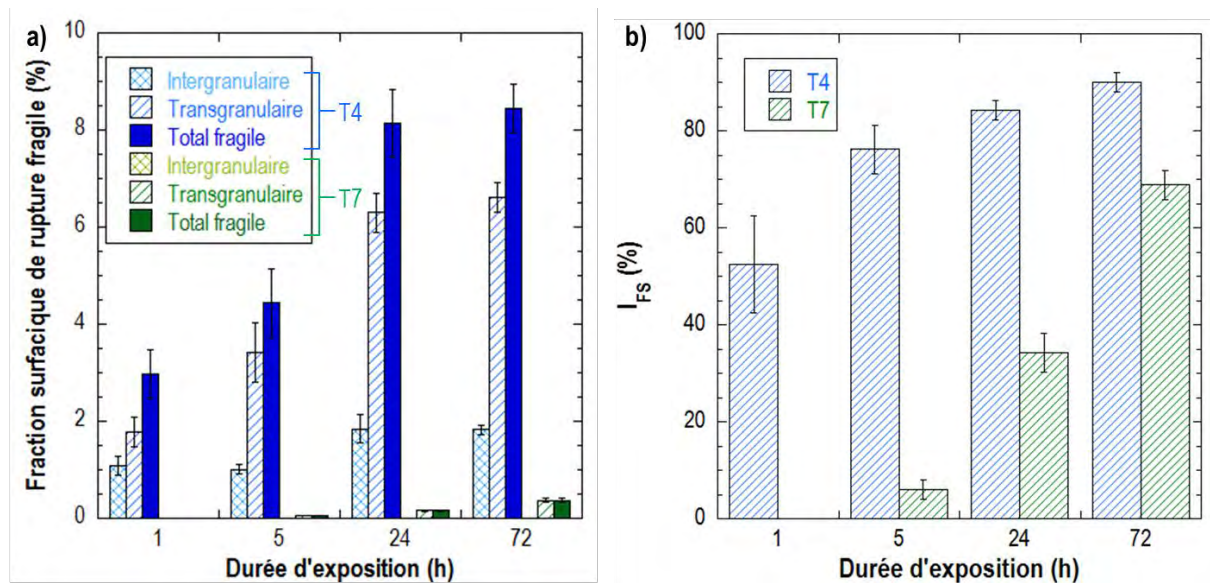


Figure II- 46 : a) Evolution du pourcentage de zones de rupture fragile intergranulaire et transgranulaire sur les faciès de rupture de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 (a) et évolution de l'indice de fragilisation en surface (b) en fonction de la durée d'exposition en CSC.

Pour rendre compte de ces phénomènes, les surfaces des éprouvettes après traction ont été observées dans des zones proches de la zone de rupture. La **Figure II- 47** dans son ensemble met en évidence une fragilisation de l'alliage qui se manifeste par la présence de fissures que l'on peut voir pour les deux microstructures dès 1 heure d'exposition (comparaison des **Figure II- 47a** et **47d** aux **Figure II- 47b** et **47e** respectivement). Pour des durées d'exposition plus longues (**Figure II- 47c** et **47f**), le nombre de fissures augmente ; certaines d'entre elles coalescent, et on

note également la présence de fissures secondaires, parallèles à la direction de sollicitation pour l'état T4. A l'état T7-20, les fissures qui se forment sont beaucoup moins étendues. Ces observations expliquent l'augmentation de l' I_{FS} avec la durée d'exposition et confirment l'endommagement global de l'alliage.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers est très comparable entre les deux microstructures tandis que le nombre et la taille des fissures après rupture sont beaucoup moins importants à l'état T7-20 qu'à l'état T4. Ainsi, les différences de comportement en CSC entre les deux états métallurgiques seraient probablement moins liées à des vitesses de dissolution anodique différentes à la surface des deux alliages qu'à des différences de vitesse de diffusion et de sites de localisation de l'hydrogène dans l'alliage.

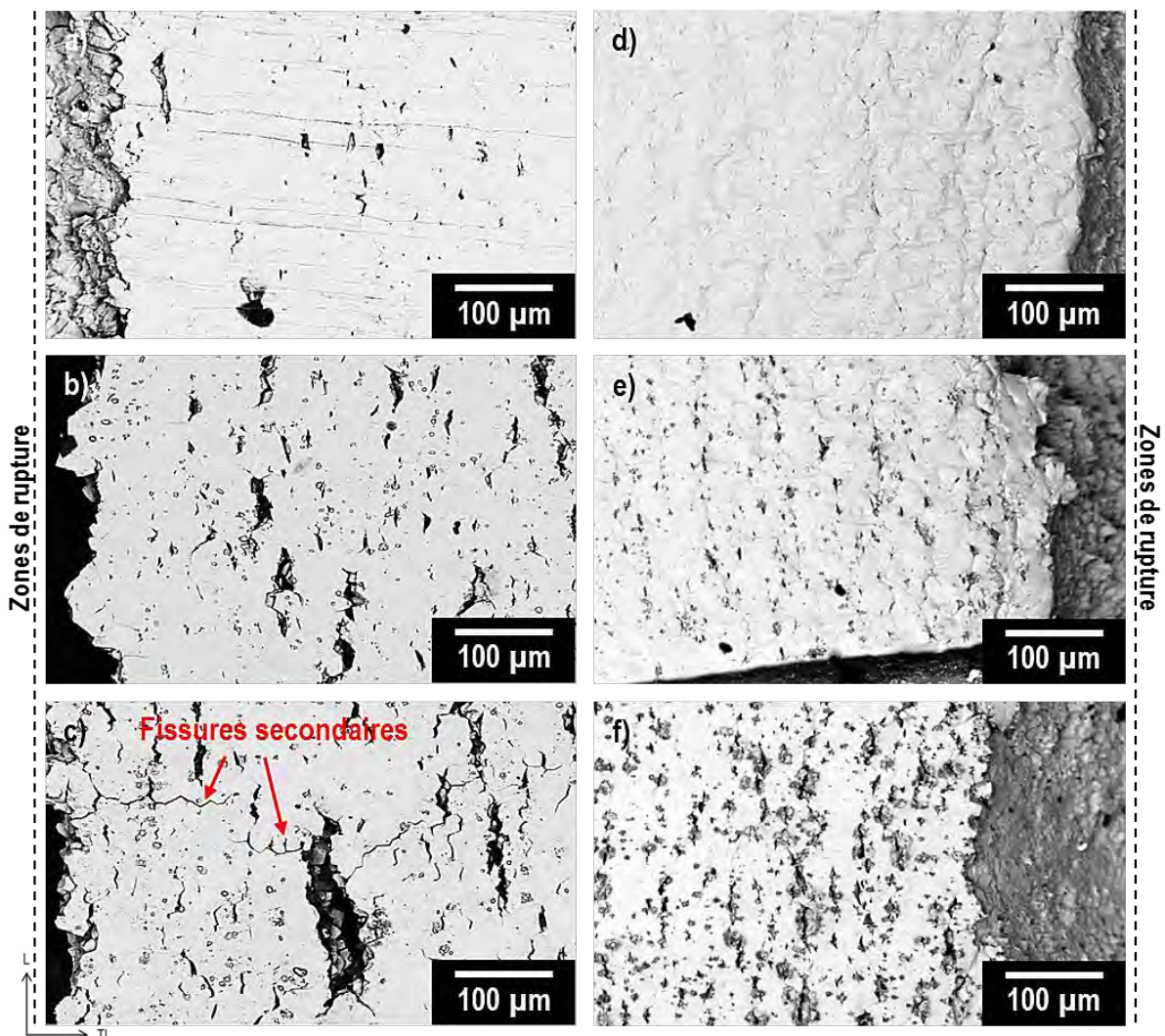


Figure II-47 : Micrographies MEB de la surface de l'alliage 7046 aux états T4 (a, b et c) et T7-20 (d, e et f) rompu en traction sans pré-exposition (a et d) et après pré-exposition au milieu NaCl pendant 1 heure (b et e) et 5 heures (c et f) en CSC à 80% $R_{p0.2}$.

Une observation plus détaillée des fissures qui se forment en surface permet de confirmer le couplage entre dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène pour l'alliage 7046. Les

Figure II- 48a et *48b* montrent que les fissures sont effectivement localisées au niveau des défauts de corrosion, des « halos » caractéristiques des zones dissoutes étant observables autour des fissures. De plus, on retrouve à l'intérieur de ces fissures une rupture de type intergranulaire fragile pour l'état T4 et une rupture transgranulaire pour l'état T7-20. La *Figure II- 48a* met en évidence un résultat plus surprenant pour l'état T4 uniquement : la présence de dépôts de corrosion sur les facettes de grains que l'on distingue dans la fissure, et cela, malgré le fait qu'aucune fissure n'avait été observée avant la rupture à l'air. Il est donc probable que ces dépôts aient été formés pendant la propagation de la corrosion « exfoliante » à l'état T4. En effet, le principe même qui explique le délaminage de la surface pendant les phénomènes d'exfoliation repose sur la formation d'oxydes $Al(OH)_3$ qui exercent des contraintes facilitant la séparation des feuillettes d'alliage. Cela expliquerait pourquoi ces dépôts ne sont observables que sur les premiers microns et également pourquoi l'alliage à l'état T7-20 en est exempt. Ce dernier présentant uniquement des défauts de corrosion qui ne se propagent que très peu sous sa surface, les dépôts de corrosion se forment uniquement à la surface de l'alliage. Cela suggère en fait que la fragilisation observée est uniquement due à la pénétration d'hydrogène dans le cas de l'état T7-20. En complément, des coupes de ces fissures ont également été réalisées dans le plan TL-TC. On observe pour l'alliage 7046 T4 sur la *Figure II- 48c* la présence de fissures dont la profondeur maximale a été estimée à 180 μm . Encore une fois, on note une bonne corrélation entre ces fissures et les modes de rupture observés en surface. Après attaque chimique en milieu HBF_4 , on constate sur la *Figure II- 48e*, que les fissures se développent en deux temps avec, dans les zones proches de la surface, une propagation intergranulaire et plus à cœur, une propagation transgranulaire. Au contraire, la *Figure II- 48d* montre que les fissures qui se forment à la surface de l'alliage à l'état T7-20 ne se propagent que très peu ce qui est également cohérent avec les observations précédentes.

A la suite de l'exposition en CSC, il apparaît donc que le métal ne présente pas de défauts de corrosion intergranulaire, et ce pour les deux microstructures étudiées. Néanmoins, les essais de traction à l'air mettent en évidence une fragilisation de l'alliage, surtout marquée à l'état T4, par une sensibilisation des joints de grains révélée par la propagation de fissures intergranulaires. A l'état T7-20, on observe aussi des zones fragiles sur les surfaces et sur les faciès de rupture mais la sensibilisation de l'alliage est beaucoup moins marquée ce qui montre clairement la meilleure tenue de l'alliage à la CSC dans cet état métallurgique. L'absence de zones de rupture intergranulaire fragile pour l'état T7-20 suppose qu'il n'y a pas eu de fragilisation des joints de grains, ou au moins qu'elle n'est pas aussi importante qu'à l'état T4 ce qui peut être imputé aux plus faibles quantités d'hydrogène mesurées dans l'état T7-20. Toutefois, les courbes de la *Figure II- 43* montrent qu'à partir de 24 heures d'exposition en CSC, les quantités d'hydrogène introduites dans le métal à l'état T7-20 sont comparables à celles introduites dans l'alliage à l'état

T4 après 1 heure d'exposition. Or, la *Figure II- 46a* montre que dès 1 heure d'exposition en CSC, les faciès de rupture présentent des zones de rupture intergranulaire fragile pour l'état T4 ce qui n'est absolument pas le cas pour l'état T7-20 même après 24 heures de pré-exposition. Il apparaît donc que la quantité d'hydrogène n'est pas le seul facteur à prendre en compte : à l'état T7-20, l'hydrogène se piège a priori moins au niveau des joints de grains.

Une hypothèse qui pourrait expliquer ce résultat repose sur les interactions entre l'hydrogène et les précipités durcissants $MgZn_2$. Les travaux récents de Meng *et al.* suggèrent que les précipités intragranulaires $T-Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ jouent le rôle de sites de piégeage irréversibles et limitent la diffusion de l'hydrogène pour expliquer le meilleur comportement qu'offre un alliage Al-Zn-Mg riche en Zn [144]. D'autres travaux menés sur des alliages Al-Cu vont dans le même sens. Saitoh *et al.* ont montré par autoradiographie du tritium que des zones GP, qui génèrent des champs de contrainte de traction, favorisent ainsi la localisation de l'hydrogène [110] ; Kamoutsi *et al.*, plus récemment, ont mis en évidence par thermodésorption une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé irréversiblement dans un alliage 2024 après maturation par comparaison avec le même alliage simplement mis en solution en trempé [132].

De plus, lors de la rupture à l'air, il faut également prendre en considération un éventuel transport de l'hydrogène par les dislocations. Comme cela a été montré dans le chapitre II-2, l'alliage 7046 sain présente à l'état T4 un mode de rupture intergranulaire-ductile qui témoigne d'une sensibilisation intrinsèque des joints de grains au niveau desquels la déformation est localisée. Hormis une diffusion intergranulaire de l'hydrogène, il est donc envisageable que l'hydrogène soit également transporté au niveau des joints de grains dans l'alliage à l'état T4 lors de l'essai de traction, ce qui pourrait participer à la décohésion des grains lorsqu'il est en suffisamment grande quantité. A l'état T7-20, la déformation se répartit en partie autour des précipités intragranulaires $MgZn_2$ expliquant également pourquoi l'hydrogène y serait localisé. De même, en reprenant les hypothèses du mécanisme HELP, le mouvement des dislocations, du fait de cette forte localisation de l'hydrogène au niveau des précipités fins, serait limité à quelques directions, favorisant la localisation de la plasticité dans certains plans et expliquant la rupture transgranulaire fragile [163]. D'autre part, l'augmentation du nombre de précipités $MgZn_2$ et leur coalescence à l'issue du sur-revenu peut également favoriser le piégeage de l'hydrogène et limiter sa propagation intergranulaire [21][112].

Enfin, le dernier point à ne pas avoir été pris en considération est la contrainte appliquée pendant l'exposition au milieu corrosif. En effet, pendant tous ces essais, une contrainte de $80\%Rp_{0,2}$ a été appliquée aux éprouvettes mais des essais ont également été réalisés sans charge imposée. Or, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence avec les essais sous contrainte, ce qui suggère que cette dernière (au moins jusqu'à $80\%Rp_{0,2}$) n'a d'effet ni sur les

mécanismes de corrosion ni sur la pénétration d'hydrogène, ce qui n'est que peu surprenant compte-tenu des résultats des essais du paragraphe II.3.2.1 et des résultats de la littérature [142]. Il est probable qu'une contrainte appliquée plus importante soit nécessaire pour entraîner une modification du comportement semi-conducteur de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage. Une analyse des propriétés élastiques des différentes couches constitutives de l'oxyde en surface aurait pu permettre d'anticiper ce comportement. Pour des contraintes plus élevées, le « fluage » des éprouvettes mis en évidence précédemment conduirait très certainement à un transport de l'hydrogène par les dislocations, modifiant les mécanismes en jeu.

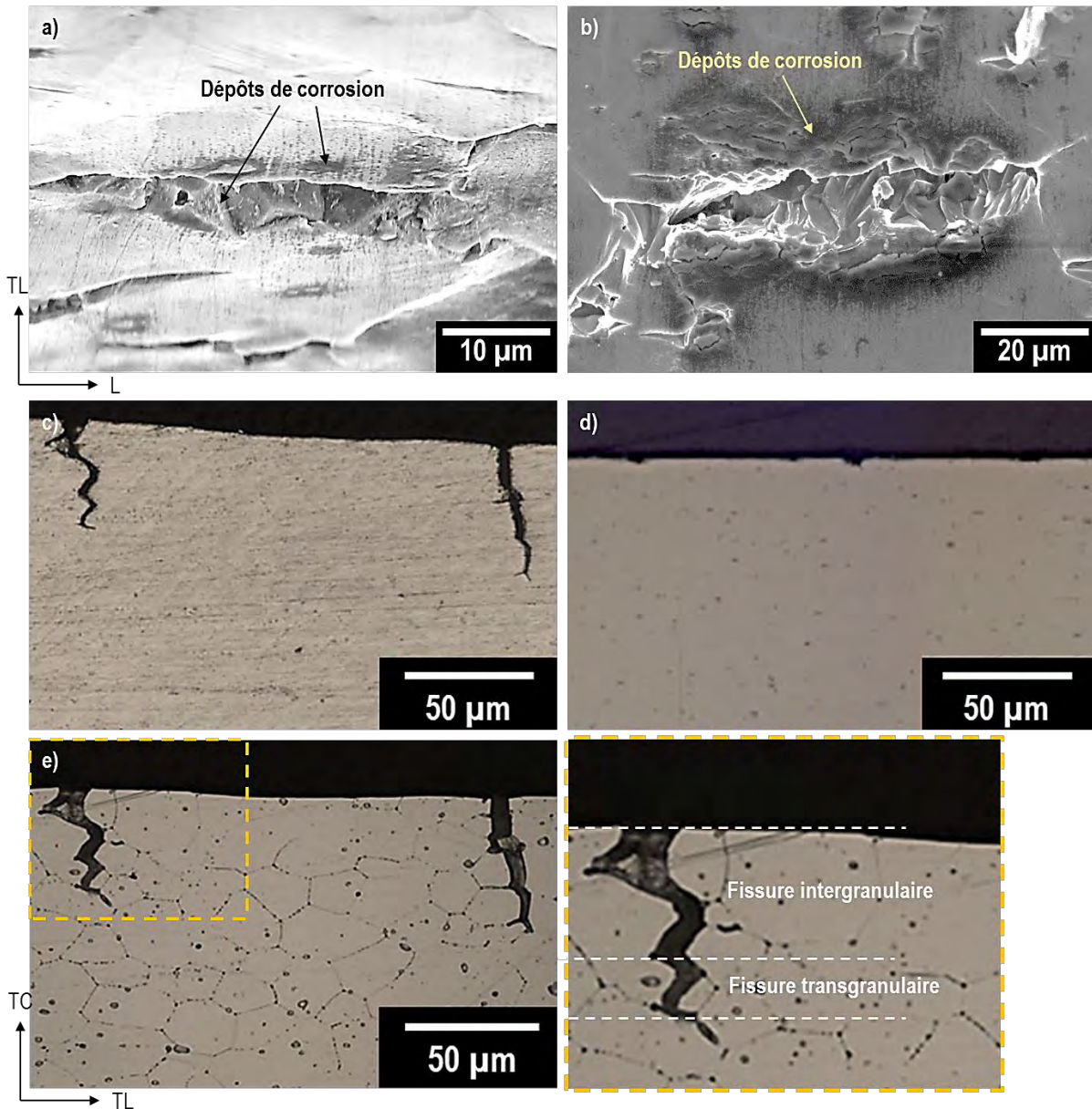


Figure II- 48 : Micrographies MEB de fissures en surface des éprouvettes de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) après 72 heures d'exposition en CSC et rupture à l'air en traction à 10^{-3} s^{-1} . On note la présence de zone intergranulaire à l'état T4 et transgranulaire à l'état T7-20 dans la fissure. Observations en microscopie optique de coupes des fissures dans le plan TL-TC pour l'alliage 7046-T4 avant (c) et après attaque électrochimique dans HBF_4 (e) et de l'endommagement pour le 7046-T7-20 (d).

II.3.3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le comportement en corrosion de l'alliage 7046 a été étudié aux états T4 et T7-20 dans un premier temps sans contrainte appliquée. La principale conclusion de cette première étude est certainement l'absence de sensibilité à la corrosion intergranulaire pour les deux états : l'alliage est uniquement sensible à la corrosion par piqûres. On a pu noter des différences de comportement en fonction de la microstructure avec la propagation des piqûres sous forme de corrosion « exfoliante » à l'état T4 et l'absence de propagation en profondeur à l'état T7-20, ce qui a été attribué à la formation des précipités $MgZn_2$ qui anoblissent la matrice.

Par la suite, les expositions en milieu corrosif ont été couplées avec l'application d'une sollicitation mécanique. Le comportement mécanique de l'alliage limitant les paramètres expérimentaux, les essais ont été réalisés à $80\%Rp_{0,2}$ pour toute l'étude. En premier lieu, on a pu montrer que la sollicitation mécanique n'impacte ni le comportement électrochimique, ni la morphologie des défauts de corrosion. De ce fait, aucune fissure ne se propageant, une campagne d'essais interrompus a été mise en œuvre : après différentes durées d'exposition en CSC, les éprouvettes ont été rompues à l'air à $10^{-3} s^{-1}$ et l'abattement des propriétés mécaniques a été évalué.

Pour les deux états, une chute de l'allongement à rupture a été mise en relation avec :

- L'augmentation de la durée de pré-exposition au milieu NaCl
- L'augmentation de la quantité d'hydrogène dans l'alliage
- L'augmentation du nombre de fissures à la surface des éprouvettes après rupture et l'apparition de modes de rupture fragile sur les faciès de rupture.

A l'état T4, les faciès de ruptures ont révélé (i) un type de rupture intergranulaire fragile associé au piégeage d'une quantité suffisante d'hydrogène au niveau des joints de grains et (ii) des zones de rupture transgranulaire fragile associées à l'augmentation de la plasticité, qui est liée à la propagation de la rupture intergranulaire et assistée par la présence d'hydrogène interstitiel. A l'état T7-20, l'alliage 7046 présente une sensibilité moindre à la CSC et à la FPH. En outre, seules des zones de rupture transgranulaire fragile ont été observées sur les faciès de rupture, toujours en relation avec un enrichissement en hydrogène de l'alliage. Pour expliquer les différences de comportement observées entre les deux états métallurgiques, tout laisse à penser que la diffusion de l'hydrogène est modifiée, à l'état revenu, par la présence des précipités intragranulaires $MgZn_2$. L'hydrogène se piègerait autour de ces précipités et favoriserait alors une localisation de la plasticité dans des plans préférentiels conduisant à une rupture transgranulaire fragile.

L'ensemble de ces résultats est résumé sur la *Figure II- 49*

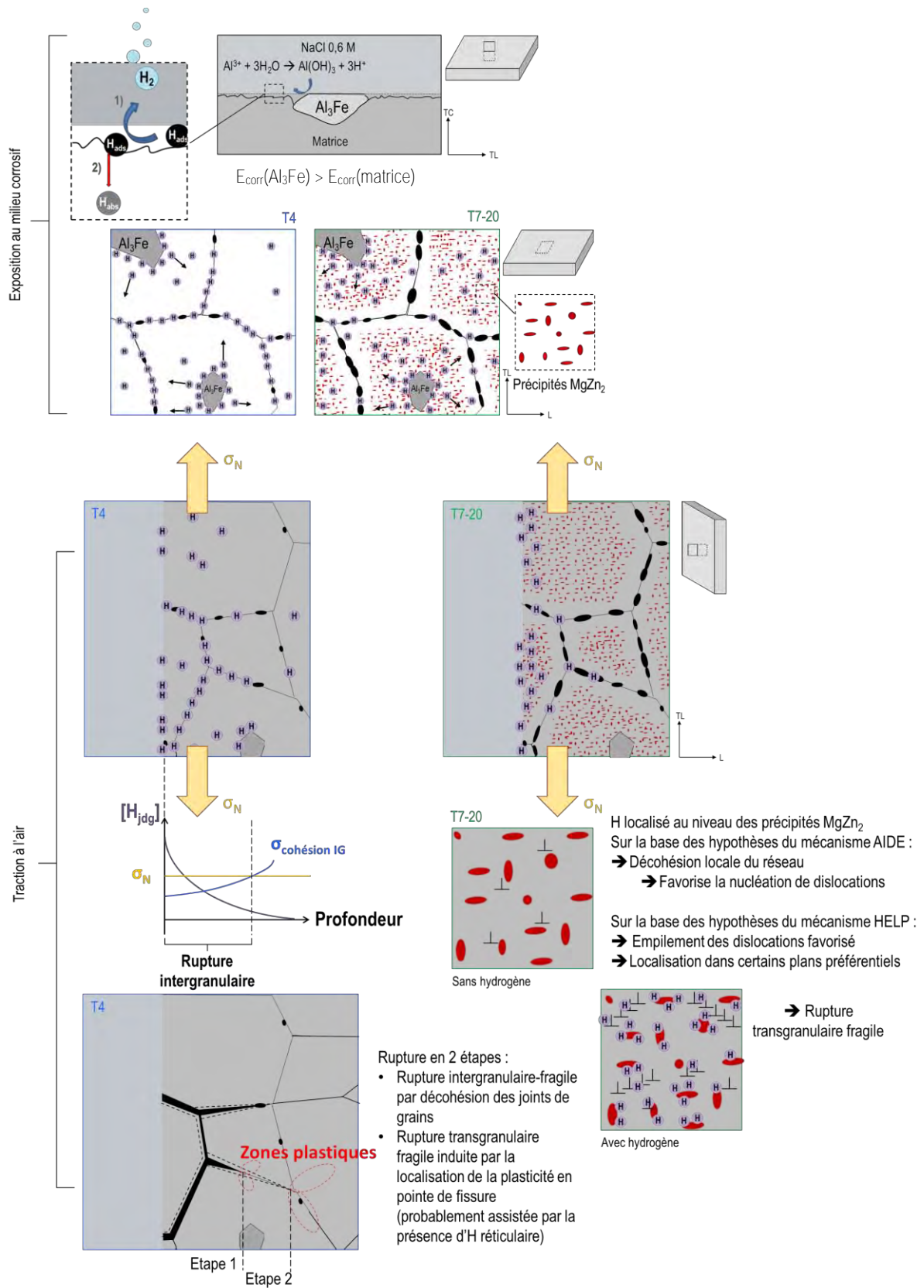


Figure II- 49 : Représentation schématique des mécanismes de CSC dans l'alliage 7046 – Conclusion graphique du chapitre II-3

Conclusion de la partie II

L'ensemble de cette seconde partie a permis de mettre en évidence l'influence de la microstructure sur le comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte de l'alliage 7046. Il ressort que cet alliage, probablement du fait de sa faible teneur en cuivre, présente une sensibilité relativement faible à la corrosion en solution aqueuse. En milieu NaCl 0,6 M, seule de la corrosion par piqûre a pu être observée, et ce, quel que soit l'état métallurgique de l'alliage.

Lors de l'exposition au milieu corrosif en parallèle de l'application d'une sollicitation mécanique, aucun changement de comportement électrochimique ou de morphologie des défauts de corrosion n'a pu être constaté. Toutefois, une diminution de la ductilité de l'alliage en lien avec des zones de rupture fragiles intergranulaires et transgranulaires a mis en évidence une fragilisation de l'alliage à l'issue de ces expositions. Cet abattement des propriétés mécaniques a été mis en relation avec une quantité d'hydrogène croissante dans l'alliage à mesure que la durée d'exposition au milieu corrosif sous contrainte augmente. D'autre part, les différences de comportement entre l'alliage 7046 à l'état T4 et à l'état sur-revenu T7-20 ont permis de suggérer le rôle déterminant de l'hydrogène localisé dans les joints de grains sur la perte de propriétés mécaniques et au contraire, un effet barrière des précipités fins intragranulaires vis-à-vis de la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, il s'agit donc de discuter chacun des points soulevés après cette première étude. L'objectif est de comparer l'influence de l'hydrogène localisé au niveau des différentes hétérogénéités microstructurales sur le comportement mécanique de l'alliage. Différentes microstructures ont été élaborées pour répondre à cette problématique et un outil permettant de détecter l'hydrogène à une échelle plus locale a été développé : le SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy).

Partie III. Diffusion et piégeage de l'hydrogène :
interactions hydrogène – microstructure –
environnement

Table des matières – Partie III

Chapitre III-1. Méthode expérimentale	147
III.1.1. Méthode de chargement en hydrogène	147
III.1.2. Méthode de détection locale de l'hydrogène	148
III.1.2.1. Mode KFM	149
III.1.2.2. Préparation des échantillons et traitement des données	150
III.1.3. Caractérisation des interactions hydrogène – éléments microstructuraux	152
III.1.3.1. Traitements thermiques	152
III.1.3.2. Interactions hydrogène – dislocations	152
III.1.3.2.a. Essais de traction lente	152
III.1.3.2.b. Ecrouissage	154
III.1.3.2.c. Diffraction des rayons X (DRX)	155
Chapitre III-2. Elaboration de microstructures pertinentes	157
III.2.1. Etude des interactions hydrogène – précipités durcissants	157
III.2.1.1. Influence du traitement thermique sur la microstructure	157
III.2.1.2. Retour sur les propriétés mécaniques	159
III.2.1.3. Retour sur le comportement en corrosion	162
III.2.2. Etude des interactions hydrogène – dislocations	164
III.2.2.1. Influence du pré-écrouissage sur les propriétés mécaniques – choix du taux d'écrouissage	164
III.2.2.2. Influence du pré-écrouissage sur la microstructure	166
III.2.2.3. Influence du pré-écrouissage sur le comportement en corrosion	167
III.2.3. Etude de la diffusion le long des joints de grains	169
III.2.4. Conclusion du chapitre	173
Chapitre III-3. Mécanismes élémentaires	175
III.3.1. Optimisation des conditions de chargement cathodique et de détection de l'hydrogène	175
III.3.1.1. Chargement en hydrogène en milieu H ₂ SO ₄	175

III.3.1.2.	Développement d'une méthode de détection de l'hydrogène : le SKPFM	177
III.3.1.2.a.	Retour sur l'effet de l'hydrogène	177
III.3.1.2.b.	La technique du SKPFM : mesures et traitement des données	178
III.3.1.2.c.	La technique du SKPFM : robustesse de la méthode	183
III.3.2.	Interactions Hydrogène – précipités fins	185
III.3.2.1.	Influence de l'état de précipitation sur la diffusion de l'hydrogène	186
III.3.2.2.	Influence de l'hydrogène sur l'abattement des propriétés mécaniques	188
III.3.2.3.	Conclusions intermédiaires	193
III.3.3.	Interactions hydrogène – dislocations	194
III.3.3.1.	Influence de la vitesse de déformation sur la pénétration de l'hydrogène	194
III.3.3.1.a.	Comportement sans hydrogène	194
III.3.3.1.b.	Comportement après exposition au milieu corrosif	203
III.3.3.2.	Influence de l'érouissage sur la diffusion de l'hydrogène	207
III.3.3.2.a.	Influence de l'érouissage sur la tenue en FPH	207
III.3.3.2.b.	Discussion : influence des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène	210
III.3.4.	Retour sur la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046	213
III.3.5.	Conclusion du chapitre	216

Chapitre III-1. Méthode expérimentale

Dans la partie II, le rôle de l'hydrogène dans les processus de corrosion et de corrosion sous contrainte a pu être mis en évidence. Dans cette troisième partie, l'objectif est de comprendre les interactions hydrogène-éléments microstructuraux. Cela nécessite d'une part de pouvoir obtenir une distribution en hydrogène dans l'alliage plus homogène que ne le permet une exposition au milieu corrosif et d'autre part l'utilisation de techniques de détection locales de l'hydrogène. Par ailleurs, de façon à étudier différents paramètres microstructuraux, il a été nécessaire de réaliser des traitements thermomécaniques complémentaires sur l'alliage 7046-T4. L'ensemble des techniques et méthodes expérimentales utilisées sont décrites dans ce chapitre.

III.1.1. Méthode de chargement en hydrogène

Cette étude a nécessité de mettre au point une méthode de chargement en hydrogène qui conduise à une distribution homogène de cet élément sous la surface de l'échantillon ; la méthode doit aussi être répétable et doit permettre de travailler à température ambiante. Pour cela, deux types de chargement ont été testés : le premier par exposition dans une solution de NaOH de pH 11 et le second par polarisation cathodique dans une solution de H₂SO₄ à pH 2.

Le second milieu est celui qui a été finalement retenu, pour les raisons données en Annexe C. Pour optimiser les conditions de chargement, des courbes de polarisation ont été tracées dans le domaine cathodique avec une vitesse de balayage de 250 mV.h⁻¹ afin de choisir le potentiel à appliquer, de sorte que la réaction de dissociation de l'hydrogène soit favorisée à la surface des échantillons. Afin de minimiser la dispersion des résultats, comme c'est le cas pour les essais en milieu NaCl, les échantillons ont été exposés dans le milieu et testés à l'aide d'un montage à trois électrodes comme décrit dans le paragraphe II.1.4.1. On notera cependant que, pour ces essais, la géométrie des électrodes de travail a été modifiée, de sorte qu'elles puissent être exposées face à l'électrode de platine pour ainsi promouvoir une pénétration plus homogène de l'hydrogène dans le métal. Pour cela, après avoir été polis miroir (1 µm), les échantillons ont été directement mis en contact avec les pinces « crocodiles ». Les électrodes ainsi fabriquées ont été masquées avec du vernis et du silicone comme décrit précédemment (*Figure II- 50b*). Le montage est décrit sur la *Figure II- 50a*. La face exposée à la solution acide pour chargement en hydrogène correspond au plan L-TL.

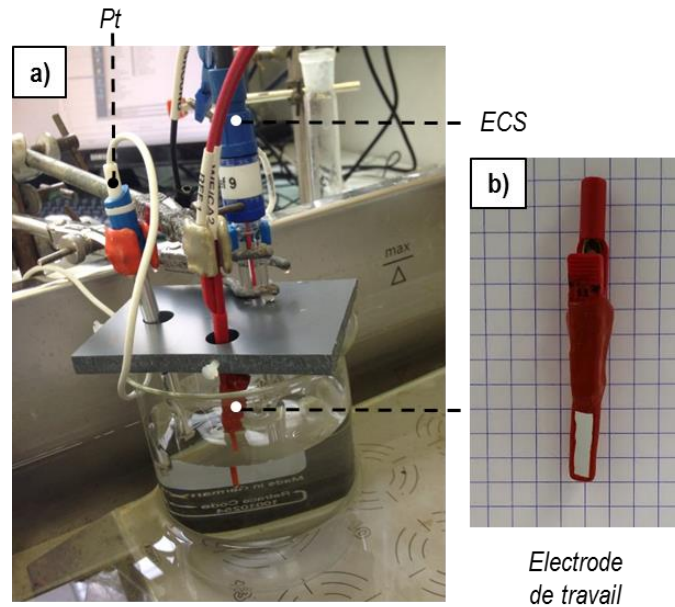


Figure II- 50 : a) Photographie du montage à trois électrodes utilisé pour les chargements cathodiques en milieu H_2SO_4 et b) zoom sur une électrode de travail.

III.1.2. Méthode de détection locale de l'hydrogène

La technique utilisée et développée dans le cadre de cette thèse pour détecter l'hydrogène dans le matériau est la technique de microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin (SKPFM). Le principe de la microscopie à force atomique (AFM) repose sur l'approche d'une pointe nanométrique maintenue au bout d'un cantilever qui balaye la surface de l'échantillon à analyser. Il existe alors des interactions dues aux différents types de forces s'exerçant entre la pointe et la surface, ce qui permet de remonter à la topographie essentiellement mais également à des informations d'ordre mécanique, magnétique, chimique ou électrique selon le mode utilisé. La résolution d'une cartographie de la topographie est de quelques dizaines de nanomètre dans le plan de l'échantillon et de quelques angströms perpendiculairement à ce plan.

Plusieurs modes d'utilisation existent :

- **Mode contact** : la pointe est en contact avec l'échantillon pendant toute la mesure, ce qui permet d'avoir une vitesse d'acquisition rapide.
- **Mode non-contact** : la pointe vibre au-dessus de l'échantillon, ce qui permet de moins user la pointe mais donne également une moins bonne résolution en raison des interactions avec la couche hydratée à la surface de l'échantillon. En conséquence, ce mode est la plupart du temps utilisé sous vide.
- **Mode tapping (Figure III- 1b)** : la pointe oscille également mais avec une amplitude permettant de s'affranchir de la couche d'eau. C'est ce mode d'acquisition qui a été utilisé pour cette étude. Il est décrit plus en détails ci-après.

En mode tapping, le cantilever oscille librement avec une amplitude A_0 lorsqu'il est loin de la surface. C'est le piézoélectrique intégré à la pointe qui permet cette oscillation ; l'amplitude et la fréquence des vibrations sont détectées par un photo-détecteur à quatre cadrans (*Figure III-1a*). En premier lieu, le laser est aligné sur la photodiode. Ensuite, la pointe est progressivement approchée de la surface de l'échantillon : des forces d'interaction entre pointe et échantillon apparaissent alors et provoquent une diminution de l'amplitude des oscillations, comme le schématise la *Figure III-1c*. L'approche s'arrête lorsque l'amplitude atteint une valeur limite, définie pour l'étude entre 98 et 92% de A_0 . L'amplitude de l'oscillation est alors maintenue constante par l'intermédiaire de la boucle de rétroaction décrite sur la *Figure III-1a* et la pointe peut commencer à balayer l'échantillon.

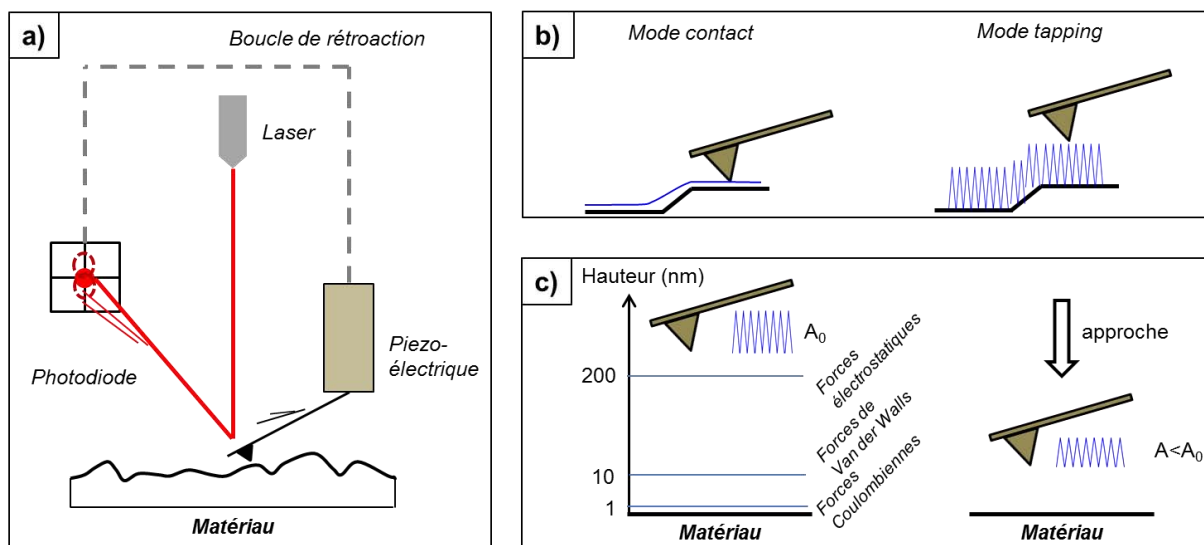


Figure III- 1 : a) Représentation schématique du dispositif de mesure de l'AFM ; b) Comparaison du mode contact et du mode tapping ; c) Evolution des interactions entre la pointe et l'échantillon lors de l'approche.

III.1.2.1. Mode KFM

L'AFM peut être associé au mode Kelvin : on parle alors de KFM (« Kelvin Force Microscopy ») ou SKPFM (« Scanning Kelvin Probe Force Microscopy »). Dans ce cas, la pointe utilisée est conductrice et interagit avec l'échantillon par le biais des forces électrostatiques. Un potentiel U_{dc} est alors appliqué entre la pointe et le matériau. On peut accéder en simultanée à la topographie et au potentiel.

Le principe de la sonde de Kelvin repose sur le fait que, lorsque deux conducteurs sont mis en contact électrique, il existe une différence de potentiel V_{CPD} (CPD= Contact Potential Difference) proportionnelle à la différence de travail de sortie des deux matériaux. Pour mesurer ce potentiel, on fait osciller une sonde au-dessus de la surface ce qui fait varier la capacité entre la sonde et l'échantillon et induit un courant alternatif que l'on mesure :

$$i(t) = V_{cpd} \times \frac{dC}{dt}$$

En appliquant une tension U_{dc} entre l'échantillon et la sonde, l'équation devient,

$$i(t) = (V_{cpd} - U_{dc}) \times \frac{dC}{dt}$$

Il suffit donc de faire varier U_{dc} afin que $i=0$, soit quand $U_{dc}=V_{cpd}$. Le potentiel mesuré également appelé potentiel Volta et est donné en V ; il fournit une indication sur l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini à l'extérieur du métal.

Cette méthode présente l'inconvénient d'avoir une mauvaise résolution latérale, de l'ordre de la centaine de micromètres en raison de la taille des sondes qui doivent être suffisamment grandes pour qu'un courant puisse être détecté. Pour pallier cette difficulté on travaille en mode SKPFM, soit « Scanning Kelvin Probe Force Microscopy ». Dans ce mode, la tension que l'on applique est de type sinusoïdal et entraîne par conséquent une oscillation de la pointe. Le potentiel U_{dc} est alors ajusté en fonction des oscillations du cantilever, en fait jusqu'à ce qu'elles soient nulles. Le principe est le même que le précédent à ceci près que la mesure repose sur des variations d'amplitude ce qui permet d'être plus précis avec une résolution latérale de l'ordre de 50 nm. En plus de l'excitation électrique, l'excitation mécanique appliquée permet d'obtenir une image topographique de l'échantillon, indispensable pour s'affranchir d'accidents de surface qui pourraient affecter le potentiel Volta.

Larignon *et al.*, et plus récemment Lafouresse *et al.*, ont montré que la technique SKPFM était tout à fait adaptée pour détecter l'hydrogène dans les alliages d'aluminium, l'hydrogène modifiant le travail de sortie des électrons ce qui permet sa localisation à une échelle très locale [99,164].

III.1.2.2. Préparation des échantillons et traitement des données

Dans le cas de notre étude, l'appareil utilisé est un *Agilent* modèle 5500 *PicoPlus AFM-STM* sur lequel des sondes revêtues d'une fine couche de Pt-Ir, adaptées à une résolution en image élevée, ont été montées. Les mesures ont été réalisées par l'intermédiaire du logiciel *PicoView 1.8*.

Les analyses au SKPFM ont été réalisées sur la face TC-TL des échantillons après chargement en hydrogène en milieu acide sulfurique sur la face L-TL. Afin de minimiser les interactions de surface dues à la topographie, la zone analysée a été polie jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm avec de la pâte diamantée. Les *Figure III- 2a* et *2b* donne une description précise des échantillons. Des zones rectangulaires de $80 \times 16 \mu\text{m}^2$ ont été analysées successivement depuis la surface chargée en hydrogène jusqu'au cœur des échantillons comme le montre les *Figure III- 2c* et *2d*. Un pas de $50 \mu\text{m}$ dans la direction TC a été choisi entre chaque section afin qu'elles se recoupent, permettant ainsi de déterminer plus précisément la profondeur de surface analysée (*Figure III- 2e*). A chaque

analyse, on obtient une image topographique (*Figure III- 2e*), nécessaire pour prendre en compte les effets de surface sur la variation du potentiel, et une image en potentiel (*Figure III- 2f*).

Au final, on réalise une analyse sur une distance d'environ 300 μm dans la direction TC, potentiellement variable suivant la longueur de la zone que l'on souhaite analyser. Dans la direction TL, une ligne de mesure de potentiel a été réalisée tous les microns, il y a donc 16 lignes de données et on a arbitrairement choisi de n'en considérer que deux, à savoir la ligne 6 et la ligne 12 pour chaque analyse afin de réduire la durée du traitement de données tout en ayant au moins deux profils pour valider le résultat obtenu. Dans la totalité des cas testés, les 16 lignes de mesure ont montré des variations similaires.

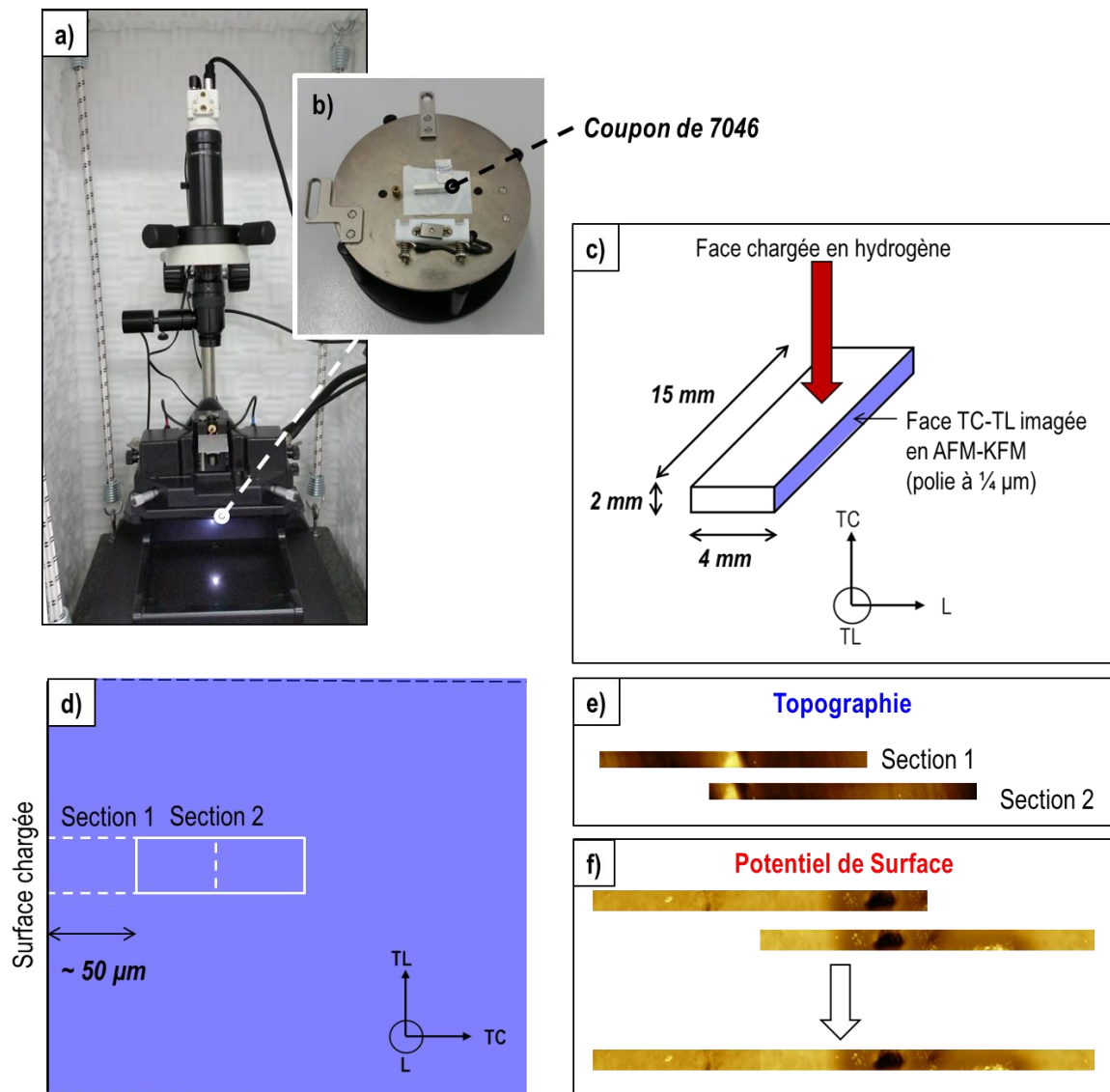


Figure III- 2 : a) Photographie de l'AFM utilisé et b) zoom sur la platine sur laquelle repose l'échantillon. c) Représentation schématique et dimensions des coupons de chargement analysés à l'AFM-KFM ; d) représentation schématique des étapes d'analyse dans le plan TC-TL ; e) images topographiques et f) représentation du potentiel de surface.

III.1.3. Caractérisation des interactions hydrogène – éléments microstructuraux

III.1.3.1. Traitements thermiques

L'un des axes de cette thèse a été de caractériser les interactions H-précipités durcissants. Dans ce but, des traitements thermiques ont été réalisés sur l'alliage 7046-T4 afin de faire varier la nature et la fraction volumique de précipités durcissants ainsi que la taille de grains. La plupart des traitements nécessaires à l'étude des interactions H-précipités durcissants ont été réalisés dans les laboratoires de C-TEC. Néanmoins, des essais complémentaires ont nécessité l'utilisation des fours du CIRIMAT.

Dans cette étude, tous les traitements thermiques de durcissement structural ont été réalisés à 150 °C et les états correspondants ont été caractérisés par des mesures de dureté et des observations au MET, comme décrit dans le chapitre II-2. Les échantillons ainsi préparés ont été utilisés pour réaliser des immersions en milieu corrosif, des chargements en hydrogène par voie cathodique en milieu H₂SO₄ à pH 2 et des mesures au KFM.

III.1.3.2. Interactions hydrogène – dislocations

III.1.3.2.a. Essais de traction lente

Généralement, les essais de traction lente sont réalisés en milieu corrosif afin de pouvoir étudier le couplage mécanique–environnement sans que les effets dus à la mécanique ne masquent complètement les effets de l'environnement. Dans le cadre de cette étude, des sollicitations en traction lente ont été réalisées afin de mettre en évidence l'effet des dislocations sur le transport de l'hydrogène, et inversement. Pour cela, plusieurs ordres de grandeurs de vitesses de déformation ont été appliqués, 10⁻⁴, 10⁻⁵ et 10⁻⁶ s⁻¹, limite des machines de traction utilisées.

Les essais ont été réalisés en milieu NaCl 0,6 M, à l'air et sous vide. Dans tous les cas, ils ont été réalisés en deux étapes : une étape de traction à une vitesse de 10⁻³ s⁻¹ jusqu'à 80%Rp_{0,2} puis une étape de traction lente jusqu'à la rupture de l'échantillon (**Figure III- 3**). Des éprouvettes de traction similaires à celles présentées dans la partie II ont été utilisées. L'évolution de la déformation des éprouvettes testées à l'air a été mesurée à l'aide d'un extensomètre comme décrit dans le paragraphe II.1.3.1. Dans le cas où les éprouvettes ont été exposées au milieu corrosif, elles ont été masquées comme expliqué dans le paragraphe II.1.4.3.a et les mesures de déformation ont été réalisées à l'aide du système LVDT également décrit dans ce paragraphe.

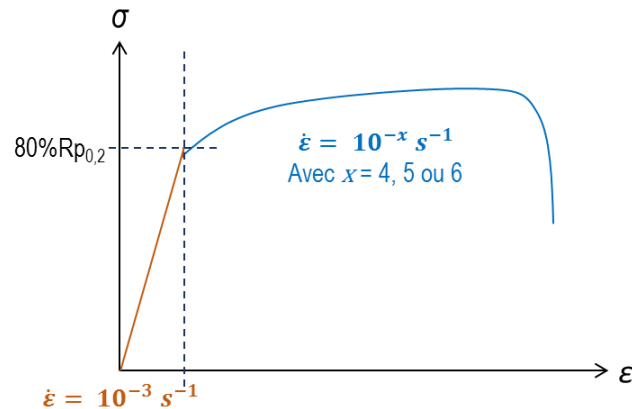


Figure III- 3 : Représentation schématique des vitesses de déformation appliquées au cours des essais de traction lente.

Les essais sous vide ont été réalisés en utilisant une machine de traction *MTS* équipée d'une cellule de charge de 5 kN et d'une enceinte environnementale qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée, sous vide secondaire ou sous flux de gaz et en température (**Figure III- 4c** et **4d**). Dans le cadre de cette étude, seule la possibilité de travailler sous vide a été exploitée. Les têtes des éprouvettes ont été percées à l'aide d'un foret de 4 mm de diamètre et de telle sorte que les sections de matière restantes de part et d'autre du trou soient plus larges que le fût. La **Figure III- 4a** représente schématiquement les éprouvettes utilisées pour ces essais. Pendant l'essai, les échantillons ont été maintenus à l'aide de goupilles qui traversent les têtes et transmettent la charge appliquée. Une première pompe permet d'atteindre un vide primaire proche de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar puis une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre une pression de l'ordre de $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Les conditions environnementales empêchant l'utilisation d'un système de mesure de l'allongement par contact, un extensomètre laser *Mitutoyo* a été utilisé. Afin de permettre le passage du laser, des parois en quartz ont été installées de part et d'autre du four et la déformation a été mesurée entre les têtes de l'échantillon. Le principe, décrit sur la **Figure III- 5**, est le suivant : un faisceau laser est émis d'un côté de l'éprouvette sans traverser sa partie utile. Le système de goupilles qui équipe les têtes de l'éprouvette permet d'intercepter le faisceau. La largeur L du faisceau mesurée par le récepteur correspond alors à l'allongement de la longueur utile de l'éprouvette.

Comme pour les essais de traction réalisés dans la partie II, le logiciel *Testworks* a été utilisé pour acquérir les données.

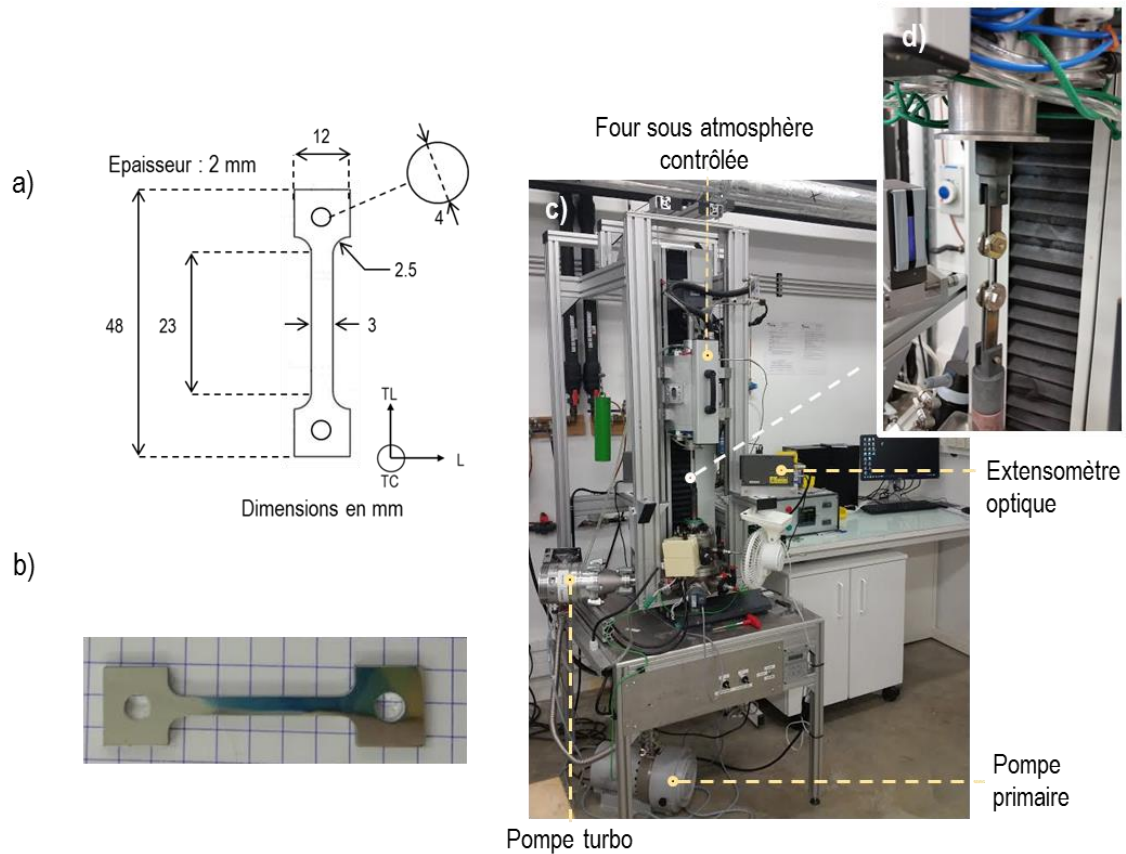


Figure III- 4 : a) Schéma des éprouvettes utilisées pour les **essais de traction sous vide**. Photographies d'une éprouvette (b) et du montage utilisé pour réaliser les essais de traction sous vide (c).

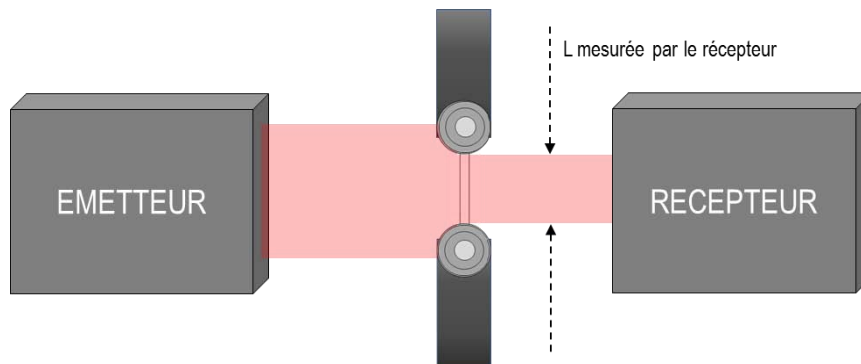


Figure III- 5 : **Représentation schématique du principe de l'extensométrie laser**.

III.1.3.2.b. Ecrouissage

Toujours dans l'optique d'étudier les interactions H-dislocations, des échantillons ont été pré-écrouis par traction afin d'augmenter la densité de dislocations dans la microstructure de l'alliage 7046. Seul l'alliage à l'état T4 a été traité de cette façon. Pour cela, des éprouvettes de traction identiques à celles utilisées précédemment ont été sollicitées en traction jusqu'au pourcentage de déformation voulu sur la machine de traction MTS décrite dans la partie II.1.3.1. La déformation a été pilotée à partir des mesures réalisées à l'aide de l'extensomètre. Pour confirmer l'augmentation de la densité de dislocations, des mesures en diffraction des rayons X ont été réalisées ; elles sont décrites dans le paragraphe suivant.

Les échantillons ainsi préparés ont été utilisés pour réaliser des immersions en milieu corrosif, des chargements en hydrogène par voie cathodique en milieu H₂SO₄ à pH 2 et des mesures au KFM.

III.1.3.2.c. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été employée dans ces travaux pour déterminer les paramètres microstructuraux nécessaires à l'estimation des densités de dislocations dans l'alliage. Par cette méthode, décrite par la suite, il est ainsi possible de comparer des densités de dislocations en supposant que celles-ci constituent un réseau homogène dans l'ensemble de la zone de mesure. Pour cela, un diffractomètre de modèle *Bruker D8 Discover* a été utilisé ; les analyses ont été réalisées avec une anode en cuivre, une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Une calibration fine avec un calibrant NIST de type LaB₆ a été effectuée préalablement afin de déconvoluer le signal lié à l'appareillage (source, fente...). Les essais ont été réalisés par Rémi Garcia et analysés par Benoit Malard.

Les diffractogrammes ont été obtenus sur des coupons de 15x3x2 mm³ d'alliage 7046-T4 préalablement polis miroir puis écrouis par traction. Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un montage θ - θ , de $2\theta=20^\circ$ à 120° , et un pas de $0,05^\circ$ avec un temps d'acquisition de 8 s par point, permettant ainsi d'observer les principaux pics relatifs aux phases en présence avec suffisamment de précision.

Les mesures expérimentales ainsi obtenues ont ensuite été analysées par la méthode de Rietveld [165]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme théorique, obtenu à partir des données connues sur les phases en présence, et d'ajuster les paramètres de ce modèle par la méthode des moindres carrés pour qu'il soit le plus semblable possible au diffractogramme obtenu expérimentalement. La forme de chaque pic est simulée par une fonction mathématique de type pseudo-Voigt. Cette méthode a été réalisée avec le logiciel Topas [166].

Les densités de dislocations peuvent également être évaluées par observations au MET ; toutefois, dans le cadre de cette étude, la diffraction des rayons X a été préférée pour plusieurs raisons. En premier lieu, cette méthode permet de réaliser des mesures plus rapides et moins contraignantes du point de vue de la préparation des échantillons ; ensuite, pendant la préparation des lames MET, les densités de dislocation en surface peuvent être réduites [167]. D'autre part, les mesures réalisées par DRX permettent d'analyser un volume plus représentatif de la microstructure qu'au MET. Les densités de dislocations peuvent être déterminées par l'équation suivante, issue des travaux de Williamson et Smallman [168,169] :

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{Db}$$

qui nécessite donc de connaître les tailles de cristallites D et les microdéformations ϵ , deux paramètres déterminés à partir de la déconvolution des pseudo-Voigt en, respectivement, une fonction lorentzienne et une gaussienne. Le vecteur de Burgers b a quant à lui été calculé à partir du paramètre de maille ($b = \frac{a}{\sqrt{2}}$ pour une structure cfc). La relation entre ces paramètres et les densités de dislocations se justifie par le fait que, lors de l'écroutissage, les dislocations s'organisent en cellules de plus en plus nombreuses et de plus en plus petites : la taille des cristallites diminue et les microdéformations entre ces dernières augmentent du fait de l'augmentation du nombre de dislocations [170].

Chapitre III-2. Elaboration de microstructures pertinentes

Dans cette troisième et dernière partie de l'étude, l'objectif est de générer de nouvelles données pour pouvoir discuter les mécanismes de CSC proposés à l'issue de la partie précédente. Pour cela, il s'agit dans un premier temps de produire des microstructures grâce auxquelles il sera possible de découpler le rôle des différents paramètres microstructuraux vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène. Ces microstructures ont été pensées pour permettre l'étude de trois types d'interactions : les interactions hydrogène – précipités durcissants, hydrogène – dislocations et la diffusion via les joints de grains. Pour chacun des cas, la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion ont été réévalués lorsque cela a été jugé nécessaire.

III.2.1. Etude des interactions hydrogène – précipités durcissants

Les différences de comportement en CSC entre l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20 ont été attribuées au piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants η -MgZn₂ qui se sont formés pendant le revenu. De façon à préciser les interactions hydrogène - précipités durcissants, ce sont donc deux états thermomécaniques complémentaires qui ont été en premier lieu préparés à partir de l'état T4.

III.2.1.1. Influence du traitement thermique sur la microstructure

L'état de l'art de la première partie a permis de montrer l'influence de la durée du traitement de revenu sur la nature, la taille, la fraction volumique et la cohérence des précipités durcissants. Par ailleurs, on a également pu discuter de l'influence de la distorsion du réseau cristallin associée aux précipités sur le piégeage de l'hydrogène [110,142]. Il a donc été décidé de réaliser des revenus intermédiaires de 5 et 48 heures à 150 °C, états qui seront ensuite appelés T7-5 et T7-48 respectivement. Après ces traitements, les alliages ont été trempés à l'eau et ont mûri à l'air pendant 15 jours. La *Figure III- 6* offre une représentation schématique des traitements thermiques appliqués. L'objectif est de générer des microstructures associées à des états de précipitation durcissante qui permettront de découpler les paramètres liés à la nature, la cohérence, la taille et la fraction volumique des particules fines vis-à-vis de la tenue à la FPH de l'alliage. C'est pourquoi seule la précipitation fine a été analysée, étant entendu que les traitements thermiques réalisés n'ont pas d'effet sur les autres paramètres microstructuraux.

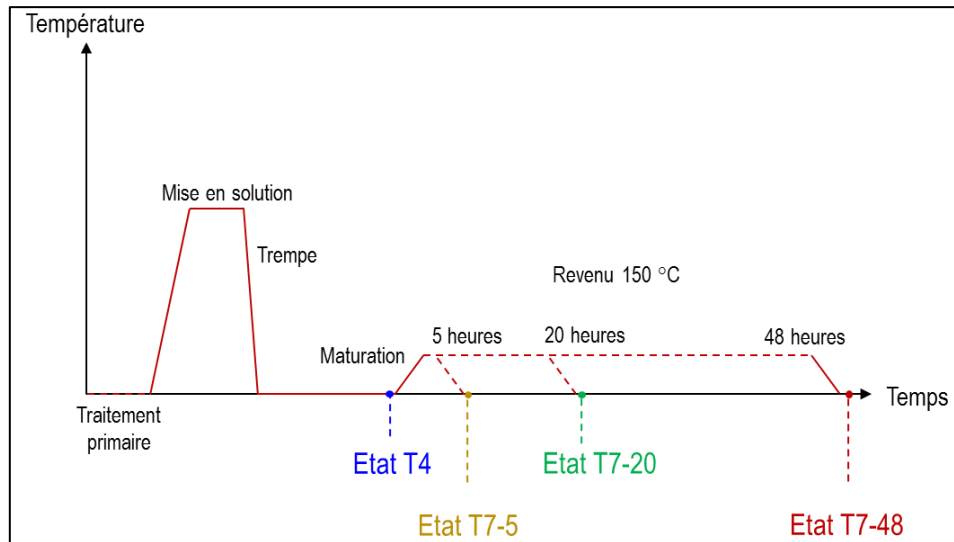


Figure III-6 : Représentation schématique des traitements thermiques appliqués dans cette étude. Les noms des états T7 font référence à la durée du traitement à 150 °C. Chacun d'entre eux a été suivi d'une maturation de deux semaines.

Ainsi, la **Figure III-7** propose un ensemble de micrographies obtenues au MET sur l'alliage 7046 aux états T7-5 et T7-48. A l'état T7-5, on constate la formation de particules de très petite taille, que l'on ne parvient pas à distinguer sur la **Figure III-7a**. Afin de les analyser, des observations à plus fort grandissement ont été réalisées sur les **Figure III-7c** et **7e**. On y distingue alors des particules qui présentent les caractéristiques des précipités η' décrits dans la littérature et qui devraient donc être cohérentes ou semi-cohérentes avec la matrice [11,15]. Néanmoins, la nature de ces particules n'a pas pu être clairement identifiée en raison de leur petite taille (5,5 nm de diamètre en moyenne). La **Figure III-7c**, centrée sur un joint de grain, met également en évidence la présence d'une PFZ dont la largeur a été estimée à 25 nm en moyenne, donc plus faible que celle mesurée à l'état T7-20, qui était d'environ 55 nm. Comme dans le cas de l'alliage T7-20 discuté dans le chapitre II-2, la formation de cette zone résulte de la croissance des précipités intergranulaires qui passent d'une taille de 15 ± 10 nm à l'état T4, à 75 ± 15 nm à l'état T7-5 et qui sont également plus nombreux dans ce dernier état.

A l'état T7-48, la microstructure de l'alliage 7046 est très similaire à celle de l'état T7-20. On constate la présence de particules fines intragranulaires plus grosses qu'à l'état T7-5 et d'une PFZ dont l'épaisseur est semblable à celle mesurée pour l'état T7-20, soit environ 55 nm. On note aussi que, dans le cas de l'état T7-48, les précipités intergranulaires ont une taille moyenne de 85 ± 25 nm à comparer à 80 ± 20 nm dans l'état T7-20, ce qui est cohérent avec les tailles de PFZ similaires. Pour l'état T7-48 toujours, les particules intragranulaires formées ont été identifiées comme étant η -MgZn₂ et présentent un diamètre moyen de 12,5 nm, plus élevé que pour l'état T7-20 dans lequel le diamètre moyen des particules durcissantes est de 9,1 nm. Concernant l'évolution des fractions volumiques de ces précipités, il n'a pas été jugé pertinent de les mesurer à partir des images MET réalisées dans cette étude.

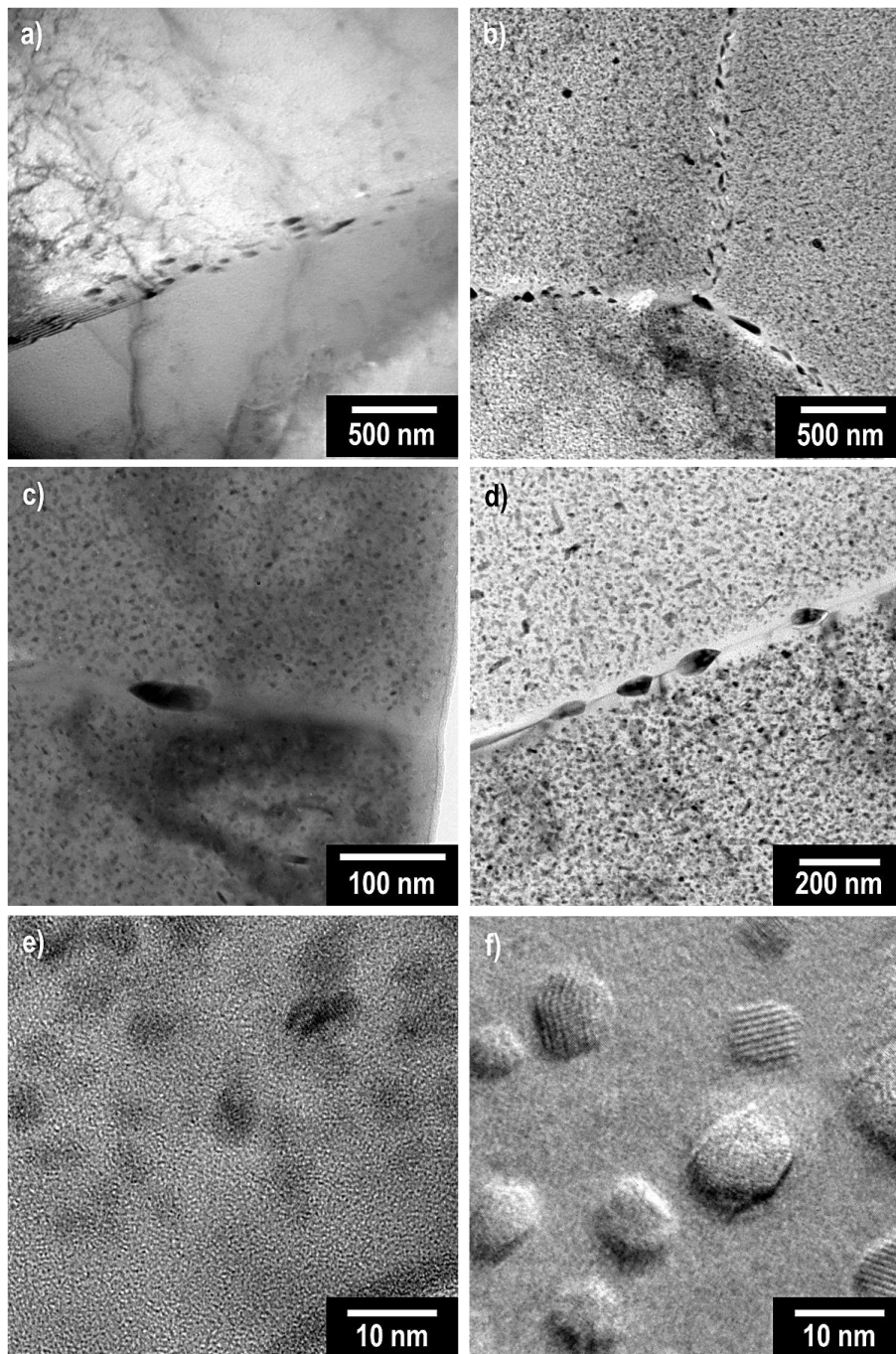


Figure III- 7 : Micrographies MET de l'alliage 7046 à l'état T7-5 (a, c et e) et à l'état T7-48 (b, d et f).

III.2.1.2. Retour sur les propriétés mécaniques

L'analyse des propriétés mécaniques en lien avec les évolutions microstructurales qui a été réalisée dans le paragraphe II.2.3.2 a ensuite été complétée par l'étude de deux nouveaux traitements thermiques. La **Figure III- 8a** permet de situer les états T7-5 et T7-48 sur la courbe montrant l'évolution de la dureté de l'alliage en fonction de la durée du revenu à 150 °C. En toute logique avec les observations réalisées au MET, l'état T7-5 présente une dureté plus élevée que les autres états, ce qui est cohérent avec la formation de particules η' , principale phase durcissante de l'alliage. Cela permet donc de confirmer la nature des précipités formés. De même, la chute de

dureté observée pour les états revenus plus longtemps s'explique par une augmentation de la proportion de précipités η -MgZn₂ par rapport aux précipités η' et par une modification des interactions entre les dislocations et les précipités, comme discuté dans le paragraphe II.2.3.2. De même, la dureté de l'alliage 7046-T7-48 plus faible que celle du T7-20 suggère une diminution de la proportion de précipités η' par rapport aux précipités η et également la coalescence de ces derniers qui deviennent ainsi moins nombreux.

Ces résultats se retrouvent également sur les courbes de traction présentées sur la **Figure III- 8b**. Tout d'abord, en comparant seulement les états revenus, on constate une diminution logique de la limite d'élasticité de l'état T7-5 à l'état T7-48, en parfaite adéquation avec la diminution de la dureté. Dans le cas de l'état T4, la faible limite d'élasticité s'explique par l'absence d'obstacle à la mise en mouvement des dislocations. Ensuite, on constate également une évolution des taux d'écrouissage. Pour les états revenus et sur-revenus, le taux d'écrouissage est moins important que pour l'alliage à l'état T4. Comme cela a été discuté dans le paragraphe II.2.3, ces différences s'expliquent par les différences d'interaction entre les dislocations et les autres éléments microstructuraux. Dès lors que des précipités η' ou η se forment, le durcissement par les interactions dislocations-dislocations est écranté en faveur des interactions dislocations – précipités.

Enfin, concernant les allongements à rupture, les valeurs sont très proches pour les trois états revenus et plus faibles que pour l'état T4. Cela s'explique par le faible écrouissage observé pour les trois états revenus alors que l'état T4 s'écrouit davantage au cours de l'essai de traction.

Le **Tableau III- 1** résume les propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de l'état thermomécanique considéré.

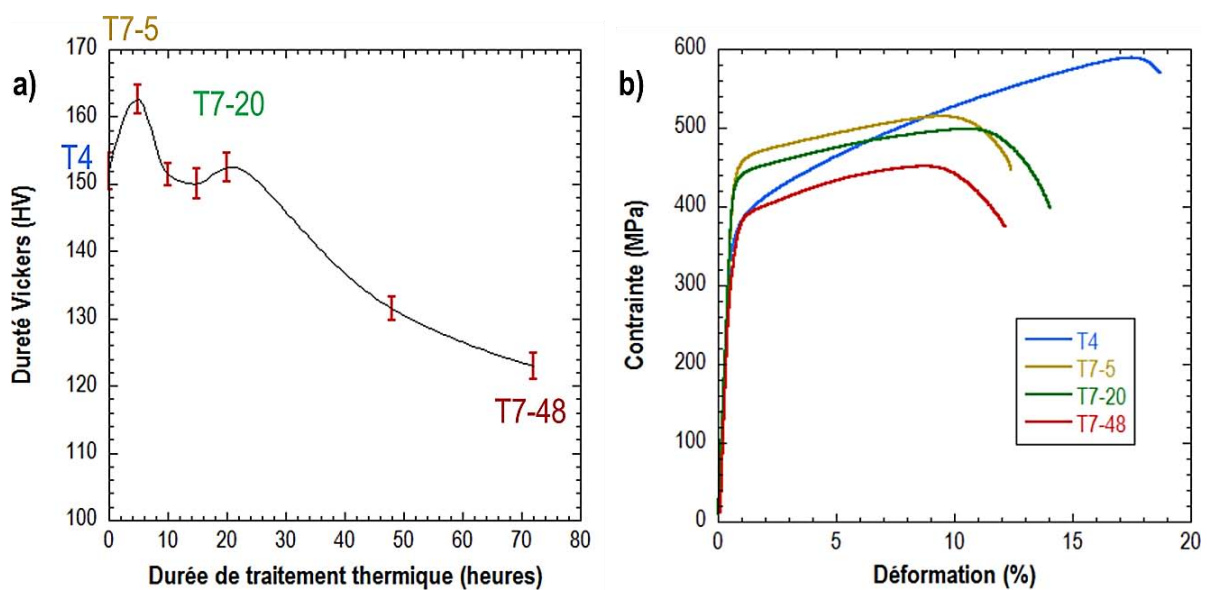


Figure III- 8 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) dureté Vickers et b) courbes de traction.

Etat	E (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m	A% (%)
T4	71 ± 4	364 ± 7	588 ± 10	18 ± 1
T7-5	72 ± 3	476 ± 5	514 ± 7	12,5 ± 1
T7-20	69 ± 4	434 ± 1	497 ± 2	13,5 ± 1
T7-48	69 ± 6	362 ± 4	456 ± 4	12 ± 1

Tableau III- 1 : Propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de son état thermomécanique.

L'analyse des faciès de rupture sur la **Figure III- 9a** met en évidence un comportement intermédiaire pour l'alliage 7046-T7-5 par rapport aux états T4 et T7-20. On constate la présence de cupules dont la taille est caractéristique des précipités intermétalliques grossiers mais également des zones de rupture intergranulaire-ductile qui supposent également une sensibilisation des joints de grains. Cela suggère que les joints de grains sont moins sensibilisés à l'état T7-5 qu'à l'état T4, ce qui peut s'expliquer par la coalescence des précipités η' avec lesquels les dislocations interagissent, ce qui limite les interactions inter-dislocations. Il semble que cela contribue donc à réduire les différences de contrainte d'écoulement entre le cœur des grains et les joints de grains. Une partie de la rupture est cependant toujours intergranulaire-ductile, contrairement à l'état T7-20, car l'état T7-5 correspondant à un revenu au pic de dureté. Dans ce cas, la différence de limite d'écoulement doit certainement rester suffisamment élevée pour favoriser une rupture localisée au niveau des joints de grains dont la désorientation est favorable.

La **Figure III- 9c** montre aussi du cisaillement sur les bords des éprouvettes.

Les **Figure III- 9b** et **9d** montrent qu'à l'état T7-48, l'alliage 7046 présente un comportement similaire à celui de l'état T7-20, ce qui était attendu au vu des ressemblances microstructurales entre les deux états thermomécaniques. La rupture est donc majoritairement transgranulaire ductile, caractérisée par des cupules principalement dues à la déformation autour des précipités grossiers.

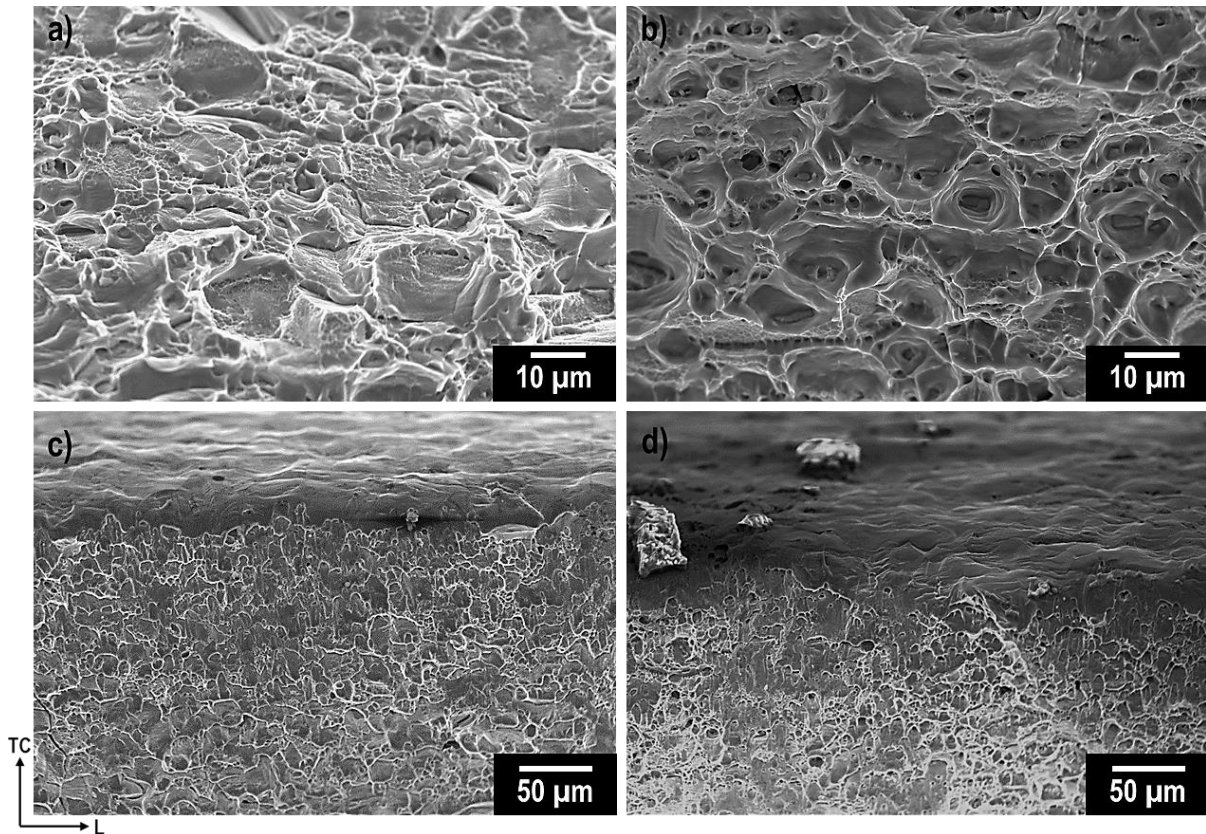


Figure III- 9 : Faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T7-5 au cœur (a) et en bord (c) et à l'état T7-48 au cœur (b) et en peau (d).

III.2.1.3. Retour sur le comportement en corrosion

Pour compléter cette étude, l'évolution du comportement en corrosion de l'alliage 7046 en fonction de la durée du revenu à 150 °C a également été évaluée en milieu NaCl 0,6 M. En premier lieu, la **Figure III- 10** montre une augmentation du potentiel de corrosion avec la durée de revenu. Les différences mesurées sont faibles, mais les essais ont été répétés suffisamment de fois et l'écart-type sur les mesures est suffisamment faible pour que ces différences soient considérées comme significatives. Cette augmentation, comme cela a été discuté dans le cas du T7-20 par rapport à l'état T4, s'explique par la précipitation de Zn et Mg en solution solide sous forme de précipités η' et η . On rappelle notamment que Birbilis [57] a montré que la présence de Mg en solution solide dans Al abaisse le potentiel de corrosion de l'alliage.

Il est donc logique sur la **Figure III- 10b** de constater également ce décalage en potentiel. Hormis cette différence, l'alliage présente un comportement similaire pour les 3 états revenus avec d'abord un pic de courant attribué à la réactivité de l'ASL puis, un second potentiel de rupture qui correspond au développement des piqûres de corrosion. Toutefois, la comparaison des courbes de polarisation anodique pour les 4 états permet de compléter les conclusions qui avaient été émises dans le chapitre II-3. En effet, si l'on s'intéresse à l'écart de potentiel entre les deux potentiels de rupture (potentiel de corrosion et potentiel de germination des piqûres), on constate qu'il évolue avec la durée de revenu. On mesure un écart de potentiel de 20 ± 5 mV pour l'état T4,

55 ± 5 mV pour l'état T7-5, 70 ± 5 mV pour l'état T7-20 et 40 ± 5 mV pour l'état T7-48. Bien que ces différences soient faibles, la répétabilité des essais suggère qu'il faut les prendre en considération. L'augmentation de cet écart de potentiel entre les états revenus pendant 5 et 20 heures s'explique logiquement par la diminution de la proportion de Zn et Mg en solution solide quand la durée de revenu augmente. Le potentiel de la matrice étant globalement plus noble à l'état T7-20, l'écart de potentiel avec les précipités grossiers est plus faible, ce qui diminue la sensibilité de l'alliage à la corrosion par piqûres et repousse le potentiel de germination des piqûres vers des valeurs plus élevées par rapport à l'état T7-5. La précipitation de Mg et Zn explique également les fluctuations de courant pour les états T7-5 et T7-20 : sur toute une plage de potentiels, les piqûres sont métastables jusqu'à ce qu'un potentiel suffisant soit atteint pour permettre leur propagation. Concernant l'état T7-48, la forte précipitation de Mg et Zn conduit à un anoblissement important du potentiel de corrosion si bien qu'une fois le pic de courant lié à la réactivité de l'ASL passé, le domaine de potentiel atteint correspond quasiment au domaine de stabilité de la corrosion par piqûres : un court palier correspondant à des piqûres métastables est cependant observé.

On note par ailleurs que les courbes de polarisation dans le domaine cathodique ne sont pas présentées sur ce graphique afin d'alléger la lecture des données. En fait, il n'a pas été jugé nécessaire de les présenter compte-tenu de la similitude des courbes pour les 4 états.

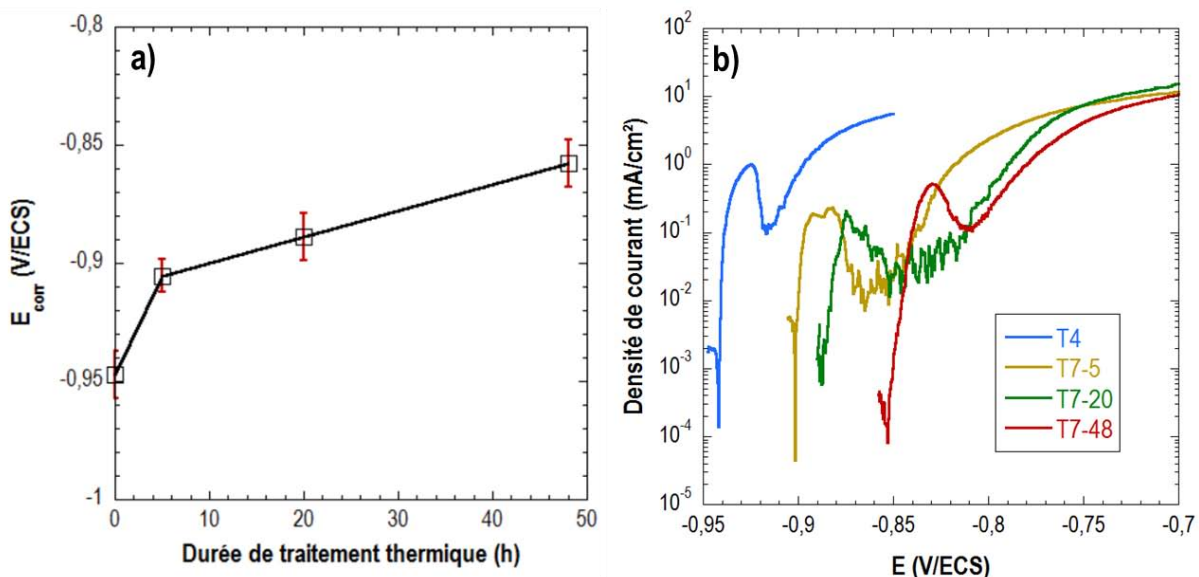


Figure III- 10 : Evolution du comportement électrochimique de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) évolution d' E_{corr} et b) comparaison des courbes de polarisation.

Pour l'étude qui suit, il n'a pas été jugé nécessaire non plus de détailler davantage le comportement électrochimique des différents états métallurgiques. Néanmoins, l'endommagement en surface a été analysé après 24 heures d'exposition au milieu corrosif au potentiel de corrosion. La **Figure III- 11** montre que pour cette durée d'immersion, l'alliage aux

états T7-5 et T7-48 présente une sensibilité à la corrosion liée à la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers. On note donc, pour ces deux nouvelles microstructures, un comportement semblable à celui de l'alliage à l'état T7-20, sans modification de la morphologie des défauts, et surtout, pas de sensibilité à la corrosion intergranulaire.

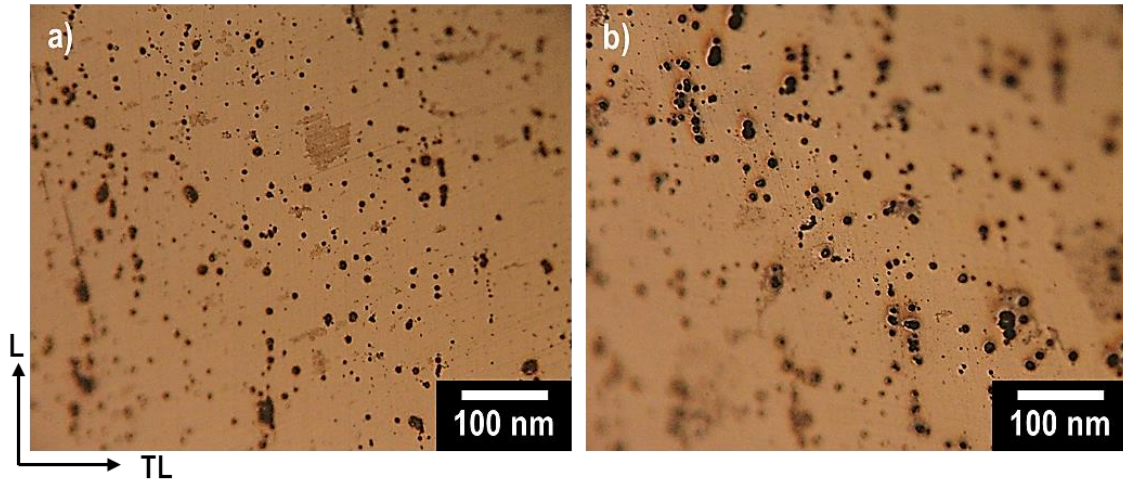


Figure III- 11 : Surface de l'alliage 7046-T7-5 (a) et T7-48 (b) après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.

III.2.2. Etude des interactions hydrogène – dislocations

En second lieu, l'analyse du comportement en CSC de l'alliage 7046 a conduit à soulever le rôle des interactions hydrogène – dislocations. Pour les mettre en évidence, des essais de traction lente ont été réalisés et, en complément, des essais sur des échantillons pré-écrouis ont également été réalisés afin de mettre en évidence le rôle que les dislocations pourraient jouer comme piège et/ou court-circuit de diffusion pour l'hydrogène des dislocations.

III.2.2.1. Influence du pré-écrouissage sur les propriétés mécaniques – choix du taux d'écrouissage

Pour ces essais, seul l'alliage 7046-T4 a été étudié afin de limiter le nombre de sites de piégeage de l'hydrogène. L'écrouissage a été réalisé par traction à 10^{-3} s^{-1} jusqu'à un pourcentage de déformation piloté par le suivi de la déformation à l'extensomètre. Une partie de ces échantillons étant destinée à des expositions en milieu corrosif, une première étude consistant à analyser la surface des échantillons après différents taux de pré-déformation a été menée. Dans leurs travaux, Kamoutsi *et al.* [132] ont étudié par thermodésorption le piégeage de l'hydrogène dans un alliage 2024 pré-écroui jusqu'à 15 % de déformation. Dans l'étude actuelle, des pré-écrouissages jusqu'à 14 % de déformation ont donc été testés sur l'alliage 7046-T4. Il est important de noter que pour tous les essais qui ont suivi, la déformation élastique n'a pas été maintenue. Il faut donc garder à l'esprit que les taux de déformation indiqués le sont sans prise en compte du retour élastique.

Les *Figure III- 12a, 12b, 12c et 12d* mettent en évidence une augmentation de la rugosité de la surface quand le taux de pré-déformation augmente avec, sur les éprouvettes à 10 et 14 % de pré-déformation, l'apparition des grains sur la surface. La *Figure III- 12* montre aussi qu'à partir de 10 % de déformation, des fissures apparaissent en surface. Ces fissures observées sur les *Figure III- 12e et 12f* pour respectivement 10 et 14 % de pré-déformation peuvent induire par la suite une modification du comportement en corrosion de l'alliage. On a notamment vu dans la partie précédente que l'alliage 7046 présente une forte sensibilité à la corrosion cavernueuse. Ce type de défauts initialement présents sur la surface à exposer au milieu corrosif pourrait donc induire un confinement local et la propagation exacerbée de corrosion intergranulaire. Pour s'affranchir d'un tel phénomène, des pré-écrouissages de 3, 5 et 7 % de déformation uniquement ont été réalisés dans la suite de l'étude : ils ont été appelés respectivement états T4-3, T4-5 et T4-7.

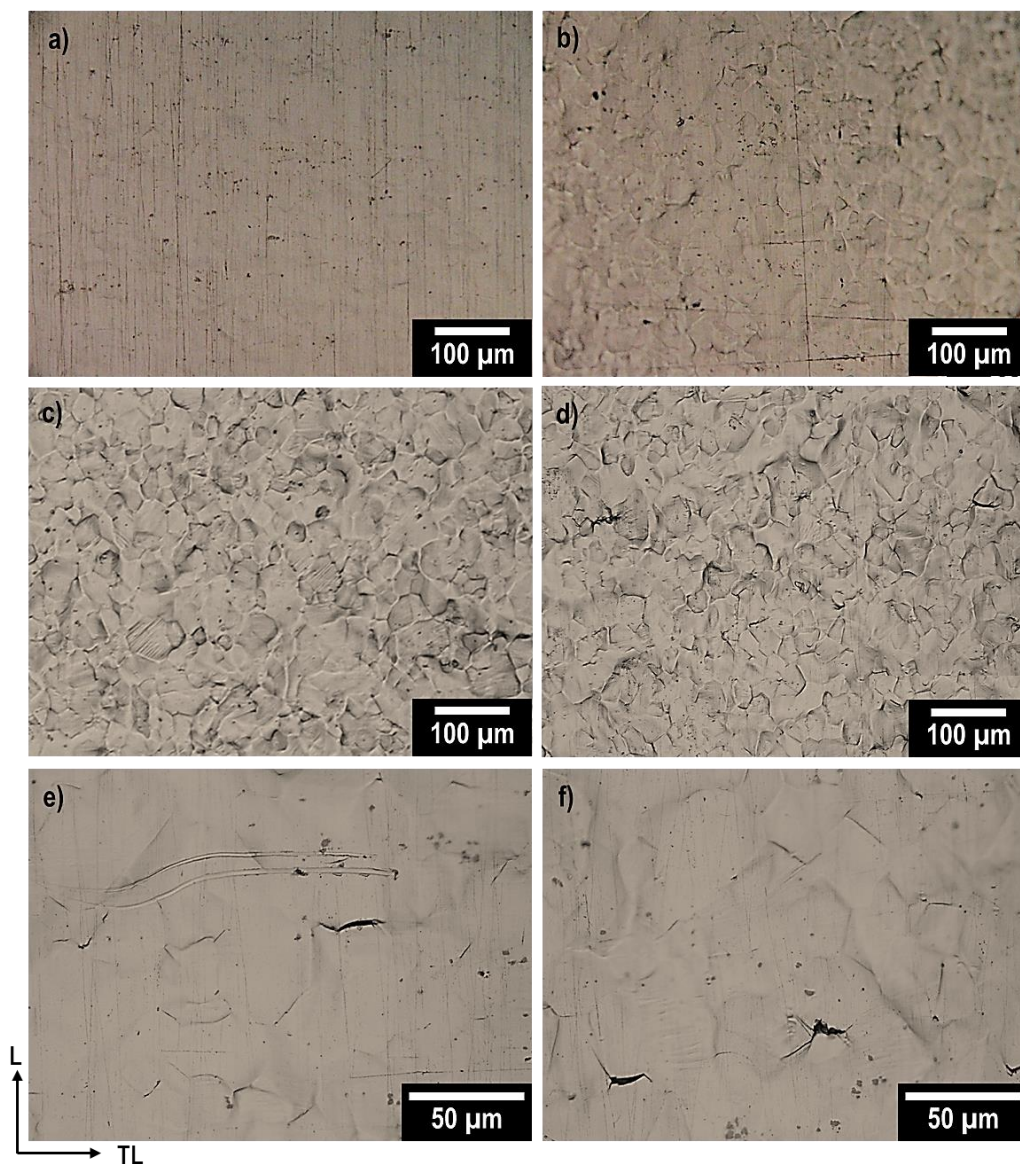


Figure III- 12 : Evolution de la surface de l'alliage 7046-T4 soumis à différents taux de pré-écrouissage : 3 % (a), 7 % (b), 10 % (c et e) et 14 % (d et f).

Le tracé des courbes de traction pour des échantillons préalablement pré-écrouis avec des taux de pré-déformation de 3, 5 et 7 % montre que la limite d'élasticité des échantillons ainsi préparés est de 430 ± 3 MPa, 455 ± 2 MPa et 492 ± 5 MPa, respectivement. Par ailleurs, on notera également que l'allongement à rupture est modifié, diminuant lorsque le taux de pré-déformation augmente. Lorsque l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage a été évalué après exposition en milieu corrosif, cette évolution a bien évidemment été prise en compte.

III.2.2.2. Influence du pré-écrouissage sur la microstructure

Les modifications microstructurales induites par l'écrouissage n'ont pas été directement observées au MET. Toutefois, l'effet du pré-écrouissage sur la densité de dislocations a été estimé par des mesures réalisées par DRX et détaillées dans le paragraphe III.1.3.2.c. Pour cela, les tailles des cristallites ainsi que les microdéformations moyennes ont été déterminées pour chacun des états écrouis et sont retranscrites dans le **Tableau III- 2**.

Taux d'écrouissage	Taille des cristallites D (nm)	Microdéformations ϵ
0	262 ± 13	$0,131 \pm 0,002$
0,03	247 ± 11	$0,303 \pm 0,007$
0,05	179 ± 7	$0,335 \pm 0,005$
0,07	149 ± 4	$0,392 \pm 0,007$

Tableau III- 2 : Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations mesurées par DRX dans l'alliage 7046-T4 en fonction du taux d'écrouissage appliqué.

A partir de ces valeurs, les densités de dislocations ont été mesurées à l'aide de l'équation de Williamson et Smallman rappelée ci-dessous [168,169].

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{Db}$$

La **Figure III- 13** démontre une évolution linéaire de la densité de dislocations avec l'augmentation du taux de déformation appliqué qui est cohérente avec les données de la littérature. Dans leurs travaux, Adachi *et al.* [170] ont notamment montré que les densités de dislocations connaissent une évolution en 4 stades dépendant notamment de la taille des grains dans un alliage d'aluminium 1100. Au début de la déformation, correspondant à une déformation purement élastique, les densités de dislocations n'évoluent quasiment pas. Dans un second temps, elles connaissent une forte augmentation du fait du déplacement des dislocations dans les grains favorablement orientés dans le domaine de microplasticité. Les deux derniers stades correspondent à la déformation dans le domaine plastique, dans lequel les densités de dislocations évoluent d'autant plus rapidement que la taille de grain est élevée, et à la striction menant à la rupture. En ce qui concerne l'alliage d'aluminium 7046, les taux d'écrouissage choisis

correspondent à une évolution du nombre de dislocations dans le troisième domaine, avec une évolution linéaire. On peut par ailleurs noter que, dans le cas de l'étude menée par Adachi *et al.*, les éprouvettes sont maintenues sous tension pendant la réalisation des diffractogrammes tandis qu'ici, la composante élastique n'est pas prise en compte, justifiant d'autant plus le caractère linéaire de l'évolution des densités de dislocations entre l'alliage non écroui et ceux qui ont été écrouis. Enfin, l'ordre de grandeur de la densité de dislocations proche de 10^{14} m^{-2} est cohérent avec les données de la littérature [170,171].

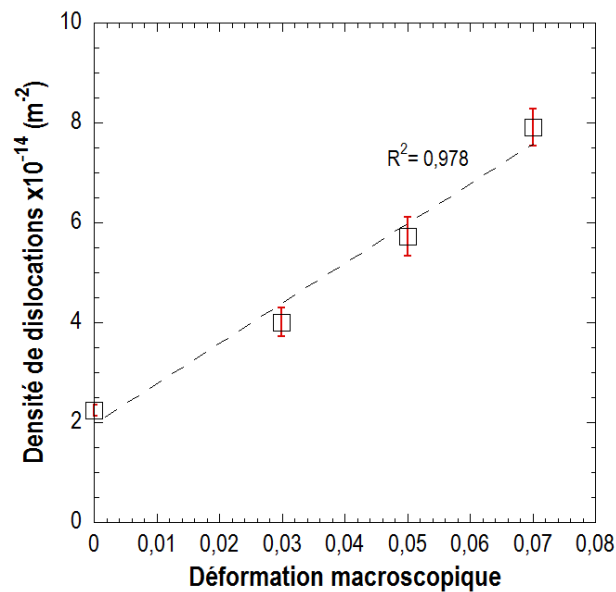


Figure III- 13 : Evolution de la densité de dislocations calculée à partir des mesures DRX en fonction de la déformation appliquée.

III.2.2.3. Influence du pré-écrouissage sur le comportement en corrosion

Pour les pré-écrouissages sélectionnés, le comportement en corrosion de l'alliage a été étudié sur la base des courbes de polarisation présentées sur la **Figure III- 14**. On constate que le comportement global de l'alliage est le même lorsqu'il est pré-déformé et lorsqu'il ne l'est pas, avec des densités de courant similaires et un potentiel de corrosion qui n'évolue pas significativement. Néanmoins, on peut noter que le premier potentiel de rupture, associé à la dissolution de l'ASL dans le chapitre II-3, n'est plus visible sur les échantillons qui ont été pré-écrouis pour lesquels l'absence du pic correspondant à la réactivité de l'ASL est remarquable. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'écrouissage induit lors du polissage mécanique devient négligeable devant celui induit par la traction. Toutefois, on rappelle que la dissolution de l'ASL avait été attribuée à des micro-couplages galvaniques entre la matrice et des zones riches en Zn et en Mg [56]. Les résultats présents suggèrent que la forte réactivité de l'ASL pourrait également être imputée à l'augmentation de la densité de dislocations dans l'épaisseur écrouie. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet de l'écrouissage et des densités de dislocations sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium [172–175]. En outre, Luo *et al.* [172] ont associé l'augmentation du nombre de dislocations à une accumulation d'énergie dans les grains,

qui peut modifier la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Dans le cas présent, l'augmentation de l'écroutissage peut expliquer une plus grande réactivité de l'alliage qui devient sensible à la corrosion par piqûres à un potentiel légèrement plus négatif lorsqu'il a été pré-écroui.

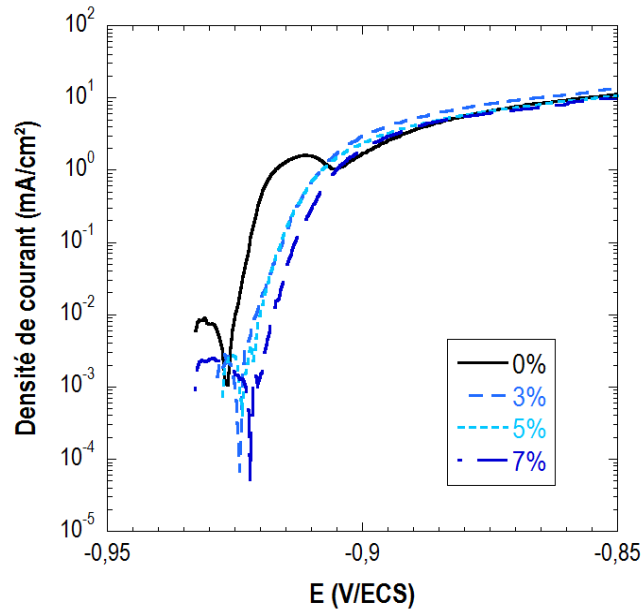


Figure III- 14 : Evolution des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 après pré-écrouissage à différents taux de déformation.

Enfin, pour cette étude, ces échantillons ont été exposés au milieu corrosif pendant une durée de 24 heures afin de générer une pénétration d'hydrogène suffisamment conséquente pour être observable sur les faciès de rupture. Les micrographies de la **Figure III- 15** montrent que la morphologie des défauts de corrosion pour cette durée d'exposition n'est pas impactée par le pré-écrouissage. Par ailleurs, on note qu'aucun défaut intergranulaire n'a été observé, alors que la formation de défauts intergranulaires a été observée pour des échantillons pré-écrouis avec des taux de déformation plus importants (10 et 14 %). Cela justifie donc de nouveau le fait de limiter le taux d'écrouissage à un maximum de 7 %.

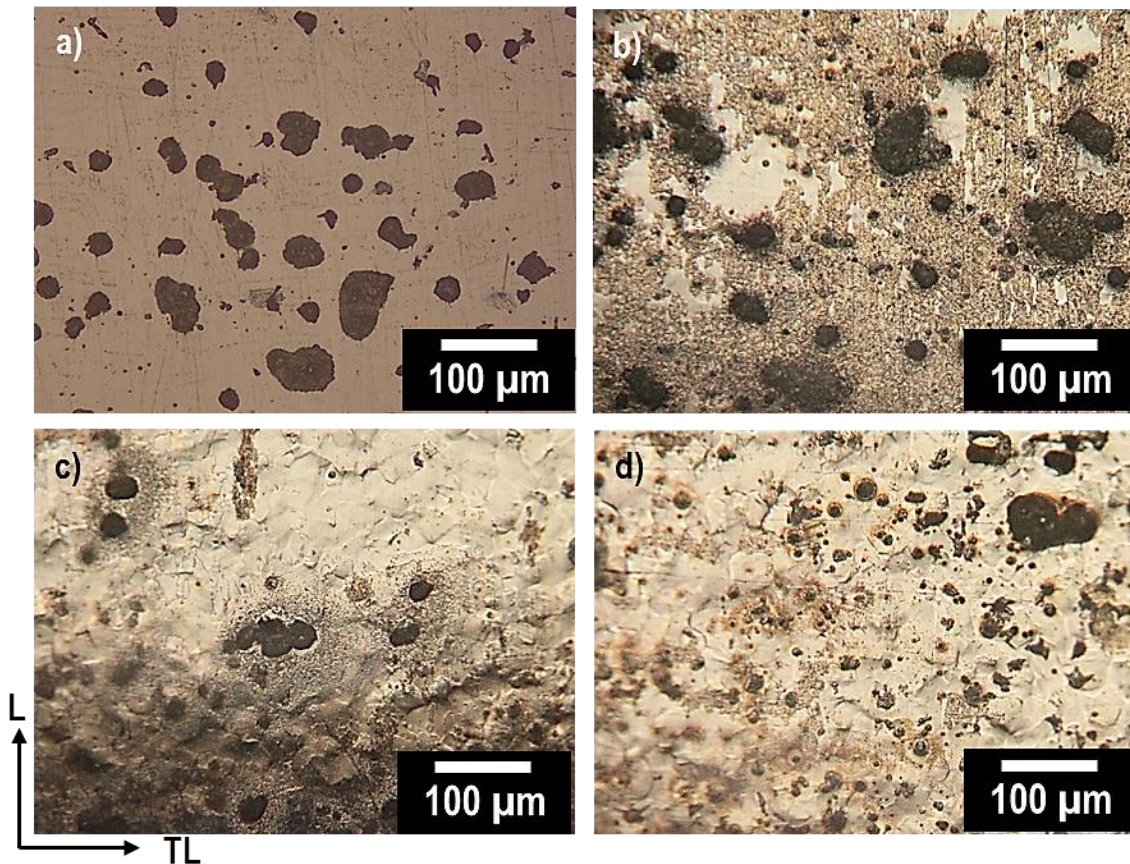


Figure III- 15 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à la surface de l'alliage 7046-T4 après 24 heures d'exposition à E_{corr} en milieu NaCl 0,6 M : non pré-écroui (a) et pré-écroui à 3 % (b), 5 % (c) et 7 % (d) de déformation.

III.2.3. Etude de la diffusion le long des joints de grains

Pour finir, une microstructure constituée de grains beaucoup plus gros a été préparée afin d'étudier le rôle des joints de grains dans la diffusion de l'hydrogène. Pour cela, l'alliage a été traité thermiquement à une température de 550 °C pendant 48 heures. Les échantillons ont été introduits dans le four déjà chaud, et après le traitement thermique, ils ont été trempés à l'eau pendant 8 minutes. Ainsi, après ce traitement thermique décrit ci-dessus, la **Figure III- 16a** met en évidence une augmentation significative de la taille de grains qui devient cependant très hétérogène et difficile à quantifier précisément. Toutefois, pour cette étude, l'objectif étant de diminuer la densité linéique de joints de grains, cette microstructure sera satisfaisante. Les analyses en coupe de la **Figure III- 16b** montrent par ailleurs que la croissance des grains ne s'est pas opérée de façon homogène dans l'épaisseur de la tôle : au cœur, les échantillons présentent des grains significativement plus petits qu'aux bords.

Comme expliqué dans le paragraphe II.2.2.1, l'alliage 7046 à l'état T4 présente une microstructure recristallisée, résultat d'une mise en solution. Après la recristallisation totale, la microstructure peut cependant continuer à évoluer. Cependant l'énergie motrice de cette croissance est l'énergie des joints de grains, de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle qu'apporte l'écrouissage [45]. Il est donc possible que la croissance des grains obtenue ici soit due

à l'énergie apportée en chauffant l'alliage à 530 °C. D'autre part, il est également possible que la croissance des grains soit due à un phénomène de recristallisation secondaire, qui est possible dans la plupart des métaux et qui survient à partir d'une température critique, conduisant à la croissance préférentielle de certains grains qui peuvent alors atteindre plusieurs centaines de microns. Il ne s'agit pas ici de réaliser une étude détaillée des phénomènes en jeu ; on notera néanmoins que quatre facteurs sont généralement évoqués pour expliquer cette croissance : la température, la présence de particules de seconde phase, l'épaisseur de l'échantillon et la texture. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce phénomène dans l'aluminium, et notamment Takata *et al.* [176] qui ont imputé cette croissance anormale des grains à une différence de mobilité des sous joints de grains. Les sous-joints de grains sont beaucoup plus sensibles à l'effet de la désorientation sur leur mobilité [177,178] ; ainsi, ceux dont la désorientation est beaucoup plus grande que la valeur moyenne des sous-joints de grains environnants acquerraient une mobilité plus importante, jusqu'à servir de germe pour la croissance anormale. Il est également possible que lors du traitement thermique, les dispersoïdes Al_3Zr qui sont habituellement formés pendant l'homogénéisation à 530 °C soient partiellement dissous ce qui réduirait leur caractère inhibiteur sur la croissance des grains.

Pour expliquer ces résultats, des analyses EDS quantitatives ont été réalisées de prime abord dans l'épaisseur de la tôle. L'une des hypothèses pouvant expliquer la croissance des grains étant la dissolution de Zn et Mg situés aux joints de grains, il pourrait être pertinent de trouver des déplétions en ces éléments d'alliage dans les zones proches des bords de l'échantillon. Le tableau c de la *Figure III- 16* donne les résultats de quelques-unes de ces analyses et montre qu'aucune différence de composition n'est notable entre le cœur et la peau de la tôle, ce qui ne permet pas d'expliquer les différences de tailles de grains constatées sur la base de cette hypothèse. Ces résultats montrent par ailleurs que la composition de l'alliage n'a pas été modifiée par le traitement thermique. Il est donc plus probable que les différences de tailles de grains observées soient reliées à des énergies motrices de croissance des grains moins importantes au cœur de la tôle. Les hétérogénéités révélées à l'état T3 dans le chapitre II-2 suggèrent que l'écroutissage n'est pas identique à cœur et en peau après le laminage : il est possible que ces différences expliquent les différentes tailles de grains dans l'épaisseur de la tôle. Toutefois, l'alliage ayant été remis en solution après l'état T3 et la microstructure étant recristallisée à l'état T4, ces différences devraient avoir été atténuées : cette explication n'est donc pas totalement satisfaisante.

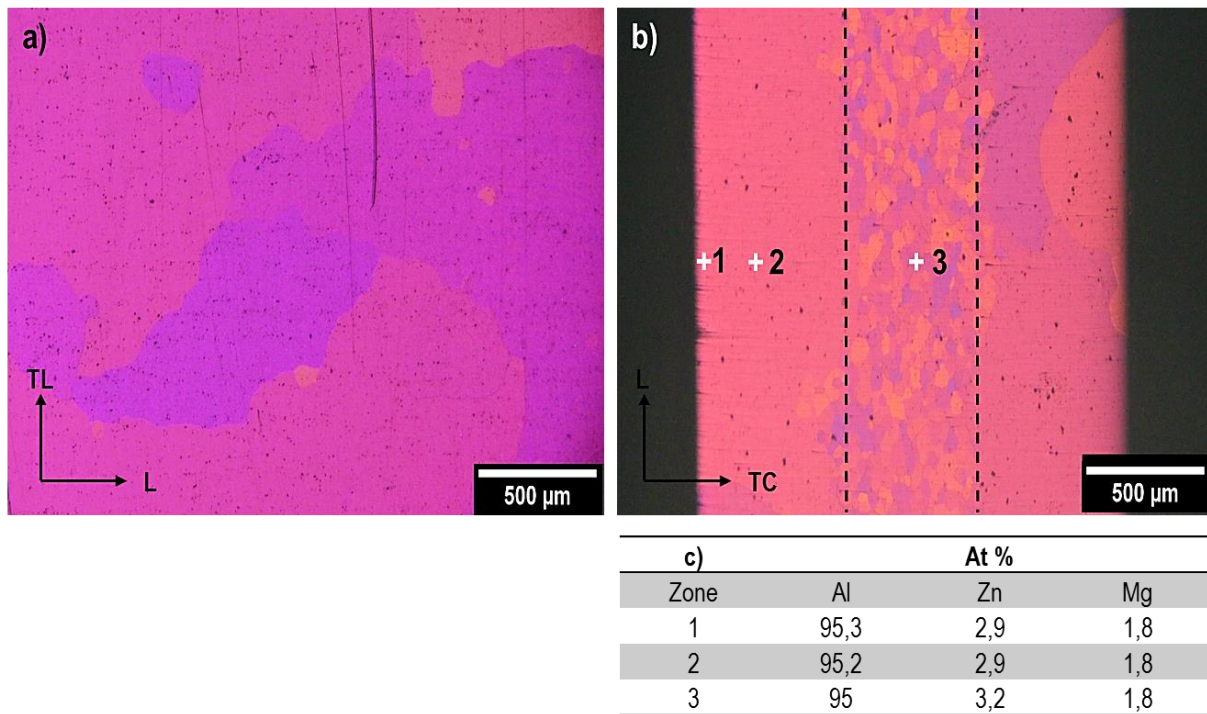


Figure III- 16 : Observations en microscopie optique de l'alliage 7046 traité pendant 48 heures à 550 °C puis trempé à l'eau pendant 8 minutes : a) dans le plan L-TL et b) dans le plan L-TC. Ces images ont été obtenues par observation sous lumière polarisée après attaque électrochimique des échantillons dans le réactif de Flick. Le tableau c) résume les résultats des mesures EDS quantitatives réalisées au MEB dans les zones annexées sur la figure b.

Les évolutions microstructurales liées au traitement thermique de croissance des grains ont également été mises en évidence à une échelle plus fine (*Figure III- 17*). On a pu constater la présence de dispersoïdes Al_3Zr , répartis de façon hétérogène comme cela avait été discuté précédemment. Par ailleurs, le diamètre moyen de ces particules, estimé initialement à 45 ± 16 nm, est ici de 43 ± 13 nm. Les conséquences du traitement thermique sont donc peu significatives sur ces particules ; de ce fait, ce paramètre ne sera pas considéré pour expliquer les résultats concernant la diffusion de l'hydrogène. Par ailleurs, ces observations laissent entendre que la croissance des grains lors du traitement thermique n'est pas liée à la dissolution des dispersoïdes comme cela avait été supposé précédemment.

Enfin, compte tenu de la taille des grains, aucun joint de grains n'a été observé dans les zones observées au MET et il n'a donc pas été possible de mettre en évidence une éventuelle évolution de la précipitation intergranulaire.

Les évolutions microstructurales liées au traitement thermique de croissance des grains ont été suivies par des mesures de dureté Vickers. La *Figure III- 18* met en évidence une augmentation rapide de la dureté de l'alliage 7046 pendant les premiers jours de maturation. Ce phénomène est attribué à la réorganisation des lacunes et des éléments d'alliage Zn et Mg en solution solide sous forme de zones GP [11]. A partir de deux semaines néanmoins, la microstructure se stabilise, la dureté n'évoluant pratiquement plus. On notera par ailleurs une

dureté finale de 127 ± 3 , plus faible que celle de l'alliage 7046-T4 de référence qui, on le rappelle, était de 152 ± 2 HV. Cette différence est cohérente avec la loi de Hall-Petch, qui décrit une relation de proportionnalité inverse entre la taille des grains et la limite d'élasticité de l'alliage.

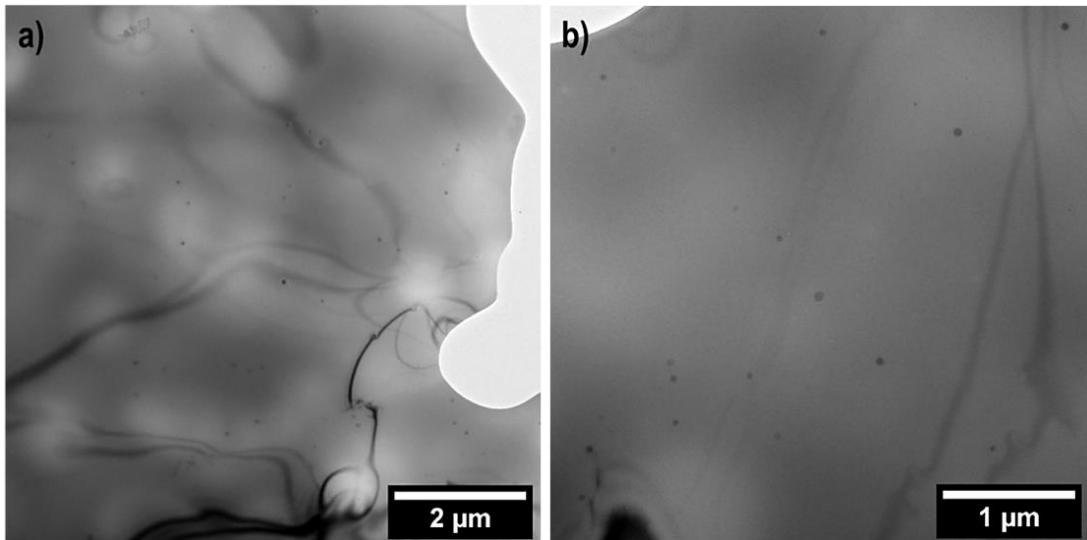


Figure III- 17 : Image MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures, une trempe à l'eau et une maturation de 15 jours.

Dans la suite de cette étude, cette microstructure particulière, a seulement été étudiée pour mettre en évidence les phénomènes de diffusion de l'hydrogène. Pour cela, les échantillons ont été chargés en hydrogène par voie cathodique comme cela sera discuté par la suite. Aucune étude plus poussée du comportement en corrosion n'a donc été nécessaire. Il en va de même pour les propriétés mécaniques de l'alliage qui, du fait de sa structure granulaire hétérogène, présente un comportement inexploitable. Enfin, pour distinguer cet état de l'état T4, il sera appelé par la suite, alliage 7046-T4b.

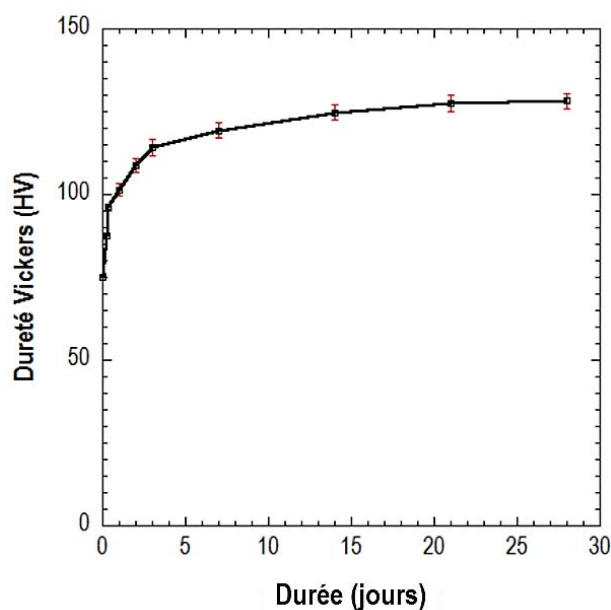


Figure III- 18 : Evolution de la dureté Vickers de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maturation après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures et une trempe à l'eau.

III.2.4. Conclusion du chapitre

L'ensemble de l'étude menée dans la partie II a permis de mettre en évidence le rôle prédominant de l'hydrogène dans la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046. La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) de cet alliage a par ailleurs été mise en relation avec un certain nombre de paramètres microstructuraux qu'il s'agit de découpler dans cette partie afin d'établir une échelle de sensibilité à la FPH du matériau en relation avec ces paramètres et de mieux appréhender leur rôle dans l'endommagement. Pour cela, trois types de microstructures ont été développés à partir de l'alliage 7046-T4 initial :

- Les premiers échantillons ont été traités thermiquement pendant 5, 20 et 48 heures à 150 °C et sont respectivement appelés états T7-5, T7-20 et T7-48. Ces états métallurgiques présentent des précipités durcissants intragranulaires de natures différentes, avec des précipités η' dans l'état T7-5 et une majorité de précipités η -MgZn₂ dans les états T7-20 et T7-48. Ces deux derniers états métallurgiques diffèrent des deux autres par la fraction volumique de précipités fins. Enfin, on notera que les propriétés mécaniques de l'alliage évoluent logiquement avec la durée du traitement thermique de revenu et qu'aucune de ces microstructures ne présente de sensibilité à la corrosion intergranulaire, à l'instar de l'alliage 7046-T4. Ces échantillons permettront de mieux comprendre les interactions hydrogène / précipités durcissants.
- D'autres échantillons ont été pré-écrouis à 3, 5 et 7 % de déformation et sont respectivement appelés états T4-3, T4-5 et T4-7. Ceux-ci présentent une densité de dislocations croissante à mesure que la pré-déformation imposée augmente. Ces microstructures permettront d'étudier les interactions entre les dislocations et l'hydrogène.
- Enfin, des échantillons ont été traités thermiquement à 550 °C, ce qui a permis de faire croître la taille des grains et d'aboutir à un état appelé T4b. La diminution du nombre de joints de grains permet d'étudier le rôle de ces derniers sur la diffusion de l'hydrogène dans le métal par comparaison avec la diffusion interstitielle.

Ces microstructures étant définies, il s'agit maintenant d'étudier le comportement de chacune d'entre elles lorsqu'elles sont chargées en hydrogène. En premier lieu, il a été nécessaire de développer une méthode de chargement en hydrogène qui permette une pénétration homogène de ce dernier dans la microstructure. Ensuite, il a également fallu développer une méthode adaptée à la détection locale de l'hydrogène dans l'aluminium. Pour cela, le SKPFM a été choisi comme solution. C'est une fois ces points discutés que l'on s'est intéressé au piégeage de l'hydrogène, sujet principal du dernier chapitre de ce manuscrit.

Chapitre III-3. Mécanismes élémentaires

III.3.1. Optimisation des conditions de chargement cathodique et de détection de l'hydrogène

III.3.1.1. Chargement en hydrogène en milieu H_2SO_4

Dans la partie précédente, un lien évident entre la formation des piqûres de corrosion à la surface de l'alliage d'aluminium 7046 et la pénétration d'hydrogène dans le matériau a été mise en évidence. Par conséquent, après une exposition en milieu corrosif, le matériau est enrichi en hydrogène mais ce dernier est réparti de façon très hétérogène dans l'alliage, sa distribution dépendant principalement des sites d'amorçage de la corrosion et des rapports de surface entre site anodique et site cathodique. Il s'agit donc dans ce cas de détecter l'hydrogène à une échelle plus locale, ce qui est loin d'être trivial. Une étude menée par C. Larignon a montré qu'il était possible de détecter l'hydrogène autour des défauts de corrosion intergranulaire dans un alliage 2024-T351 à l'aide du SKPFM [99] ; cependant, les résultats obtenus dans la présente étude ont montré que les défauts de corrosion ne se propagent que très peu sous la surface de l'alliage 7046 : il est donc très difficile de déterminer précisément les zones de pénétration de l'hydrogène. Il a donc semblé pertinent, dans le cadre de ce travail, d'étudier les interactions entre l'hydrogène et les principaux éléments microstructuraux en travaillant sur des échantillons « modèles » à savoir des échantillons au sein desquels l'hydrogène serait réparti de manière homogène, rendant sa détection plus aisée. Il a donc d'abord été nécessaire de mettre au point une méthode de chargement en hydrogène qui soit répétable et permette une pénétration homogène de l'hydrogène dans le matériau. Par ailleurs, cette méthode a été pensée de sorte à respecter les limitations qu'offrent les alliages d'aluminium. Les méthodes de chargement impliquant une température supérieure à 60 °C ont donc été éliminées afin d'éviter toute modification microstructurale pendant le chargement, et cela d'autant plus que ces évolutions pourraient conduire à du piégeage dynamique de l'hydrogène et donc influencer sur les mécanismes mis en jeu.

En se basant sur les travaux présentés dans la littérature [101,115,179], notre choix s'est porté sur des méthodes de chargement en milieu NaOH et en milieu acide. Le premier milieu a rapidement été éliminé en raison de la modification importante de l'état de surface générée lors du chargement (attaque intergranulaire) et des faibles quantités d'hydrogène insérées dans le matériau (Annexe C). C'est finalement en milieu H_2SO_4 à pH 2, sous polarisation, que les chargements en hydrogène ont été réalisés. Le pH du milieu a été choisi en raison de limitations techniques imposées par le potentiostat utilisé. Concernant le potentiel à appliquer, une étude comparative a été menée sur les 4 états métallurgiques étudiés.

Ainsi, la *Figure III- 19* montre que les courbes de polarisation tracées dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4 à pH 2 sont similaires pour les 4 états microstructuraux, ce qui

simplifie le choix du potentiel à appliquer. Une première étude couplant des observations de surface et des mesures réalisées par DRX, et dont les résultats sont présentés en Annexe C, a permis de constater la formation d'une couche de composition $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4, 7\text{H}_2\text{O}$ à la surface des échantillons lorsque le potentiel appliqué est trop bas, c'est-à-dire sur le palier de réduction de l'oxygène observé sur les courbes de polarisation. Or, il a également été observé que cette couche de sulfates d'aluminium hydratée limite la pénétration d'hydrogène. Le potentiel de chargement a donc été fixé à $-1,45 \text{ V/ECS}$, valeur pour laquelle les densités de courant sont très proches pour les 4 états et qui correspond également à un domaine de potentiels pour lequel la réaction de réduction prépondérante est celle des protons, comme cela a été discuté dans la partie I. Il a été décidé par ailleurs de n'utiliser aucun poison de recombinaison de H_2 comme l'arsenic, aucun document ne permettant aujourd'hui de confirmer leur efficacité.

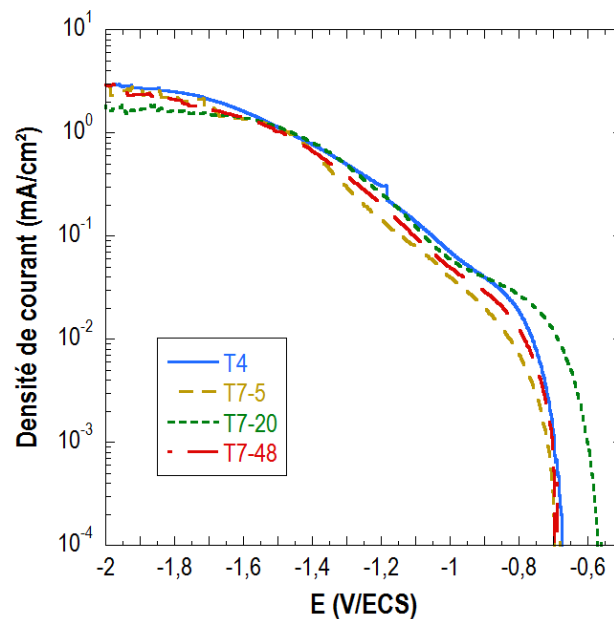


Figure III- 19 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4, T7-5, T7-20 et T7-48 tracées dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4 .

Pour les différents états microstructuraux, une durée de chargement de 72 heures a été choisie comme référence car elle permet la pénétration d'une quantité d'hydrogène suffisante pour être détectée au SKPFM, comme cela sera discuté par la suite. La **Figure III- 20** montre l'évolution de la quantité d'hydrogène mesurée par dosage global dans les différents états métallurgiques ainsi chargés en hydrogène. On constate une diminution de la quantité d'hydrogène insérée dans le matériau avec l'augmentation de la durée de revenu, point qui sera rediscuté par la suite, et surtout une répétabilité des mesures qui a été considérée comme suffisante pour l'étude en question.

De manière générale, pendant les chargements en hydrogène, un suivi continu de la densité de courant a été réalisé au cours du temps. Pour chaque condition d'essai, au moins cinq échantillons ont été chargés en parallèle et seuls ceux présentant des densités de courant

similaires ont été comparés pour les mesures au SKPFM, l'hypothèse étant qu'une réponse en courant identique devrait induire une pénétration d'hydrogène comparable.

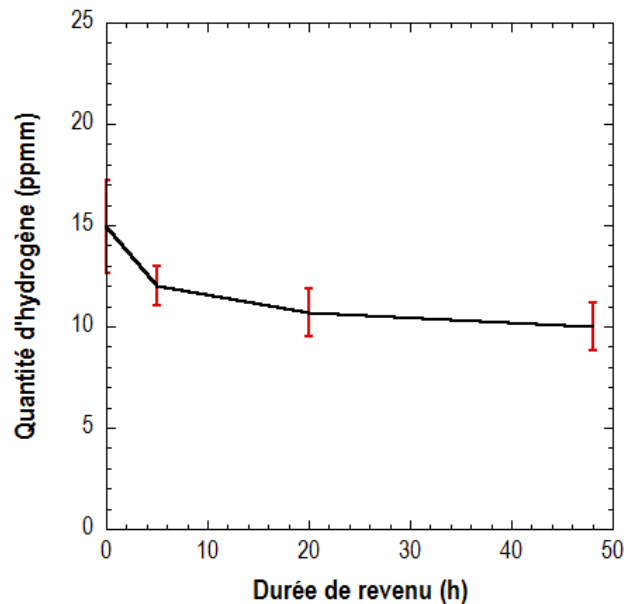


Figure III- 20 : Evolution des quantités d'hydrogène globales mesurées dans l'alliage 7046 après 72 heures de chargement en H en milieu H_2SO_4 en fonction de la durée de revenu.

III.3.1.2. Développement d'une méthode de détection de l'hydrogène : le SKPFM

III.3.1.2.a. Retour sur l'effet de l'hydrogène

L'utilisation du SKPFM appliqué à la détection de l'hydrogène fait aujourd'hui l'objet d'un intérêt croissant comme en témoignent les nombreux travaux qui portent sur le sujet [99,180,181]. En effet, le potentiel de surface mesuré permettrait de remonter au travail de sortie des électrons, comme cela a été détaillé dans le chapitre III-2. Or, la présence d'hydrogène est supposée induire une modification de ce travail de sortie : c'est sur ce principe que repose la détection d'hydrogène par SKPFM.

La **Figure III- 21** décrit l'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage 7046-T4 en milieu NaCl 1mM avant et après un chargement en hydrogène de 72 heures. Des mesures similaires avaient été réalisées en milieu NaCl 0,6 M mais n'ont pas permis de mettre en évidence de différence entre les échantillons sains et ceux préalablement chargés en hydrogène. Il a donc été nécessaire de travailler dans un milieu moins concentré en ions chlorures afin d'exacerber les différences de comportement et cette figure suggère qu'effectivement, l'hydrogène induit une modification du comportement électrochimique de l'alliage. On mesure un potentiel de corrosion plus négatif, d'environ 40 mV, lorsque l'alliage est pré-chargé en hydrogène. Des différences similaires avaient également été mises en évidence par El-Amoush sur un alliage 7075-T6 et par C. Laignon sur un alliage 2024-T351 [4,118]. Dans le cas de l'alliage 7075, cette évolution du comportement électrochimique a été associée à une augmentation de la sensibilité à la corrosion

en présence d'hydrogène qui se manifeste par une sensibilité accrue à la corrosion par piqûres, avec notamment la présence de piqûres de diamètre plus important dans le cas des échantillons pré-hydrogénés. Dans le cas de l'alliage 7046-T4, aucune différence notable n'a pu être mise en évidence sur la morphologie des défauts de corrosion. Toutefois, cette modification du potentiel suggère une modification de la réactivité en surface et donc du travail de sortie des électrons, en présence d'hydrogène.

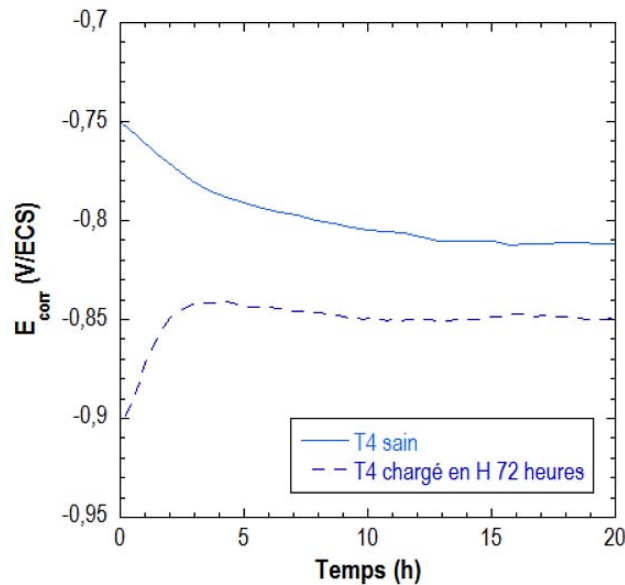


Figure III- 21 : Evolution au cours du temps du potentiel de corrosion mesuré en milieu NaCl 1 mM de l'alliage 7046-T4 sain et chargé en H pendant 72 heures en milieu H₂SO₄.

III.3.1.2.b. La technique du SKPFM : mesures et traitement des données

En première approche, une campagne d'essais a consisté à évaluer la profondeur de pénétration de l'hydrogène par des mesures réalisées au SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), classiquement utilisé pour répondre à la problématique hydrogène. Néanmoins, les quelques mesures réalisées (et présentées en Annexe B) n'ont pas permis de détecter de l'hydrogène plus profondément que dans la couche d'oxyde natif. Ce constat a été attribué au vide poussé (10^{-8} mbar) que requiert cette technique, et qui peut potentiellement induire une désorption de l'hydrogène. C'est donc sur le SKPFM, qui ne requiert ni élévation de la température ni un vide poussé, que notre choix s'est finalement porté.

Dans le chapitre III-2, la méthode de mesure de la profondeur de pénétration d'hydrogène au SKPFM a été détaillée : les mesures ont été réalisées depuis la surface chargée en hydrogène jusqu'à approximativement 400 μm de profondeur. La **Figure III- 22** montre l'évolution typique du potentiel de surface sur des échantillons non chargés en hydrogène : ce potentiel est globalement constant sur toute la zone analysée. On peut noter tout d'abord qu'il n'a pas été nécessaire de distinguer les différentes microstructures étudiées dans cette partie puisque des profils identiques ont été obtenus pour chacune d'entre elles. Ensuite, on constate que le potentiel

mesuré initialement présente une valeur non nulle (ici proche de 1,5 V en moyenne) qu'il est difficile d'interpréter puisque la valeur mesurée change d'une mesure à l'autre en raison de faibles différences de température et d'humidité relative dans l'atmosphère de la chambre d'essais. En conséquence, dans la suite de l'étude, toutes les mesures ont été normalisées en calculant un ΔV défini par :

$$\Delta V(x) = V(x) - V_{\infty}$$

ΔV est la différence entre le potentiel mesuré à une profondeur x et la moyenne arithmétique V_{∞} des valeurs de potentiel mesurées au cœur de l'échantillon sur une zone de 100 μm , qui correspond à la zone non affectée par l'hydrogène. De cette façon, on note donc que ΔV est nul en moyenne pour des échantillons sains, et ce, pour chacun des états métallurgiques considérés.

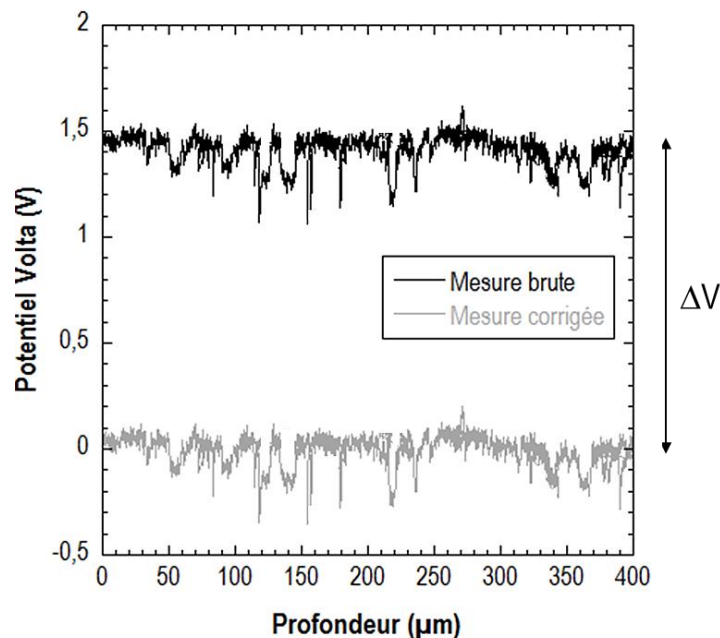


Figure III- 22 : **Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 sain sans distinction d'état métallurgique. Les mesures corrigées correspondent à la différence ΔV entre le potentiel mesuré à une profondeur x et la moyenne arithmétique V_{∞} des valeurs de potentiel mesurées dans la zone non affectée par l'hydrogène.**

D'autre part, on note également la présence de perturbations locales du potentiel. Pour bien comprendre leur origine, la **Figure III- 23** offre un comparatif de l'évolution de la topographie et du potentiel de surface sur une zone de 80 μm . L'analyse topographique met en évidence un dénivelé dû en partie au polissage de la surface et en partie au positionnement de l'échantillon qu'il est difficile de maintenir parallèle au support. Toutefois, il est intéressant de constater que la mesure de potentiel qui en découle n'est pas affectée par ce dénivelé. Le seul paramètre qui semble affecter significativement le potentiel de surface mesuré sur les échantillons sains est la présence de précipités intermétalliques grossiers, comme c'est le cas pour les potentiels 2 et 3. Ces observations peuvent s'expliquer par une modification locale du travail de sortie des électrons liée au fait que le matériau change localement de nature. On note d'ailleurs que, dans le cas du

précipité 2, le potentiel est plus faible qu'en moyenne tandis que dans le cas du précipité 3, il est plus élevé, ce qui peut s'expliquer par les différentes natures de précipités grossiers caractérisés dans l'alliage dans le chapitre II-2 et qui confirme que la nature du matériau sous-jacent a un effet sur le potentiel. D'ailleurs, dans le cas de la zone notée 1 sur la **Figure III- 23**, on observe la présence d'une hétérogénéité de surface sur la mesure topographique qui a été associée à la présence d'une rayure tandis que le potentiel de surface ne subit pas à cet endroit de modification notable. Cela confirme bien le lien entre la présence de particules intermétalliques grossières et les variations locales de potentiel.

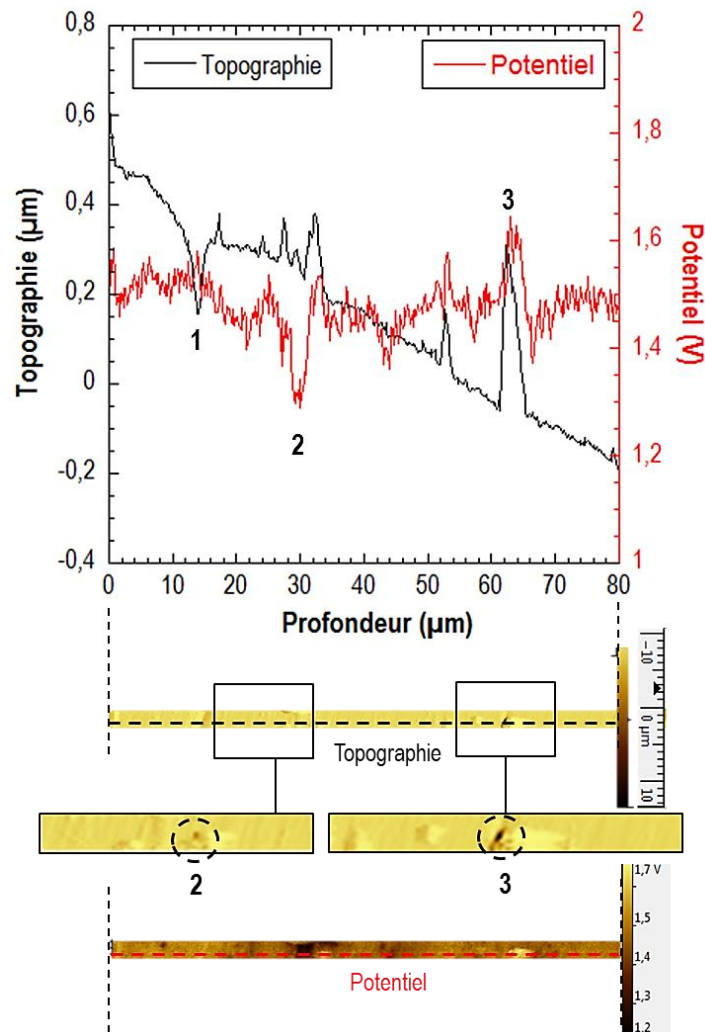


Figure III- 23 : Comparaison de l'évolution de la topographie et du potentiel de surface sur 80 µm de profondeur. Les lignes analysées sont représentées en pointillés sur les images situées sous le graphique. On note la bonne corrélation entre les perturbations notables de potentiel et la présence de particules intermétalliques grossières.

Dans le cas des échantillons chargés en hydrogène, une modification significative et globale du potentiel de surface est observée. La **Figure III- 24a**, qui concerne uniquement l'alliage 7046 à l'état T4 chargé en hydrogène pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 , met en évidence un gradient de potentiel qui décroît depuis la surface chargée jusqu'au cœur des échantillons. La comparaison de deux échantillons préparés séparément mais dans les mêmes conditions permet

de faire un point sur la répétabilité à la fois des mesures au SKPFM et de la méthode de chargement en hydrogène. On constate effectivement que pour les deux échantillons présentés, la profondeur sur laquelle le potentiel est modifié est comprise entre 270 et 285 μm . Les essais sont donc répétables et on commet donc une erreur suffisamment faible sur la détermination de la profondeur affectée par l'hydrogène pour que les mesures soient acceptables.

Les observations précédentes mettent clairement en évidence l'effet de l'hydrogène sur le potentiel de surface des échantillons et, par conséquent, les potentialités du SKPFM pour détecter, l'hydrogène et analyser les processus de diffusion de cet élément dans la matière. Néanmoins, il est important de s'interroger sur la meilleure façon d'interpréter les résultats fournis par les mesures au SKPFM. En effet, classiquement, la diffusion de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium est décrite par la solution de la seconde loi de Fick donnée par :

$$\frac{c(x) - c_s}{c_0 - c_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}}\right)$$

Avec $c(x)$ la concentration en hydrogène à une distance x de la surface chargée de l'échantillon, c_s , la concentration en surface, fixée à 1 et c_0 , la concentration au cœur de l'échantillon, infiniment plus faible que dans le milieu de chargement et donc fixée à 0. On note également D_{app} le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène et t la durée du chargement cathodique. On insistera ici sur le fait qu'il s'agit d'un coefficient de diffusion « apparent » puisqu'un certain nombre d'hypothèses sont requises pour appliquer cette loi, à savoir :

- La concentration en hydrogène sur la surface de chargement doit être constante.
- On suppose qu'il n'y a pas de piégeage de l'hydrogène.
- D_{app} est supposé constant.
- Les conditions de chargement sont supposées homogènes.

Ces hypothèses permettent alors de réécrire l'équation précédente comme suit :

$$c(x) = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}}\right) = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}}\right)$$

En première approche, l'évolution du potentiel de surface a donc été modélisée par une loi de la forme :

$$V(x) = m_1 * \text{erf}\left(\frac{x}{m_2}\right)$$

Avec m_1 un facteur de proportionnalité faisant le lien entre la concentration $c(x)$ et le potentiel $V(x)$ et $m_2 = 2\sqrt{D_{\text{app}}t}$. La **Figure III- 24b** montre la cohérence entre le modèle proposé et les nuages de points expérimentaux obtenus par les mesures au SKPFM. Par cette méthode, on obtient une valeur pour le paramètre m_2 qui permet ensuite de remonter au coefficient de

diffusion apparent de l'hydrogène. Le **Tableau III- 3** résume les valeurs de m_2 et D_{app} calculées pour les deux échantillons de 7046-T4 chargés pendant 72 heures : on peut observer que les coefficients de diffusion obtenus sont du même ordre de grandeur. Néanmoins, l'écart mesuré ne rend pas compte de la similitude des profondeurs mesurées au SKPFM. En effet, le modèle proposé est dépendant non seulement de la profondeur de pénétration de l'hydrogène mais également du potentiel de départ, mesuré au niveau de la surface chargée en H. Or, comme cela a été discuté précédemment, la valeur du potentiel mesurée, bien qu'elle soit grandement dépendante de la présence d'hydrogène, est également affectée par des paramètres environnementaux. Par conséquent, il a été décidé de ne pas directement appliquer la solution de la seconde loi de Fick aux points expérimentaux, mais de se servir uniquement de la profondeur de pénétration de l'hydrogène pour déterminer le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène.

	Echantillon 1	Echantillon 2
m_2	$244,9 \pm 2,8$	$268,9 \pm 3,5$
D_{app} (m ² /s)	$5,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-14}$	$7,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-14}$

Tableau III- 3 : Comparaison des facteurs m_2 et des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène mesurés pour 2 échantillons différents de 7046-T4 chargés pour la même durée en milieu H₂SO₄.

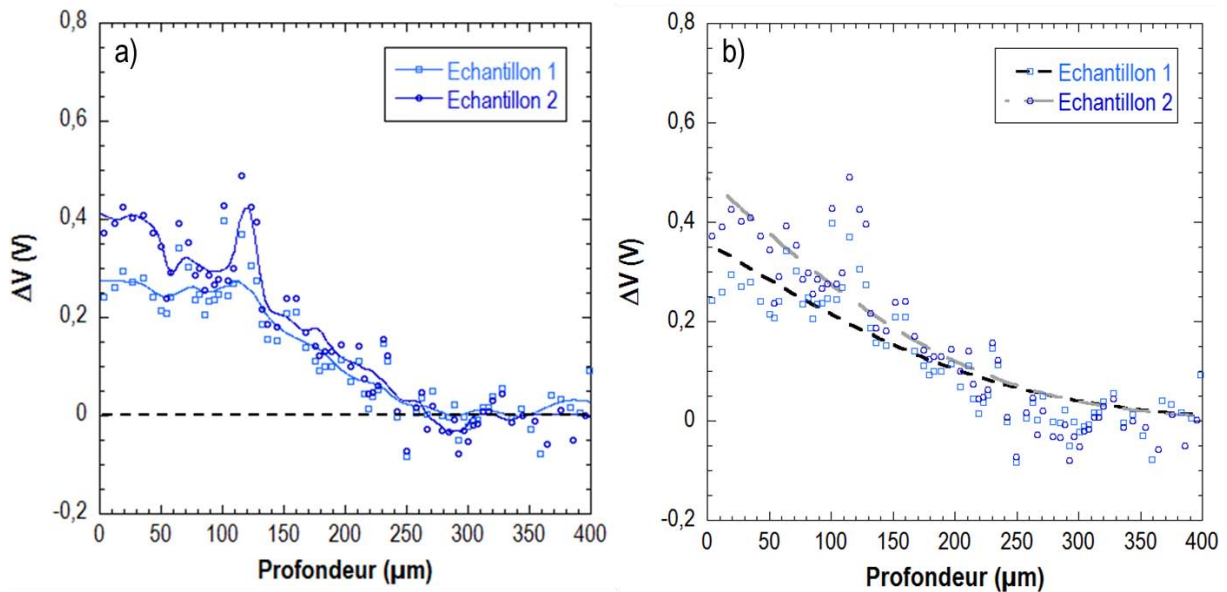


Figure III- 24 : a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H pendant 72 heures en milieu H₂SO₄. Des mesures réalisées sur deux échantillons ont été comparées, la ligne en trait plein représente la moyenne mobile pondérée des points obtenus au SKPFM. La figure b) montre la bonne corrélation entre la seconde loi de Fick et les nuages de points expérimentaux.

Une autre procédure systématique a donc été mise en place et préférée pour évaluer le coefficient de diffusion de l'hydrogène à partir des mesures réalisées au SKPFM. Tout d'abord, il a fallu évaluer la profondeur de pénétration de l'hydrogène. On a pu constater que, pour les échantillons sains, le potentiel est en moyenne nul une fois normalisé, c'est-à-dire une fois que l'on considère le paramètre ΔV . Toutefois, le paramètre ΔV varie d'une amplitude évaluée à 25 mV en moyenne autour de 0. Par conséquent, il a été estimé que, dans les échantillons chargés, la

profondeur de pénétration de l'hydrogène est la valeur x pour laquelle le paramètre ΔV devient en moyenne inférieur ou égal à 25 mV.

Une fois les profondeurs de pénétration de l'hydrogène mesurées, le coefficient de diffusion apparent a ensuite été estimé par comparaison avec des profils de diffusion théoriques obtenus à partir de la seconde loi de Fick. La **Figure III- 25** présente le profil tracé pour 72 heures de chargement avec un coefficient de diffusion apparent de $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour comparer avec le profil expérimental, on a considéré que la profondeur de pénétration maximale d'hydrogène était atteinte lorsque la concentration atteignait 1 % de celle en surface sur le profil théorique.

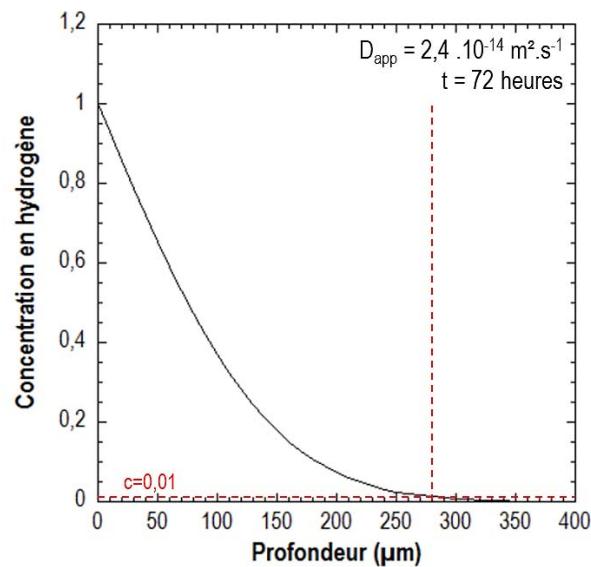


Figure III- 25 : Profil de diffusion théorique de l'hydrogène pour une durée de chargement de 72 heures et un coefficient de diffusion apparent de $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Compte-tenu des hypothèses qui sont faites pour l'analyse des résultats, il est probable que les coefficients de diffusion soient sous- ou surestimés par rapport à la réalité. Toutefois, cette façon de procéder dans le cadre de l'étude reste pertinente, dans la mesure où l'objectif est de procéder par comparaison des différentes microstructures les unes par rapport aux autres. On notera toutefois que les coefficients de diffusion ainsi estimés sont relativement en bonne adéquation avec les valeurs de la littérature. En outre, l'équation de diffusion proposée par Scully [109] suggère qu'un aluminium pur devrait avoir un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les coefficients moins élevés de plusieurs ordres de grandeurs qui ont été mesurés sur l'alliage 7046 sont cohérents avec le fait que ce dernier présente une microstructure plus complexe qu'un aluminium de haute pureté.

III.3.1.2.c. La technique du SKPFM : robustesse de la méthode

Pour finir, la robustesse de la méthode employée a été évaluée en comparant deux durées de chargement différentes sur les deux états métallurgiques dont il a été question dans la partie II. Les **Figure III- 26a** et **26b** montrent les mesures réalisées au SKPFM sur l'alliage 7046-T4 après

24 et 72 heures de chargement cathodique et sur l'alliage 7046-T7-20 après 72 et 260 heures de chargement. Dans les deux cas, ces figures mettent en évidence une augmentation logique de la profondeur de pénétration de l'hydrogène avec l'augmentation de la durée de chargement en hydrogène. L'ensemble des profondeurs mesurées est résumé dans le **Tableau III- 4**. A partir de ces valeurs, et suivant le protocole établi précédemment, les coefficients de diffusion de l'hydrogène relatifs à chacune de ces mesures ont été estimés, comme détaillé sur les **Figure III- 26c** et **26d**. On constate tout d'abord que la diffusion de l'hydrogène est ralentie dans l'état T7-20, ce dont il sera question dans les paragraphes suivants. Ici, il est surtout intéressant de constater que pour les deux états métallurgiques, les coefficients de diffusion sont sensiblement les mêmes pour les deux durées de chargement testées. On note toutefois une légère diminution du coefficient de diffusion sur les durées de chargement les plus longues qui est cohérente avec une augmentation de la concentration en hydrogène sous la surface chargée.

Ces résultats permettent de confirmer la répétabilité de la méthode de chargement par voie cathodique en milieu H_2SO_4 et la pertinence de l'utilisation du SKPFM pour détecter l'hydrogène. Cette technique sera donc utilisée dans la suite du manuscrit et, pour chaque condition expérimentale, seule une courbe représentative de chaque mesure sera présentée.

Etat métallurgique	Durée de chargement (h)	Profondeur de pénétration (μm)
T4	24	145 ± 10
	72	275 ± 15
T7-20	72	150 ± 15
	260	220 ± 10

Tableau III- 4 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration de l'hydrogène mesurées expérimentalement à partir des profils obtenus au SKPFM.

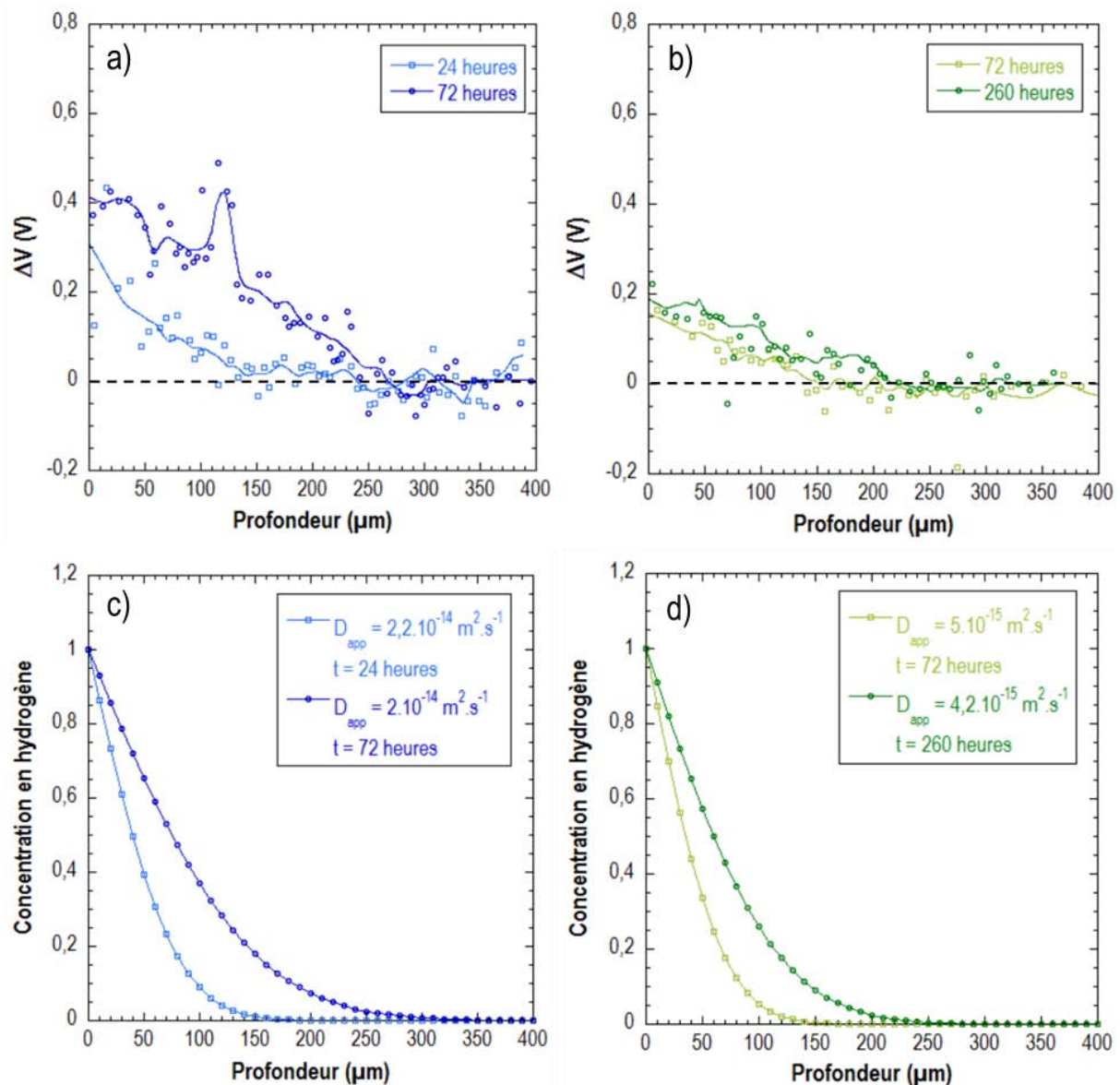


Figure III-26 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H en milieu H_2SO_4 : a) 7046-T4 chargé pendant 24 heures et 72 heures et b) 7046-T7-20 chargé pendant 72 heures et 260 heures. Les figures c) et d) présentent les profils théoriques de diffusion de l'hydrogène qui s'adaptent le mieux aux profondeurs de pénétration mesurées expérimentalement pour les états T4 et T7-20 respectivement.

III.3.2. Interactions Hydrogène – précipités fins

L'état de l'art que constitue la première partie de ce manuscrit a permis de mettre en évidence l'influence de l'état microstructural sur le comportement en CSC des alliages d'aluminium Al-Zn-Mg. On a pu notamment observer une amélioration du comportement en CSC pour les états revenus et plusieurs études suggèrent un rôle des particules de seconde phase sur le piégeage de l'hydrogène. Dans les paragraphes qui suivent, il s'agit d'évaluer l'impact de la précipitation fine sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène et également les conséquences sur les propriétés mécaniques.

III.3.2.1. Influence de l'état de précipitation sur la diffusion de l'hydrogène

Comme expliqué dans le chapitre III-2, quatre états microstructuraux différents de l'alliage 7046 ont été étudiés. Chacun d'entre eux a été chargé en hydrogène en milieu H_2SO_4 à pH 2 dans les mêmes conditions d'agitation et d'aération pour une durée de 72 heures. La *Figure III- 27a* offre un comparatif des profils obtenus au SKPFM sur les échantillons ainsi préparés. Comme cela a été expliqué précédemment, on constate que les échantillons présentent tous un gradient de ΔV sous la surface chargée en hydrogène et que ce dernier diminue lorsque la durée de revenu augmente. A l'aide de la seconde loi de Fick, le coefficient de diffusion apparent a été estimé pour chacun des états métallurgiques comme le montre la *Figure III- 27b*.

On note tout d'abord que ces coefficients, de l'ordre de 10^{-15} à $10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ sont plus faibles que ceux mesurés dans la littérature, généralement plus proches de 10^{-13} à $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [109,114]. Cela peut s'expliquer d'une part, par le fait que de nombreux travaux portent sur des alliages modèles d'aluminium quasiment pur et d'autre part, par les différences de méthodes de chargement et de détection de l'hydrogène utilisées. Dans le cas de l'alliage 7046, sa microstructure complexe avec notamment des atomes en solution solide et plusieurs échelles de précipités peut affecter la vitesse de diffusion de l'hydrogène. Toutefois, les ordres de grandeur sont relativement proches.

Ensuite, on observe une évolution en deux étapes du coefficient de diffusion de l'hydrogène avec l'augmentation de la durée de revenu (*Figure III- 27b*) :

- 1/ Une diminution de l'état T4 à l'état T7-5 puis de l'état T7-5 à l'état T7-20
- 2/ Une stabilisation entre l'état T7-20 et l'état T7-48.

Rappelons d'abord que, pour appliquer la seconde loi de Fick, l'une des hypothèses consiste à considérer qu'il n'y a pas de piégeage lors de la diffusion. L'évolution du coefficient de diffusion avec la durée de revenu suggère que l'hydrogène se piège en fait au niveau des particules fines formées pendant le revenu, et qui agissent comme une « barrière » à la diffusion de l'hydrogène. On peut notamment rappeler que Kamoutsi *et al.* [132] ont suggéré le piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants en comparant des mesures de thermodésorption dans un alliage 2024 avant et après maturation. L'absence de changement significatif dans les valeurs de coefficient de diffusion mesurées pour 20 heures et 48 heures de revenu permet même d'aller plus loin et de supposer que c'est plus particulièrement l'écart à la cohérence des précipités qui est un paramètre de premier ordre dans le piégeage de l'hydrogène. En effet, entre les états T7-20 et T7-48, bien que la littérature [35] et les observations du chapitre III-2 ne permettent pas de le confirmer, la coalescence des précipités durcissants doit s'accompagner d'une diminution de leur nombre. On aurait donc pu s'attendre à un piégeage moins important de l'hydrogène dans le

cas du T7-48, en relation avec une diminution du nombre de sites de piégeage. Néanmoins, ce n'est pas le cas. Concernant l'écart à la cohérence des précipités – matrice, ce dernier induit une distorsion élastique du réseau qui augmente localement la solubilité de l'hydrogène [142], les interfaces précipités / matrice pouvant ainsi servir de sites de piégeage de l'hydrogène. Dans le cas des particules les plus grosses, on peut observer une accumulation d'interfaces de dislocations qui constituent également des sites de piégeage potentiels de l'hydrogène [182]. On notera toutefois que cette dernière hypothèse est improbable dans le cas des alliages Al-Zn-Mg compte-tenu de la taille des précipités η' et η . Quoi qu'il en soit, la stabilisation de la valeur du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène entre les états T7-20 et T7-48 pourrait donc résulter d'une compétition entre les effets de la densité de précipités et l'influence de la distorsion élastique du réseau sur le piégeage de l'hydrogène.

Les différences de profondeur de pénétration d'hydrogène mesurées pour les différents états métallurgiques de l'alliage 7046 peuvent également expliquer les quantités globales d'hydrogène mesurées précédemment (*Figure III- 20*). Effectivement, du fait de l'effet barrière des précipités, une plus grande quantité d'hydrogène est localisée sous la surface chargée cathodiquement en début de chargement pour les états revenus. Ainsi, pour des temps courts, dans les états T7-5, T7-20 et T7-48, le gradient de concentration en hydrogène entre la surface chargée et la matière située sous cette surface est plus faible ce qui participe à ralentir la diffusion de l'hydrogène par rapport à l'état T4 dans lequel, au départ, une même quantité d'hydrogène serait introduite mais diffuserait jusqu'à une profondeur plus importante. Cela expliquerait pourquoi, pour des temps plus longs, la pénétration d'hydrogène serait favorisée à l'état T4 par rapport aux états revenus, en adéquation avec le fait qu'expérimentalement, on dose moins d'hydrogène dans les états revenus que dans l'état T4.

Enfin, on peut noter sur la *Figure III- 27a* que la valeur maximale de ΔV , ΔV_{\max} , mesurée à la surface des échantillons varie entre 200 et 400 mV selon l'état métallurgique. La diminution globale de ΔV_{\max} entre les états T4 et T7-5 et entre les états T7-5 et T7-20 est cohérente avec la diminution globale de la quantité d'hydrogène dans le métal lorsque la durée de revenu augmente (*Figure III- 20*). Toutefois, on observe que l'évolution de la valeur de ΔV_{\max} pour les échantillons d'alliage 7046-T7-48 ne suit pas cette même logique, ce qui montre qu'il est difficile d'interpréter la valeur de ΔV_{\max} . Outre l'influence des conditions environnementales discutée précédemment, le potentiel de surface qui est mesuré est relié au travail de sortie des électrons qui dépend également des contraintes internes, des distorsions locales...L'hydrogène est détecté précisément car il génère des distorsions du réseau là où il se piège. Or, comme cela a été discuté précédemment, les distorsions élastiques au voisinage des précipités sont très liées à la nature de ces précipités en relation avec la durée du revenu et il semble donc extrêmement difficile d'établir

une relation unique entre concentration en hydrogène et modification du travail de sortie des électrons applicable à la fois à un alliage qui contient des précipités durcissants et à un alliage qui en est exempt. Bien au contraire, ces résultats suggèrent qu'il n'existe pas de relation triviale entre la valeur de ΔV et la quantité d'hydrogène présente dans le métal.

Etat métallurgique	Profondeur de pénétration (μm)
T4	275 ± 15
T7-5	220 ± 10
T7-20	150 ± 15
T7-48	145 ± 10

Tableau III- 5 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration d'hydrogène après 72 heures de chargement en milieu H_2SO_4 mesurées à partir des profils expérimentaux obtenus au SKPFM sur les différents métallurgiques de l'alliage 7046.

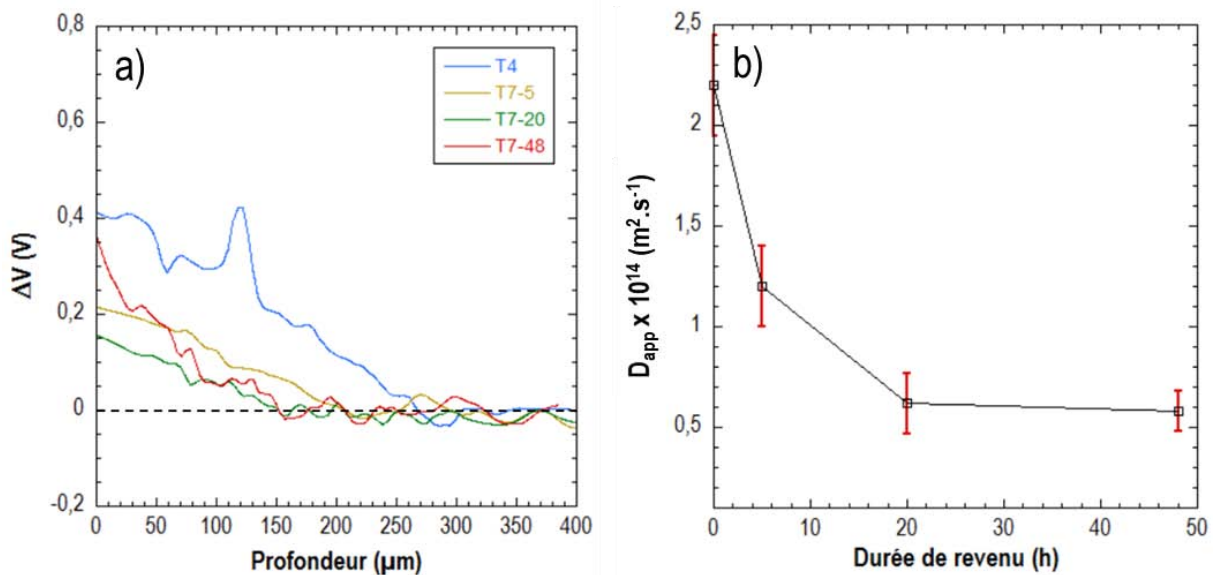


Figure III- 27 : (a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 en fonction de son état métallurgique et (b) Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 7046 en fonction de son état métallurgique.

III.3.2.2. Influence de l'hydrogène sur l'abatement des propriétés mécaniques

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent suggèrent que les précipités η' et η piègent l'hydrogène. Il s'agit maintenant de comparer l'influence du piégeage de l'hydrogène au niveau des différents sites sur l'abatement des propriétés mécaniques discuté dans le chapitre II-3. La **Figure III- 28** montre les faciès de rupture d'éprouvettes rompues en traction à 10^{-3} s^{-1} après 72 heures de chargement en hydrogène en milieu H_2SO_4 . Les observations sont focalisées sur les zones chargées en hydrogène. En premier lieu, on constate sur la **Figure III- 28a**, que l'alliage 7046 à l'état T4 présente des modes de rupture fragile sous la surface chargée en hydrogène, exactement identiques à ceux caractérisés après les essais de CSC du chapitre II-3. On note d'abord une zone de rupture intergranulaire-fragile sous la surface puis, une zone de quasi-clivage. Ces observations sont donc cohérentes avec les observations précédentes et laissent supposer que c'est bien l'hydrogène seul qui conduit à la perte de propriétés mécaniques lors des essais de CSC réalisés sur l'alliage 7046 à l'état T4. Dans le cas de l'alliage 7046 aux états T7-5, T7-20 et T7-48,

les **Figure III- 28b, 28c et 28d** qui leur correspondent respectivement, montrent qu'aucune zone de rupture intergranulaire-fragile n'a pu être observée : la rupture fragile est uniquement transgranulaire.

Ces observations sont cohérentes avec l'effet barrière des précipités durcissants mis en évidence précédemment. En effet, dans le cas où des précipités η' et η se forment dans les grains, l'hydrogène interstitiel présente une forte probabilité d'être piégé à l'interface entre ces précipités et la matrice. Par conséquent, la probabilité que l'hydrogène atteigne et sature les joints de grains est plus faible dans le cas des états revenus. Or, comme cela a été discuté dans le chapitre II-3, le mode de rupture intergranulaire fragile a été attribué à une diminution des contraintes de cohésion intergranulaire induite par une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé dans les joints de grains [183,184]. De même, on note que la zone de rupture transgranulaire est plus étendue sur l'alliage 7046-T7-5 (**Figure III- 28b**) par rapport aux états T7-20 et T7-48 (**Figure III- 28c et 28d**, respectivement) ce qui est également cohérent avec le fait que, pour l'alliage revenu pendant 5 heures, les particules η' majoritaires sont principalement cohérentes ou semi-cohérentes avec la matrice contrairement aux précipités η majoritaires pour les états revenus plus longtemps. Les précipités η' à l'état T7-5 sont également plus petits que les précipités η observés pour les états T7-20 et T7-48. On peut donc supposer que la distorsion du réseau induite par les particules η' constitue une aire de piégeage moins énergétique que celle induite par les précipités η . Ce sont donc des pièges moins efficaces ce qui explique la plus forte diffusion de l'hydrogène dans la matière.

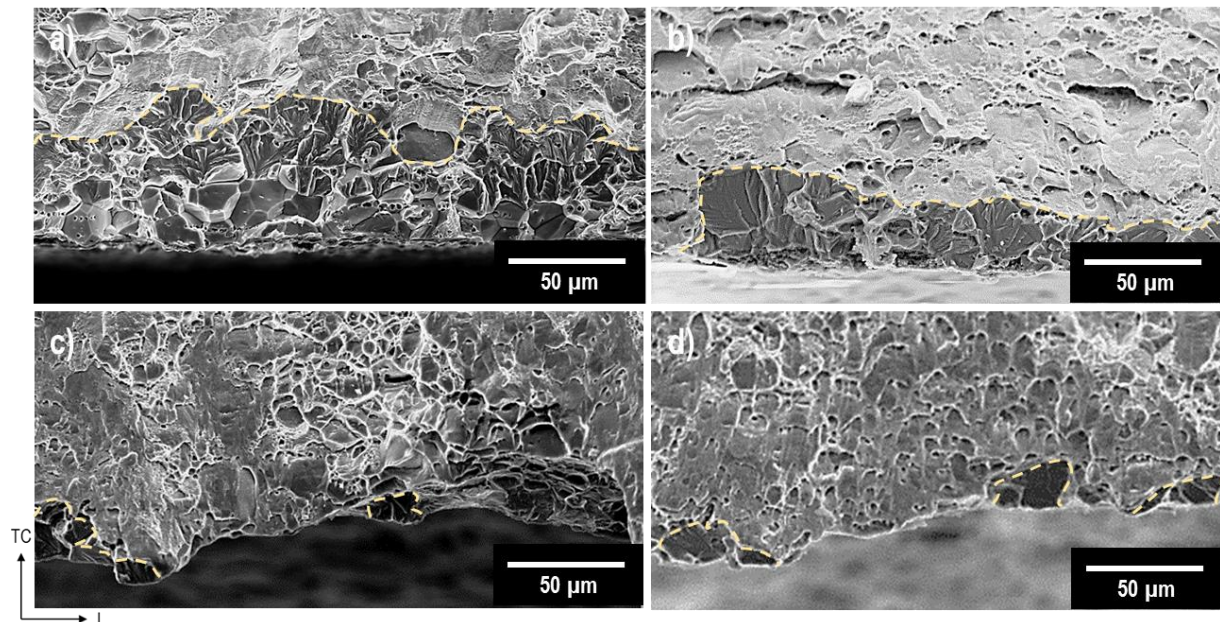


Figure III- 28 : Micrographies MEB des zones chargées en hydrogène **des faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T4 (a), T7-5 (b), T7-20 (c) et T7-48 (d)**. Les échantillons ont été chargés pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 . Les essais de traction ont été réalisés immédiatement après chargement.

Toutefois, les profils tracés au SKPFM (*Figure III- 27a*) suggèrent que l'hydrogène pénètre jusqu'à des profondeurs d'au minimum 140 μm pour 72 heures de chargement et pour les différentes microstructures étudiées. Or, les épaisseurs des zones fragiles mesurées sur les faciès de rupture sont au maximum de 80 μm sur l'alliage à l'état T4. Il semble donc nécessaire de prendre également en compte la quantité d'hydrogène piégé, la saturation des sites de piégeage et également leur nature pour expliquer les résultats.

Pour répondre, au moins en partie, à ces questions, des mesures complémentaires ont été réalisées au SKPFM sur des échantillons qui ont désorbé à l'air du laboratoire jusqu'à 1 mois après avoir été chargés en hydrogène pendant 72 heures. Ces mesures ont uniquement été réalisées sur des échantillons aux états T4 et T7-20 pour comparaison. Pour l'état T4, la *Figure III- 29a* met en évidence une diminution significative de la profondeur de pénétration de l'hydrogène qui passe de $275 \pm 15 \mu\text{m}$ initialement à $65 \pm 10 \mu\text{m}$ après désorption et qui reste ensuite stable même lorsque la durée de désorption est prolongée comme on le verra par la suite. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une grande partie de l'hydrogène que l'on détecte immédiatement après le chargement cathodique est principalement de l'hydrogène diffusible : lors d'un maintien à température ambiante, cet hydrogène continue de diffuser dans le matériau et désorbe en partie. On note en effet que la dispersion des points expérimentaux sur le profil SKPFM, qui est de 25 mV en moyenne autour de 0 au cœur de l'échantillon, est de 80 mV en moyenne après désorption. Cela laisse penser que l'hydrogène s'est déplacé dans l'alliage, désorbant pour une partie et se localisant pour le reste au niveau des sites de piégeage disponibles comme les joints de grains : sa distribution dans la matière est donc modifiée,

Au contraire, la *Figure III- 29b* montre qu'à l'état T7-20, de l'hydrogène a été détecté jusqu'à une profondeur de $140 \pm 10 \mu\text{m}$ après désorption soit, approximativement la même qu'immédiatement après le chargement qui, on le rappelle, était de $150 \pm 15 \mu\text{m}$. Ce constat suggère que la majorité de l'hydrogène qui avait été détecté dans l'état T7-20 était piégée et que peu de désorption a pu avoir lieu, ce qui peut aussi s'expliquer par le grand nombre de sites de piégeage présents qui limitent le déplacement interstitiel de l'hydrogène. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les hypothèses faites précédemment et confirme le rôle des précipités fins η' et $\eta\text{-MgZn}_2$ comme sites de piégeage fort de l'hydrogène [132].

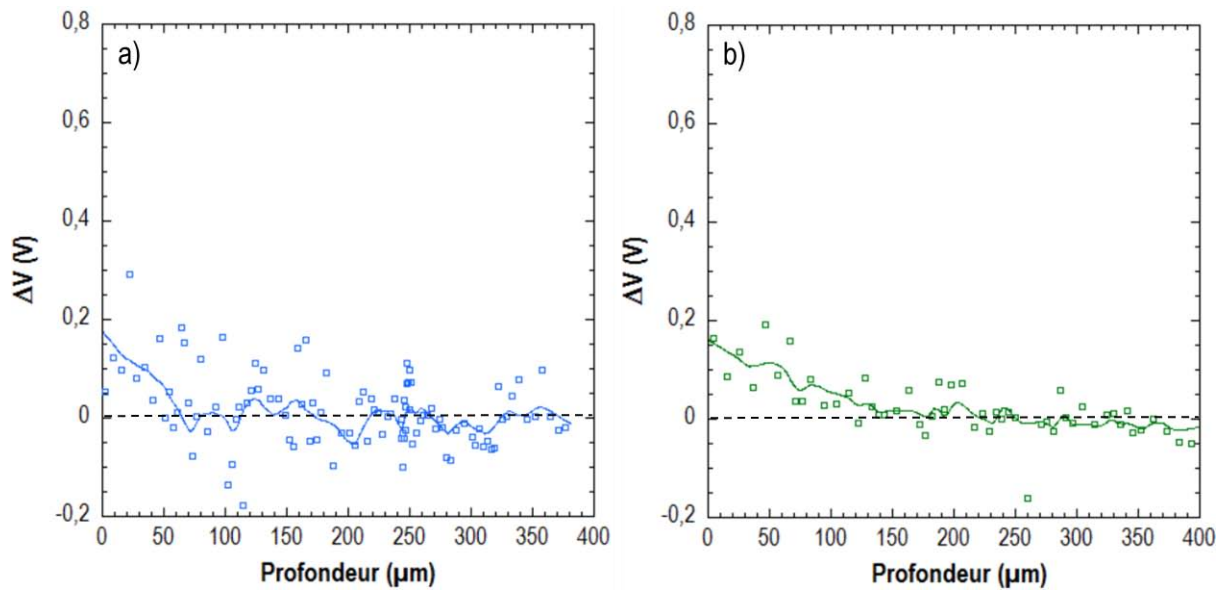


Figure III-29 : Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 et ayant désorbé 1 mois à l'air ambiant.

Un retour sur les faciès de rupture des *Figure III- 28a* et *28c* soulève toutefois la question de l'effet du piégeage de l'hydrogène sur les différents sites en question sur les propriétés mécaniques de l'alliage. En effet, bien que la profondeur de pénétration d'hydrogène piégé dans l'alliage T7-20 soit plus grande que dans l'état T4 après désorption, les conséquences de ce piégeage sur l'endommagement sont beaucoup moins importantes pour le premier. Sur la *Figure III- 28a*, on a pu mesurer pour l'alliage 7046-T4 une zone de rupture fragile homogène qui s'étend entre 60 et 70 μm de profondeur sur les échantillons rompus en traction immédiatement après le chargement cathodique, ce qui correspond à la profondeur rémanente de pénétration de l'hydrogène mesurée au SKPFM après désorption. Ces résultats montrent clairement que seul l'hydrogène piégé a une influence sur la perte de propriétés mécaniques de l'alliage à l'état T4, ou du moins qu'il en est la principale cause. Dans le cas de l'état T4, le principal site de piégeage fort correspond aux joints de grains, ce qui explique la rupture intergranulaire. Ainsi, l'hydrogène piégé aux joints de grains dans l'alliage 7046 a un effet très négatif sur les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau. Néanmoins, tout l'hydrogène piégé n'a pas un effet conséquent sur l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 puisque, lorsque cet élément est piégé au niveau des précipités durcissants, les conséquences sur les faciès de rupture sont à peine visibles. On observe, pour les échantillons revenus, des zones de rupture transgranulaire (*Figure III- 28c*) mais sur des épaisseurs faibles, et dans tous les cas bien plus faibles que l'épaisseur totale de la zone sur laquelle l'hydrogène est piégé aux interfaces matrice / précipités durcissants. Ainsi, l'hydrogène piégé au niveau des précipités durcissants semble moins néfaste pour la durabilité de l'alliage que celui piégé aux joints de grains. Pour expliquer les rares zones de rupture transgranulaire observées dans le cas de l'état T7-20, il faut considérer que l'hydrogène qui est piégé dans le champ de contrainte élastique autour des précipités durcissants aurait seulement

un effet sur les interactions entre dislocations et conduirait à une fragilisation locale, dans les zones où il est présent en grande quantité. D'autres mécanismes sont alors en jeu. On peut imaginer un mécanisme comme celui proposé par Yamada *et al.* [185] qui explique la perte de ductilité dans un alliage d'aluminium 7075 sollicité en fatigue par la localisation de l'hydrogène autour des précipités intermétalliques grossiers. La principale conséquence est la localisation accrue de la déformation plastique autour de ces derniers qui mène à une rupture précoce. Ici, à une plus petite échelle, l'hydrogène piégé autour des précipités durcissants pourrait avoir le même effet. Etant entendu que le glissement dévié des dislocations est inhibé par la présence d'hydrogène [136,138], la déformation plastique se trouverait localisée dans certains plans préférentiels ce qui expliquerait la rupture transgranulaire fragile.

Finalement, en complément et dans un souci de répétabilité, des essais similaires ont été réalisés sur l'alliage 7046-T4 chargé cathodiquement pendant 24 heures et maintenu à l'air pendant des durées variables afin de valider les observations précédentes. On constate sur la **Figure III- 30** que la profondeur affectée par l'hydrogène diminue lorsque la durée de désorption augmente et qu'elle se stabilise à $40 \pm 10 \mu\text{m}$ après 1 mois de désorption. Comme précédemment, on peut en conclure qu'un chargement de 24 heures induit un piégeage de l'hydrogène aux joints de grains sur une profondeur de $40 \mu\text{m}$ environ, le surplus d'hydrogène détecté immédiatement après chargement correspondant à de l'hydrogène interstitiel. La **Figure III- 31** montre que, sur les faciès de rupture obtenus pour une éprouvette soumise à un essai de traction immédiatement après chargement, la profondeur moyenne des zones de rupture fragile est de $45 \mu\text{m}$. On vérifie donc ici les conclusions proposées suite à l'étude réalisée sur l'alliage chargé en hydrogène pour une durée de 72 heures.

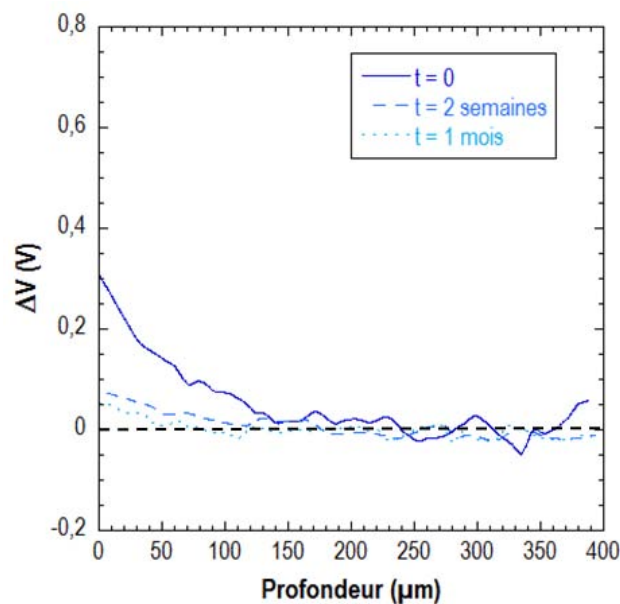


Figure III- 30 : Evolution des profils SKPFM obtenus après différentes durées de désorption sur l'alliage 7046-T4 chargé cathodiquement pendant 24 heures.

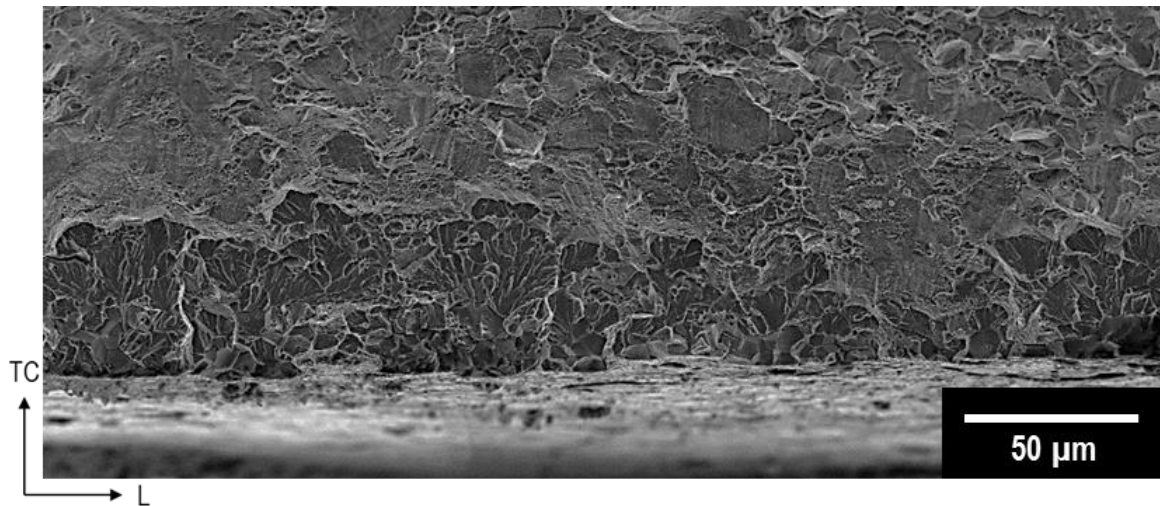


Figure III- 31 : Micrographie MEB du faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 chargé en hydrogène pendant 24 heures et rompu en traction à 10^{-3} s^{-1} immédiatement après chargement.

III.3.2.3. Conclusions intermédiaires

Les travaux menés dans cette première étude ont permis en premier lieu de montrer la pertinence des mesures réalisées au SKPFM pour évaluer la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium. Toutefois, le lien entre la présence d'hydrogène et l'évolution du potentiel de surface reste à éclaircir, et on peut également noter que cette méthode seule ne permet pas de distinguer l'hydrogène piégé de l'hydrogène diffusible. Pour cela, il est nécessaire de comparer des microstructures bien choisies afin de mettre en évidence le rôle des différents sites microstructuraux sur le piégeage de l'hydrogène et de coupler les mesures avec des essais de désorption.

Ensuite, on a également pu mettre en évidence le piégeage de l'hydrogène par les précipités durcissants, même s'il est entendu qu'un traitement de revenu induit d'autres modifications métallurgiques que l'état de précipitation, comme par exemple des changements dans la teneur en éléments d'alliage en solution solide qui peuvent aussi affecter les coefficients de diffusion. En effet, une diminution du coefficient de diffusion a été mesurée entre l'état non revenu et les états revenus. Plus en détail, le fait que le coefficient de diffusion soit plus faible à l'état T7-20 qu'à l'état T7-5 et qu'il soit identique pour les états T7-20 et T7-48 suggère que l'un des paramètres de premier ordre qui gouverne le piégeage de l'hydrogène au niveau de ces particules est la distorsion élastique induite par l'écart à la cohérence des précipités[142].

Enfin, le couplage des profils expérimentaux obtenus au SKPFM avec l'analyse de l'endommagement de l'alliage dans les différents états métallurgiques étudiés a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de l'hydrogène piégé au niveau des joints de grains sur l'abatement des propriétés mécaniques. L'hydrogène diffusible quant à lui ne semble pas avoir d'effet significatif. De même, dans les alliages traités thermiquement, les précipités durcissants

qui piègent l'hydrogène agissent comme une barrière à la diffusion de ce dernier. En conséquence, les joints de grains sont « protégés » et la déformation est localisée dans les grains. L'hydrogène piégé influe sur la localisation de la déformation plastique et conduit à une rupture transgranulaire fragile sans toutefois générer d'endommagement aussi conséquent que dans l'état mis en solution et non revenu.

Les résultats obtenus sont en accord avec les hypothèses émises dans la partie précédente quant aux mécanismes de CSC qui sont en jeu dans l'alliage 7046. Plus particulièrement, le rôle prépondérant de l'hydrogène est confirmé par l'analyse des faciès de rupture après chargement par voie cathodique qui sont similaires à ceux observés sur l'alliage sollicité en CSC en milieu NaCl.

III.3.3. Interactions hydrogène – dislocations

Les résultats présentés dans le chapitre II-3 ainsi que de nombreux résultats de la littérature suggèrent que l'hydrogène interagit avec les dislocations [107,117,129,131,132,136,138] selon deux types d'actions réciproques :

- En premier lieu, de nombreuses études suggèrent que l'hydrogène abaisse les forces d'interaction entre dislocations elles-mêmes et entre les dislocations et les éventuels obstacles microstructuraux [133,134,186]. C'est notamment sur cet effet que repose une partie du mécanisme HELP.
- Ensuite, l'hydrogène est également susceptible de se piéger au niveau des dislocations qui constituent des sites de piégeage réversibles reconnus [109,132]. Ce piégeage peut notamment affecter le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans l'alliage, comme cela a notamment été discuté par Young et Scully [109], et donc également la sensibilité à la FPH de l'alliage. A contrario, il apparaît également que les réseaux de dislocations peuvent constituer des courts-circuits de diffusion, au même titre que les joints de grains [110].

Dans le cadre de cette étude, c'est au second type d'interactions que nous nous sommes intéressés en distinguant le transport de l'hydrogène, étudié à travers des essais de traction lente, et le piégeage mis en évidence par des essais menés sur des échantillons pré-déformés comme décrits dans le chapitre III-2. Cette façon de procéder est classiquement utilisée pour mettre en évidence le piégeage de l'hydrogène au niveau des dislocations [110,132,143].

III.3.3.1. Influence de la vitesse de déformation sur la pénétration de l'hydrogène

III.3.3.1.a. Comportement sans hydrogène

Dans cette première partie, l'objectif est de déterminer l'influence de la vitesse de déformation de l'alliage sur sa sensibilité à la FPH. Classiquement, de nombreuses études

approchent le comportement en CSC des alliages d'aluminium de la série 7000 par des essais de traction lente en milieu corrosif afin d'étudier le couplage entre l'application d'une contrainte mécanique et l'exposition au milieu corrosif [53,93,112]. Dans le chapitre II-3, il a été choisi d'appliquer une contrainte constante pendant l'exposition au milieu corrosif ; les essais sont arrêtés avant la rupture de l'éprouvette qui est ensuite soumise à un essai de traction à l'air. Les principaux résultats sont que l'application d'une contrainte uniaxiale constante ne modifie pas le comportement en corrosion de l'alliage 7046 et que l'abatement des propriétés mécaniques mesuré lors d'une sollicitation en CSC dans le milieu considéré dans ces conditions est principalement attribué à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène. Ici, l'objectif est d'appréhender la contribution des dislocations mobiles à l'endommagement en CSC de l'alliage 7046. Pour cela, des échantillons chargés en hydrogène par des expositions au milieu corrosif ont été rompus à l'air à des vitesses de déformation imposées de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} s⁻¹. Le comportement de l'alliage à l'état de référence a été comparé à celui de l'état revenu T7-20 afin également de pouvoir discuter des interactions couplées hydrogène-dislocations-précipités durcissants. C'est également pour cette raison qu'il a été décidé de travailler sur des échantillons fragilisés par l'hydrogène par exposition en milieu NaCl 0,6 M : lors des chargements artificiels, par voie cathodique, les quantités d'hydrogène introduites sont faibles dans l'état T7-20 et ne permettent pas de visualiser un endommagement suffisamment conséquent pour être analysé.

Cela étant précisé, avant toute chose, le comportement mécanique de l'alliage 7046 sain a été étudié pour les différentes vitesses de sollicitation testées dans ces travaux. La **Figure III- 32** offre une comparaison des courbes de traction de l'alliage aux états T4 et T7-20 tracées pour différentes vitesses de déformation. On constate pour les deux états que le comportement de l'alliage n'est influencé ni dans le domaine élastique ni en terme d'écrouissage lorsque la vitesse de traction diminue. Seul l'allongement à rupture est affecté, diminuant à mesure que la vitesse de déformation diminue, ce qui avait également été constaté par N. Ben Ali sur un alliage AA7108 [112] et attribué à un effet de vitesse.

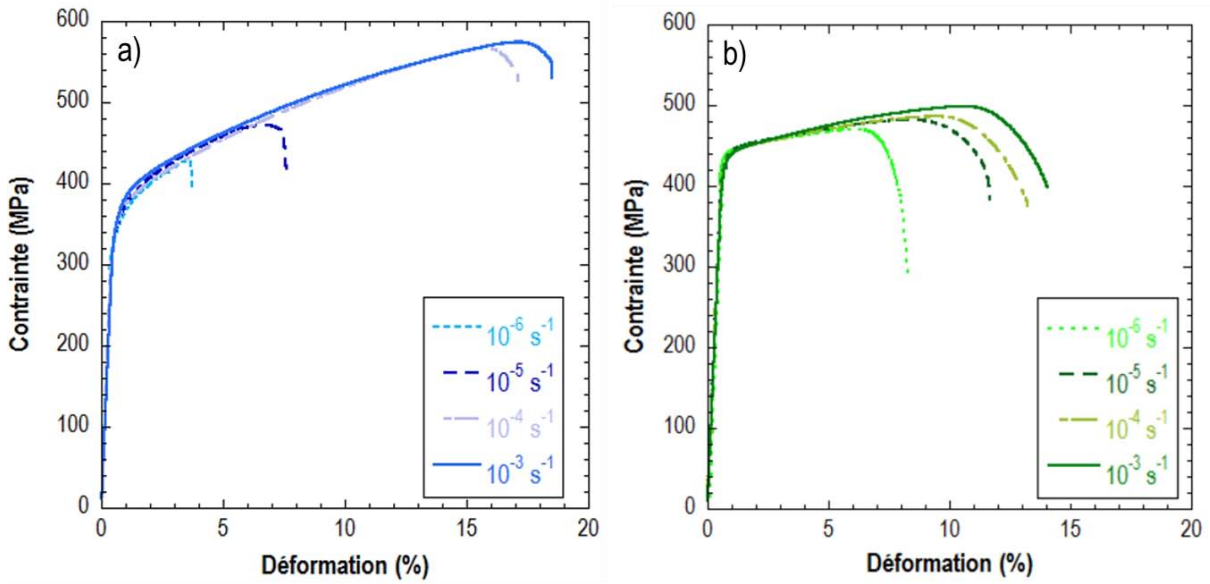


Figure III- 32 : Evolution des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la vitesse de déformation appliquée.

Pour comparer le comportement des deux états métallurgiques, un indice de sensibilité à la vitesse de déformation, I_{vd} , a été défini en comparant l'abattement d'allongement à rupture entre un échantillon sollicité à une vitesse de déformation de 10^{-x} s^{-1} , avec $x=3, 4, 5$ ou 6 , et un échantillon sollicité à 10^{-3} s^{-1} , selon la formule suivante :

$$I_{vd}(10^{-x}) = \frac{A\%_{\text{échantillon sain}}(10^{-x}) - A\%_{\text{échantillon sain}}(10^{-3})}{A\%_{\text{échantillon sain}}(10^{-3})}$$

La **Figure III- 33** montre que, pour les plus faibles vitesses de déformation testées, une baisse de 75 % de l'allongement à rupture peut être atteinte pour l'état T4 et de 30 % pour l'état T7-20. Il apparaît donc que l'état revenu est moins sensible à ces effets de vitesse.

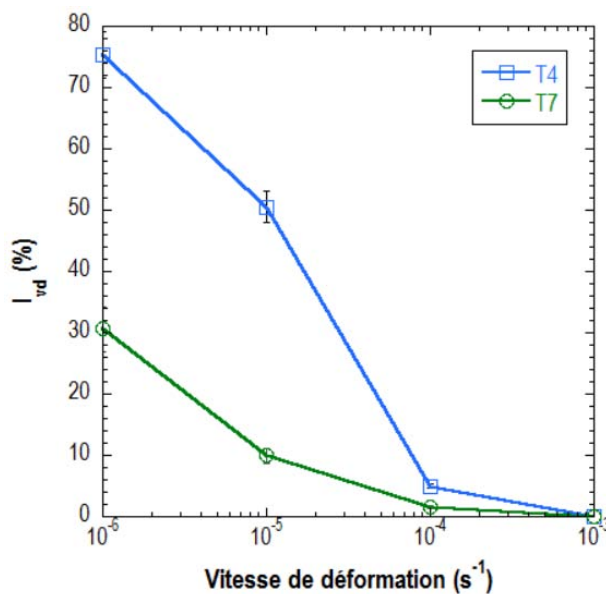
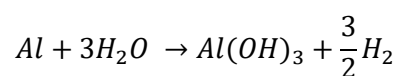


Figure III- 33 : Evolution de l'indice de sensibilité à la vitesse de déformation pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20.

Pour expliquer les différences mesurées entre les deux états, il est toutefois nécessaire de comprendre l'origine de cet abattement des propriétés mécaniques. Pour cela, les faciès de rupture correspondants ont été observés. La **Figure III- 34**, relative à l'état T7-20, met en évidence une modification des modes de rupture localisée sur les bords des éprouvettes pour une éprouvette déformée à faible vitesse de déformation par comparaison à ce qui est observé à 10^{-3} s^{-1} . Ainsi, la **Figure III- 34c** qui constitue un agrandissement d'une zone de rupture fragile sur l'alliage rompu à l'air à une vitesse de 10^{-6} s^{-1} présente une séquence identique à celle observée après les essais de CSC : on observe une zone de rupture intergranulaire-fragile sur le bord le plus extérieur, entourée par une zone de rupture transgranulaire-fragile qui fait la transition avec le mode de rupture transgranulaire-ductile qui caractérise l'alliage sain. Ces observations sont d'autant plus surprenantes que le mode de rupture intergranulaire n'avait, jusqu'alors, jamais été observé sur l'alliage à l'état T7-20. Une analyse des fissures à la surface des éprouvettes (**Figure III- 34d**) confirme ces observations : les zones de rupture présentent un caractère intergranulaire, contrairement à ce qui avait été mis en évidence dans le chapitre II-3. A l'état T4, un comportement similaire est observé, avec une profondeur de zone fragile cependant plus importante (**Figure III- 35a**), ce qui est cohérent avec l'abattement plus important de l'allongement à rupture mesuré. De même, des zones de rupture fragile intergranulaire (**Figure III- 35b**) et transgranulaire (**Figure III- 35c**) ont été observées.

De telles observations sont communes sur les alliages d'aluminium sollicités en fatigue [185] en lien avec l'humidité relative de l'air [21,86,108,187]. Par exemple, Bobby Kannan *et al.* ont étudié l'influence de l'humidité relative de l'air du laboratoire sur le comportement en traction lente d'un alliage d'aluminium 7010 [87]. Une première étude menée sur un alliage 7010 sur-revenu avait en effet montré une diminution de l'allongement à rupture lorsque la vitesse de sollicitation en traction diminuait [188]. Des essais à 10^{-5} et 10^{-6} s^{-1} ont donc été réalisés à l'air et dans de la glycérine, montrant une diminution de l'allongement à rupture dans le premier cas mais pas dans le second, ce qui permet de conclure que l'air ne peut pas être considéré comme un environnement inerte pour les alliages d'aluminium de la série 7000.

Comme cela a été discuté dans l'état de l'art, il apparaît que, sous certaines conditions d'exposition, l'hydrogène peut s'adsorber à la surface des alliages d'aluminium en environnement gazeux humide. Dans le cas présent, la principale réaction qui permet la création de dihydrogène gazeux à la surface de l'alliage est la formation de la couche passive à l'air :



L'humidité relative de l'air constitue donc un premier point expliquant la sensibilisation de l'alliage mais n'explique pas pourquoi cet endommagement ne se révèle qu'à faible vitesse de

déformation. D'autres auteurs ont suggéré que la diffusion de l'hydrogène jusqu'aux joints de grains et le long des joints de grains est accélérée par la présence de dislocations qui augmentent la sensibilité à la FPH et la sensibilisation des joints de grains [189].

Des travaux plus récents ont été menés sur l'influence de la sollicitation mécanique appliquée sur le transport de l'hydrogène dans un acier à hautes caractéristiques mécaniques. Des échantillons pré-entaillés ont été chargés en hydrogène par voie cathodique puis testés en traction à vitesse standard ($\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et à faible vitesse de déformation ($\sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). La sensibilité à l'hydrogène a alors été évaluée sur la base de l'augmentation de la quantité locale d'hydrogène diffusible. Il a été montré que l'alliage est plus sensible lorsque la vitesse de sollicitation diminue, ce qui a été attribué à de plus fortes interactions entre l'hydrogène et les dislocations, permises par la faible vitesse de ces dernières [190].

Lors de ce type d'exposition, l'hydrogène est d'abord absorbé dans les premiers sites interstitiels situés sous la surface exposée à l'air. En perturbant l'organisation du réseau, il peut alors assister la création de dislocations au voisinage des surfaces libres des échantillons, comme le suggère le mécanisme AIDE [129]. En revanche, sur des échantillons non hydrogénés, lors de la rupture ductile classique, les dislocations sont essentiellement émises depuis le volume du matériau. En outre, les travaux d'El-Amoush et *al.* [115] menés sur un alliage 7075-T6 ont montré que l'introduction d'hydrogène dans l'alliage conduisait à une augmentation de la dureté sous la surface et que la profondeur de la zone durcie augmentait avec l'augmentation de la durée de chargement. Des observations microstructurales réalisées au MET ont permis de conclure que ce durcissement était dû à une augmentation des densités de dislocations [191].

Ainsi, lors d'une déformation à l'air du matériau, il semble possible que l'hydrogène se lie plus facilement avec les dislocations nouvellement créées et qui ensuite se déplaceraient dans l'alliage du fait de la sollicitation mécanique continue, drainant l'hydrogène plus en profondeur. Ce dernier point ne peut être cependant assuré que si l'hydrogène peut suivre le déplacement des dislocations, ce qui suggère qu'une vitesse de sollicitation suffisamment faible doit être appliquée pour permettre le transport de l'hydrogène par les dislocations. Cela permettrait d'expliquer pourquoi aucun effet n'est visible pour des vitesses appliquées de 10^{-3} et 10^{-4} s^{-1} . Il ressort donc que le couplage entre l'exposition à une source d'hydrogène renouvelée en continu et la sollicitation mécanique permettrait le transport de l'hydrogène dans le matériau, expliquant l'endommagement observé lors d'un essai de traction à l'air.

Comment expliquer alors les différences observées entre l'état de référence et l'état T7-20 ? Lors du drainage de l'hydrogène, le déplacement des dislocations depuis la surface libre se trouve rapidement limité par les premiers joints de grains dans lesquels l'hydrogène peut se

piéger. Plus la quantité d'hydrogène piégée dans un joint de grain augmente et plus l'énergie potentielle de piégeage de ce dernier diminue, jusqu'à ce que le joint de grains, saturé en hydrogène, devienne « invisible » pour cet élément qui continue à être drainé depuis la surface. L'hydrogène peut alors pénétrer plus en profondeur, et répéter un schéma identique dans les joints de grains suivants. Dans un tel mécanisme, on comprend donc bien que la mobilité des dislocations est un paramètre du 1^{er} ordre. Cela explique simplement la meilleure tenue de l'état T7-20. Effectivement, les particules fines qui se sont formées lors du traitement de revenu constituent des obstacles au mouvement des dislocations d'une part et peuvent, d'autre part, également piéger une partie de l'hydrogène que les dislocations drainent. Ce double effet expliquerait la profondeur des zones fragiles, bien plus étendues à l'état T4 qu'à l'état T7-20 pour une même vitesse de déformation.

Enfin, il faut également rappeler qu'il est souvent suggéré que l'hydrogène réduit les énergies d'interaction entre dislocations. Par conséquent, ces dernières pourraient s'accumuler en plus grand nombre au niveau des joints de grains et ainsi augmenter la contrainte exercée localement entre deux grains. Ceci pourrait alors favoriser la création de nouvelles dislocations dans le grain adjacent à celui qui contient de l'hydrogène. Le mécanisme serait ainsi entretenu. Il s'agirait plus précisément d'un mécanisme par propagation de fissure assistée par l'environnement, justifiant également pourquoi le phénomène n'est pas visible à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} , la rupture mécanique survenant trop rapidement.

Compte-tenu des précédentes observations, il a été jugé intéressant de doser la quantité d'hydrogène ayant pénétré dans l'alliage au cours des essais de traction lente. Pour cela, et pour éviter qu'une partie de cet hydrogène ne s'échappe de l'alliage lors de la rupture finale, des essais interrompus ont été réalisés. Des éprouvettes ont été sollicitées à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} jusqu'à 80%Rp_{0,2} puis à une vitesse de 10^{-6} s^{-1} jusqu'à 1 % de déformation dans le domaine plastique. La sollicitation mécanique a ensuite été interrompue ; les fûts des éprouvettes ainsi préparés ont été coupés et la quantité d'hydrogène qu'ils contenaient a ensuite été mesurée par dosage global par fusion. Il en ressort que, pour l'état T4, la quantité d'hydrogène est de $16,8 \pm 1$ ppm massiques (7 ± 1 ppm massiques initialement) et pour l'état T7-20, de 16 ± 3 ppm massiques (9 ± 1 ppm massiques initialement) après la sollicitation, ce qui permet de confirmer qu'il y a effectivement un enrichissement en hydrogène pendant la sollicitation de l'alliage en traction lente exposé à l'air ambiant. Il est par ailleurs intéressant de noter que les quantités d'hydrogène absorbées dans l'alliage sont sensiblement les mêmes pour les deux états métallurgiques, tandis que l'état T7-20 est moins fragilisé que l'état T4. Cela suggère que, pour de mêmes quantités d'hydrogène insérées, l'alliage à l'état revenu est moins sensible à la FPH, ce qui est cohérent avec les explications proposées précédemment. Cela confirme le rôle important des phases

durcissantes formées au cours du revenu, ces précipités pouvant également servir de sites de piégeage pour l'hydrogène lors des interactions précipités-dislocations.

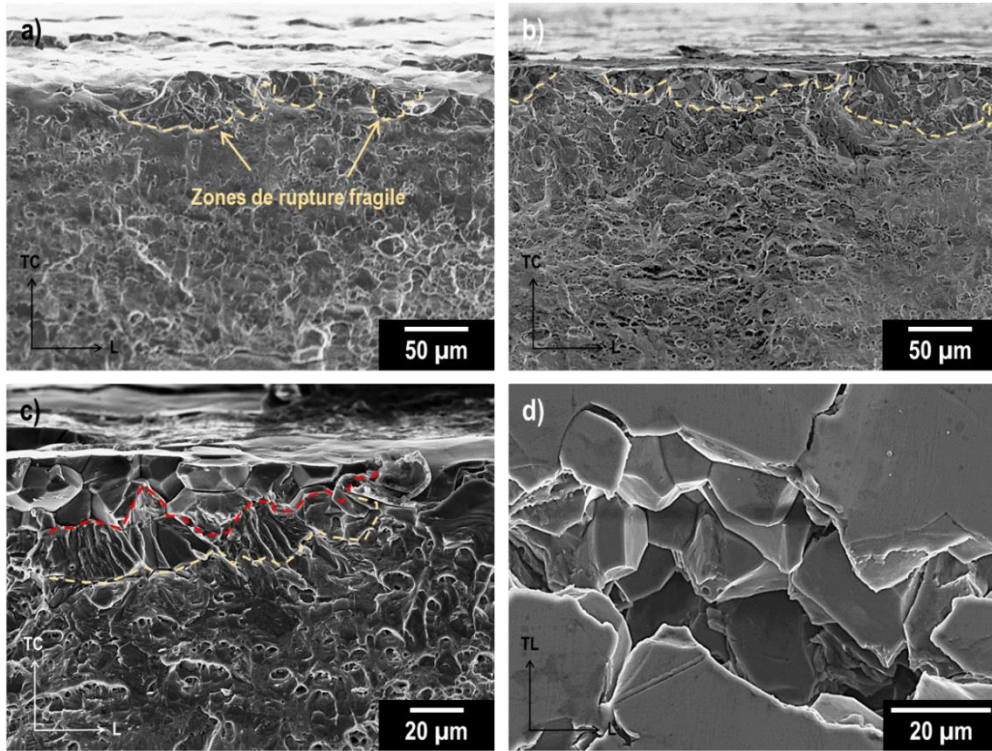


Figure III- 34 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 après traction à l'air à 10^{-5} s^{-1} (a) et à 10^{-6} s^{-1} (b et c). La micrographie d) met en évidence une fissure formée à la surface d'une éprouvette rompue à 10^{-6} s^{-1} à l'air.

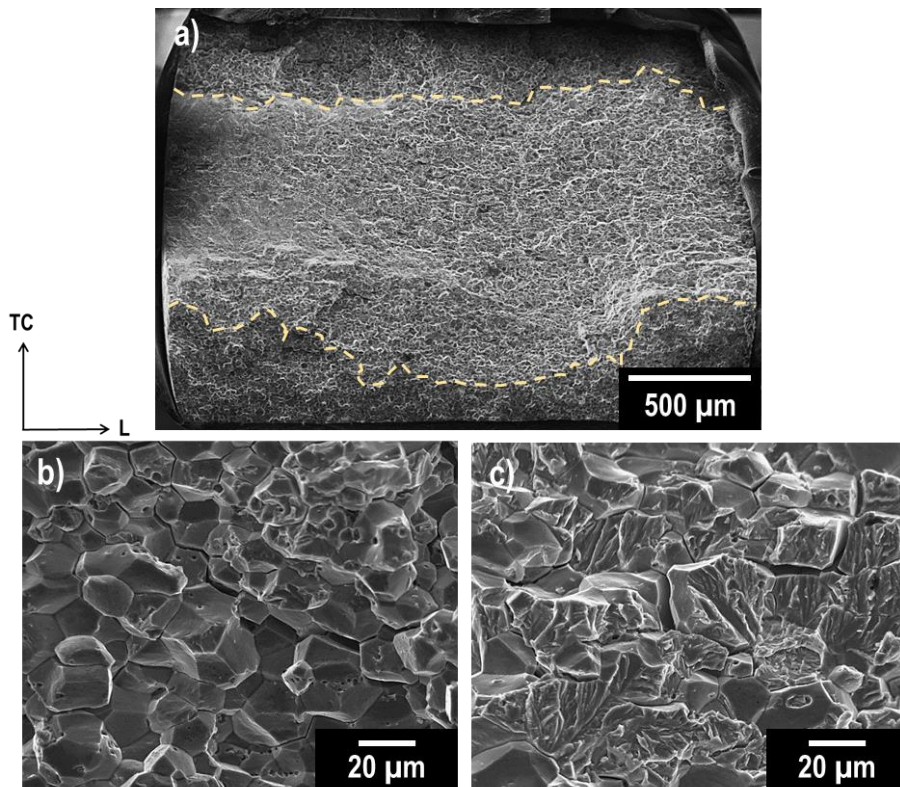


Figure III- 35 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 après traction à l'air à 10^{-6} s^{-1} (a). Les micrographies b) et c) offrent des agrandissements des zones de rupture fragile.

Enfin, afin de savoir si l'évolution des propriétés mécaniques est uniquement due à l'environnement, des essais complémentaires ont été réalisés sous un vide relatif de 10^{-5} mbar comme décrit dans le chapitre III-1. La **Figure III- 36** permet une comparaison des courbes de traction à l'air et sous vide pour des échantillons sollicités à 10^{-3} s $^{-1}$ et des courbes tracées sous vide à 10^{-6} s $^{-1}$. En premier lieu, on note une légère différence sur les mesures de déformation et de contrainte qui peuvent s'expliquer par la méthode de mesure employée, par extensomètre laser dans le cas de ces essais en comparaison avec les essais précédents. Cela étant précisé, ces courbes suggèrent que pour les deux états métallurgiques, quelle que soit la vitesse de sollicitation imposée, le comportement de l'alliage en traction est inchangé lorsque les essais sont réalisés sous vide. Ces résultats permettent donc de confirmer l'influence de l'humidité de l'air ambiant sur l'abatement des propriétés mécaniques mesuré lors des essais de traction lente.

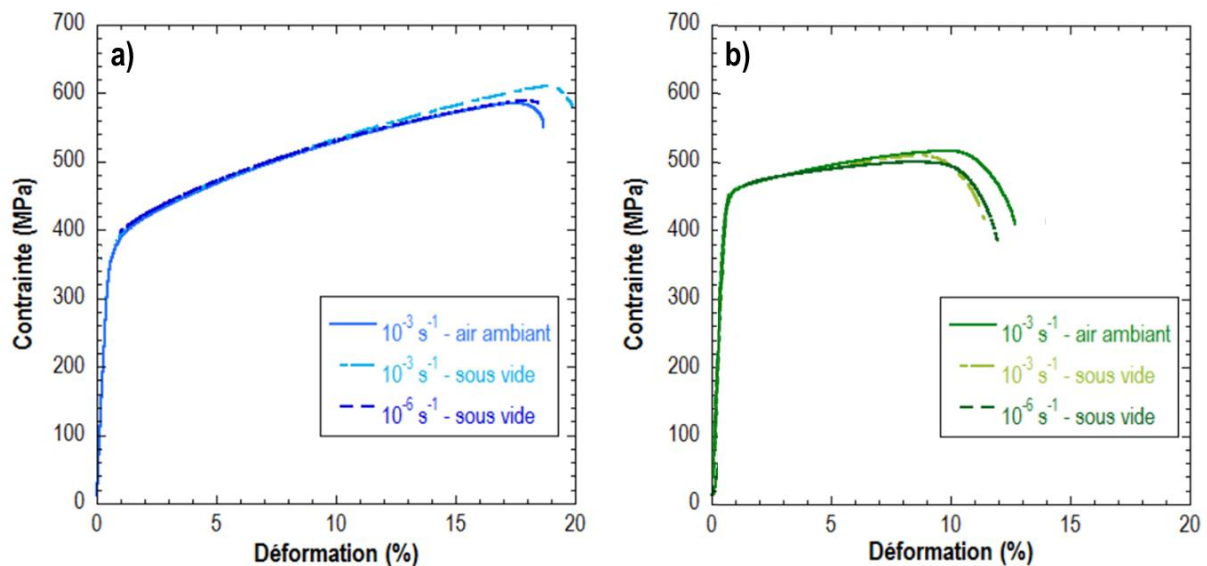


Figure III- 36 : Comparaison des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) à l'air et sous vide tracées à des vitesses de déformation de 10^{-3} et 10^{-6} s $^{-1}$.

Les faciès de rupture de l'alliage ont également été observés après les essais de traction lente sous vide. La **Figure III- 37** dans son ensemble montre que pour les deux états métallurgiques, les faciès de ruptures ne présentent pas de zone de rupture fragile après rupture à 10^{-6} s $^{-1}$, contrairement aux observations après rupture à l'air ambiant. Pour l'état T7-20, les **Figure III- 37e** et **37f** mettent en évidence un faciès de rupture similaire à ceux observés après traction à l'air à 10^{-3} s $^{-1}$ avec un mode de rupture ductile à cupules. Dans le cas de l'état T4, le même constat peut être fait sur les **Figure III- 37a** et **37d**, avec un mode de rupture principalement intergranulaire-ductile. Toutefois, certaines zones, près des bords des faciès de rupture présentent des modes de rupture différents qui sont visibles sur les **Figure III- 37b** et **37c**. On y observe en effet des zones de rupture où la ductilité est exacerbée : la rupture intergranulaire-ductile est remplacée par de des zones de rupture ductile transgranulaires caractérisées par de larges cupules dont la taille est comparable à celle des cupules observées sur

les faciès de l'alliage à l'état T7-20. Ces observations peuvent s'expliquer par la possible désorption de l'hydrogène pendant le maintien sous vide. On rappelle que les essais débutent après un maintien de 12 heures dans l'enceinte afin d'assurer le vide, et les essais se poursuivent pendant 60 heures. Pendant cette période assez longue, il est donc envisageable que l'hydrogène résiduel présent dans l'alliage désorbe en partie ce qui expliquerait le comportement plus ductile observé pour l'alliage à l'état T4.

Pour répondre à ces interrogations, la quantité globale d'hydrogène contenue dans l'alliage a été dosée après des essais de désorption sous vide. Pour cela, des échantillons de 7046-T4 ont été maintenus pendant 72 heures dans une chambre de volume équivalent à celui de la cellule d'essais sous vide sous une pression de 1.10^{-5} mbar. Une quantité d'hydrogène de $5 \pm 0,5$ ppm massique a alors été mesurée dans ces échantillons (contre 7 ± 1 ppm massiques dans l'alliage sain). La différence, bien que très faible, s'est avérée répétable (sur 5 mesures) ce qui laisse supposer que de l'hydrogène a désorbé lors du maintien sous vide et que les hypothèses précédentes sont valides.

Au vu de ces résultats, il est également possible que l'hydrogène résiduel, contenu dans la tôle de référence, puisse expliquer en partie le mode de rupture intergranulaire – ductile observé. Cet hydrogène, s'il est localisé au niveau des joints de grains, pourrait abaisser les contraintes de cohésion intergranulaire et expliquer en partie la sensibilité intrinsèque des joints de grains.

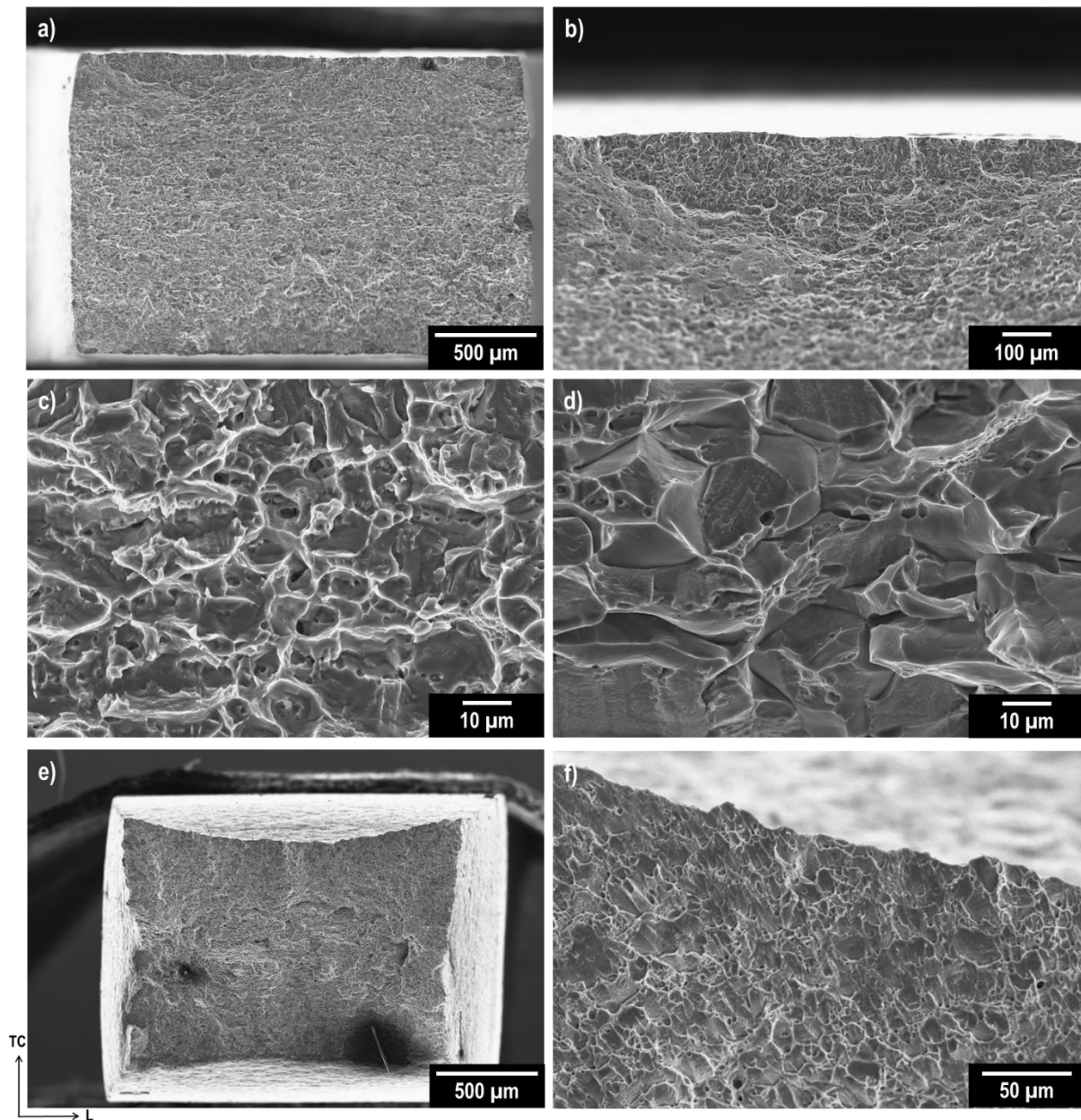


Figure III- 37 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046 rompu en traction sous vide à 10^{-6} s^{-1} : a), b), c) et d) pour l'état T4 et e) et f) pour l'état T7-20.

III.3.3.1.b. Comportement après exposition au milieu corrosif

Les précédents résultats ont montré que l'air n'est pas un milieu inerte pour l'alliage d'aluminium 7046 lorsqu'il est sollicité en traction lente. Il s'agira donc d'intégrer cette donnée pour expliquer les résultats des essais de traction lente réalisés à l'air sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène lors d'un maintien sans contrainte appliquée dans NaCl 0,6 M. Les éprouvettes à l'état T4 ont été exposées au milieu NaCl pendant une durée de 1 heure, celles à l'état T7-20 pendant une durée de 72 heures afin de générer, dans les deux cas, des quantités d'hydrogène suffisantes pour visualiser un endommagement.

La **Figure III- 38** met en évidence un abattement des propriétés mécaniques sur les échantillons chargés en hydrogène pour des vitesses de sollicitation de 10^{-3} et de 10^{-6} s⁻¹. On constate, comme dans les cas précédents, pour les deux états métallurgiques, une diminution de l'allongement à rupture uniquement, cet abattement ne semblant pas significativement affecté par la diminution de la vitesse de déformation.

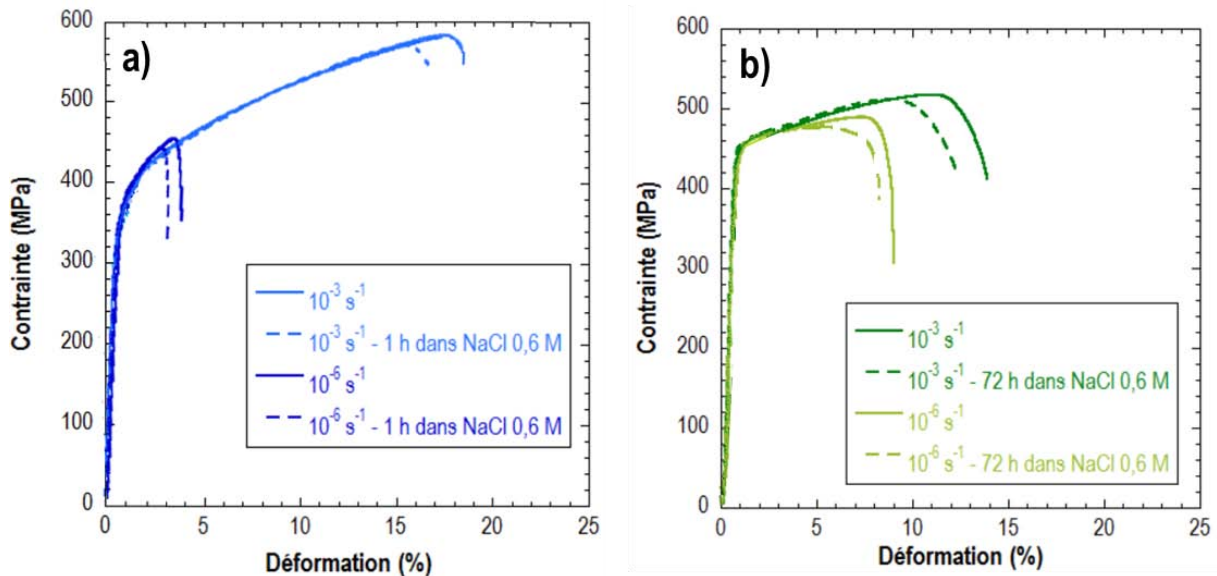


Figure III- 38 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) avec et sans hydrogène (pré-exposition au milieu NaCl) en fonction de la vitesse de déformation. Essais de traction réalisés à l'air.

Il est toutefois complexe d'évaluer l'impact de la vitesse de déformation dans ce cas précis puisqu'il faut également prendre en considération l'abattement des propriétés induit par l'absorption d'hydrogène depuis l'air ambiant pendant l'essai de traction, comme démontré précédemment. Il est donc nécessaire de définir un indice qui prendrait en compte cet effet. Pour cela, un nouvel indice de sensibilité à la corrosion a été défini, prenant en compte la différence d'allongement à rupture entre un échantillon sain et un échantillon corrodé, tous deux sollicités à une vitesse de déformation donnée à l'air. Cet écart a été ramené à l'allongement à rupture de l'alliage sollicité à la même vitesse mais sous vide, milieu qui sert de référence pour cette étude. L'indice I_{SC} est donc défini comme suit :

$$I_{SC}(10^{-x}) = \frac{A\%_{\text{échantillon sain-rompu à l'air}}(10^{-x}) - A\%_{\text{échantillon corrodé-rompu à l'air}}(10^{-x})}{A\%_{\text{échantillon sain-rompu sous vide}}(10^{-x})}$$

Il faut cependant préciser que la validité de cet indice suppose que l'absorption d'hydrogène est exactement la même lorsque la surface exposée à l'air pendant la sollicitation lente est polie miroir (premiers essais décrits pour des échantillons sains) et lorsqu'elle est oxydée (en raison de la pré-exposition au milieu NaCl), ce qui constitue une hypothèse forte. Effectivement, comme cela a pu être discuté dans la première partie du manuscrit, la surface des alliages d'aluminium est très réactive à l'air puisqu'elle constitue une discontinuité du réseau

cristallin : les atomes en extrême surface tendent à réagir avec l'environnement extérieur pour stabiliser leurs liaisons vacantes. En milieu corrosif, une partie de la surface a pu réagir et une couche d'hydroxyde d'aluminium s'est certainement formée à la surface de l'alliage : il paraît donc peu probable que la réactivité de cette surface lors de l'essai de traction à l'air soit la même que celle de l'alliage non pré-immersé. Cependant, il a été jugé intéressant de considérer cet indice en première approche, d'autant plus que deux faits tendent à montrer qu'il n'est pas complètement déraisonnable :

- l'application d'une contrainte croissante doit permettre la rupture locale de la couche d'hydroxyde a priori présente en surface sur les échantillons pré-exposés, ce qui limiterait son action barrière par rapport à l'air du laboratoire.
- Lors de ces essais, il a pu être observé que la fissure se propage progressivement depuis la surface jusqu'au cœur de l'alliage. Lorsque la fissure s'ouvre, le métal nu est donc en contact direct avec le milieu extérieur et les phénomènes d'adsorption et d'absorption d'hydrogène depuis l'air ambiant peuvent avoir lieu de la même façon que dans les alliages non pré-corrodés.

La *Figure III- 39* qui traduit l'évolution de cet indice en fonction de la vitesse de déformation pour les deux états métallurgiques suggère que la vitesse de déformation n'a pas d'influence sur l'abattement des propriétés mécaniques induit par l'exposition au milieu corrosif. Ce résultat peut s'expliquer en faisant référence aux conclusions du paragraphe III.3.2 : effectivement, une partie de l'hydrogène qui pénètre dans le matériau lors de la pré-exposition au milieu NaCl est piégé au niveau de sites microstructuraux, a priori au niveau des joints de grains principalement dans le cas de l'état T4 et au niveau des précipités fins dans le cas du T7-20. Cette population d'hydrogène ne peut pas interagir avec les dislocations. La seule population d'hydrogène qui peut être transportée plus profondément est donc l'hydrogène interstitiel. Or, les mesures réalisées au SKPFM ont en effet montré qu'une grande partie de l'hydrogène détecté est diffusible à l'air ambiant, cet hydrogène dans le réseau pouvant donc être potentiellement transporté par les dislocations vers des sites microstructuraux plus critiques au sens de la sensibilité à la FPH de l'alliage. Toutefois, le résultat obtenu semble montrer le contraire. Trois hypothèses peuvent expliquer cela :

- Il est possible que certaines conditions soient nécessaires pour permettre à l'hydrogène de se « lier » avec les dislocations. Dans le cas particulier des essais de traction lente réalisés à l'air, les dislocations seraient en partie générées dans les zones de forte concentration en hydrogène : il est alors possible que le piégeage de l'hydrogène survienne lors de la création des dislocations qui peuvent ensuite le drainer.

- Par ailleurs, les quantités d'hydrogène introduites depuis l'air ambiant sont tellement conséquentes que l'influence de l'hydrogène pré-introduit peut, en comparaison, s'avérer négligeable sur l'abatement des propriétés mécaniques.
- Enfin, il est également possible que les hypothèses faites pour définir l'indice de sensibilité soient trop fortes.

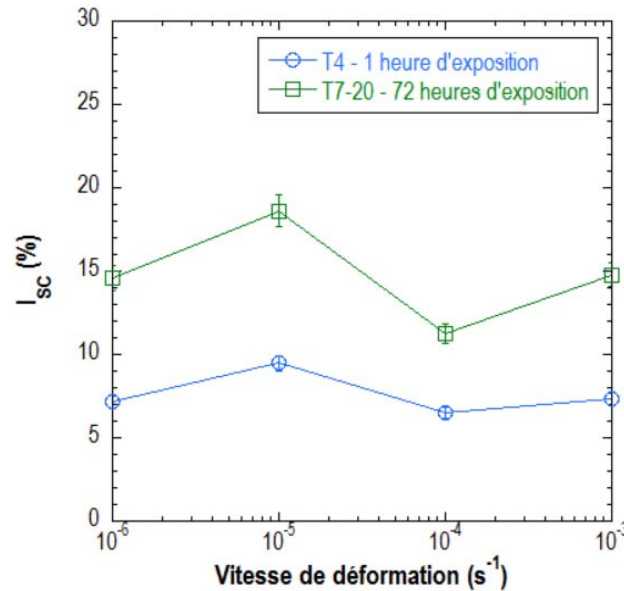


Figure III- 39 : Evolution de l'indice de sensibilité à la CSC pour les alliages 7046-T4 et T7-20 soumis à un essai de traction à l'air après respectivement 1 heure et 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.

L'ensemble de ces résultats fait donc ressortir la complexité de la problématique traitée. Malgré cela, les essais de traction lente à l'air ont permis de démontrer le possible transport de l'hydrogène par les dislocations, ce qui laisse supposer un effet de la contrainte sur la sensibilité à la FPH, qui n'a pas pu être mis en exergue dans le chapitre II-3. Cependant, il est intéressant de rappeler que, lors des essais de CSC, l'alliage était maintenu sous contrainte dans le domaine élastique, qui a priori n'implique pas la mobilité des dislocations. De récents travaux réalisés sur plusieurs nuances d'aciers martensitiques ont montré qu'une sollicitation dans le domaine élastique (et micro-plastique) n'entraîne pas de modification du coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau [142]. Ceci dit, le fait qu'aucune influence de la contrainte n'ait pu être mise en évidence dans le chapitre II-3 est malgré tout à prendre avec du recul : il est tout à fait envisageable que, même lors d'une sollicitation dans le domaine élastique, des zones de plasticité localisées (au niveau d'une entaille par exemple, d'une hétérogénéité de surface due à la mise en forme...) favorisent effectivement la pénétration d'hydrogène.

Il reste donc finalement que le transport de l'hydrogène a pu être discuté mais que la question du piégeage de cet élément mérite encore d'être posée. Les travaux de la littérature portant sur les interactions H-dislocations laissent tous supposer un double rôle des dislocations qui peuvent constituer des pièges à hydrogène comme des courts-circuits de diffusion

[110,111,192]. Leur influence sur la sensibilité à la FPH peut être directement liée à ces effets : il s'agit donc, dans les paragraphes qui suivent, de discuter ce point en évaluant l'influence des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène, et donc indirectement la faculté qu'ont les dislocations à piéger l'hydrogène.

III.3.3.2. Influence de l'écroutissage sur la diffusion de l'hydrogène

Pour répondre aux questions soulevées précédemment, une campagne d'essais a été réalisée pour évaluer l'influence des dislocations sur la sensibilité à la FPH de l'alliage. Pour cela, deux critères ont été pris en compte : l'abattement des propriétés mécaniques induit par la présence d'hydrogène et l'évolution du coefficient de diffusion. Les essais qui suivent ont tous été réalisés sur l'alliage 7046 préalablement écroui, comme cela a été détaillé dans le chapitre III-2, à 3 (T4-3), 5 (T4-5) et 7 (T4-7) % de déformation.

III.3.3.2.a. Influence de l'écroutissage sur la tenue en FPH

La sensibilité à l'hydrogène de l'alliage 7046 écroui a été évaluée sur la base de la perte de propriétés mécaniques d'éprouvettes pré-exposées pendant 24 heures en milieu NaCl 0,6 M. L'objectif est de vérifier si une modification du comportement est observée pour justifier une étude plus poussée. Comme dans le cas précédent, le choix des expositions en milieu corrosif a été fait afin de rendre l'endommagement plus facile à visualiser. La *Figure III- 40* offre une comparaison des faciès de rupture de l'alliage 7046 aux différents états pré-écrouis qui ont été corrodés et rompus en traction à 10^{-3} s^{-1} à l'air. Ces micrographies sont centrées sur les zones de rupture fragiles les plus conséquentes : on observe en effet que les bords exposés au milieu corrosif sont caractérisés par de la rupture inter- et transgranulaire fragile selon le même schéma que celui décrit dans le chapitre II-3. Cependant, si pour l'état T4 de référence (*Figure III- 40a*) et pour l'état T4-3 (*Figure III- 40b*), l'endommagement est comparable, celui-ci est sensiblement moins étendu pour les états T4-5 (*Figure III- 40c*) et T4-7 (*Figure III- 40d*).

L'étude menée dans le chapitre III-2 sur le comportement en corrosion des échantillons pré-écrouis (paragraphe III.2.1.3) suggère que les différences observées ne sont pas dues à une modification du comportement en corrosion. Une explication probable serait la diminution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène provoquée par le piégeage de cet élément au niveau des dislocations fixes générées pendant le pré-écrouissage. Dans les mêmes conditions d'écrouissage, Kamoutsi *et al.* [132] ont notamment observé par des mesures de thermodésorption sur un alliage 2024, une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé au niveau des dislocations en lien avec l'augmentation de l'écrouissage. De même Itoh et Saitoh [110,111] ont chacun démontré par autoradiographie du tritium une accumulation d'hydrogène au niveau des dislocations dans un aluminium haute pureté.

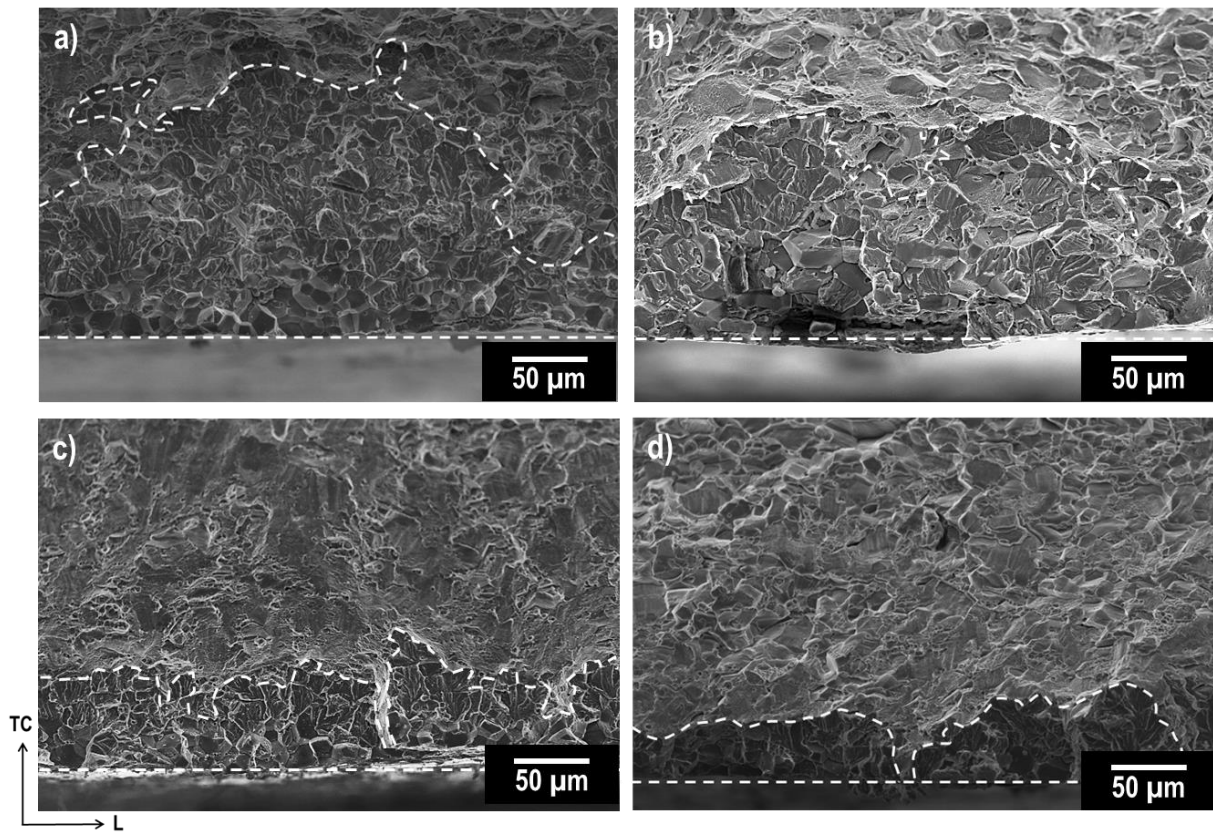


Figure III- 40 : **Fractographies des bords de l'alliage 7046 T4 (a), T4-3 (b), T4-5 (c) et T4-7 (d) après exposition en milieu NaCl 0,6 M pendant 24 heures puis rupture en traction à l'air à 10^3 s^{-1} . Les lignes blanches en pointillés délimitent les zones de rupture fragile.**

A partir de ces observations, l'évolution de l'abattement des propriétés mécaniques a été évaluée en relation avec l'évolution des zones de rupture fragile sur les éprouvettes. En premier lieu, la **Figure III- 41** met en évidence une plus faible sensibilité à la FPH de l'alliage d'aluminium 7046-T4 à partir d'une déformation de 5 %. En effet, on note un allongement à rupture moyen d'environ 17,5 % pour les états T4-5 et T4-7, proche de celui d'un alliage sain, contrairement à l'échantillon non pré-écroui et à l'échantillon T4-3, pour lesquels la perte de propriétés mécaniques est plus importante. Par ailleurs, ces mesures sont en adéquation avec la diminution de la fraction surfacique que représentent les zones de rupture fragile dans le cas des états T4-5 et T4-7. Une analyse plus détaillée (**Figure III- 41**) permet également de constater que le ratio rupture intergranulaire / rupture transgranulaire est plus faible pour les états T4-5 et T4-7. Cette observation peut trouver plusieurs explications :

- Tout d'abord le fait qu'une quantité d'hydrogène plus faible a pu pénétrer dans le matériau. En effet, comme dans le cas des éprouvettes traitées thermiquement, le piégeage de l'hydrogène sous la surface, ici par les dislocations liées au pré-écrouissage, conduit à une diminution du gradient de concentration entre l'hydrogène du milieu et l'hydrogène sous la surface. Il en découle une diminution de la quantité d'hydrogène qu'il est possible de piéger. Toutefois, aucun dosage n'a pu être réalisé sur ces échantillons, ce qui ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

- La seconde possibilité est que l'hydrogène qui a pu pénétrer dans le matériau ait cependant pénétré moins profondément dans l'alliage, ralenti par la présence des dislocations.

Les deux hypothèses conduisent à une même conséquence : celle que la probabilité de saturation des joints de grains est plus faible. Il en découle donc une plus faible proportion de rupture intergranulaire fragile. Notons par ailleurs qu'une fois piégé au niveau des dislocations, l'hydrogène favorise le glissement planaire des dislocations et ainsi la rupture transgranulaire [138].

Cependant, si globalement la comparaison des faciès de rupture et des propriétés mécaniques des différents états écrouis conduit à des conclusions intéressantes, on constate que peu de différences sont visibles entre les états T4 et T4-3 et entre les états T4-5 et T4-7. Comme cela a été discuté dans le chapitre II-3, l'analyse seule des surfaces de rupture, même si elle permet une première approche, ne constitue pas un indicateur suffisant de la fragilisation. D'une part, parce que la fragilisation est globale : l'hydrogène a pu pénétrer sur tout le fût de l'éprouvette exposée au milieu corrosif tandis que l'on n'a accès ici qu'à la zone de rupture et d'autre part, parce qu'aucun lien strict n'a pu être établi entre la FPH et la profondeur de l'endommagement observé. Par conséquent, une étude à une échelle plus fine, semblable à celle menée sur les échantillons traités thermiquement, a été menée sur des échantillons chargés en hydrogène par polarisation en milieu acide sulfurique.

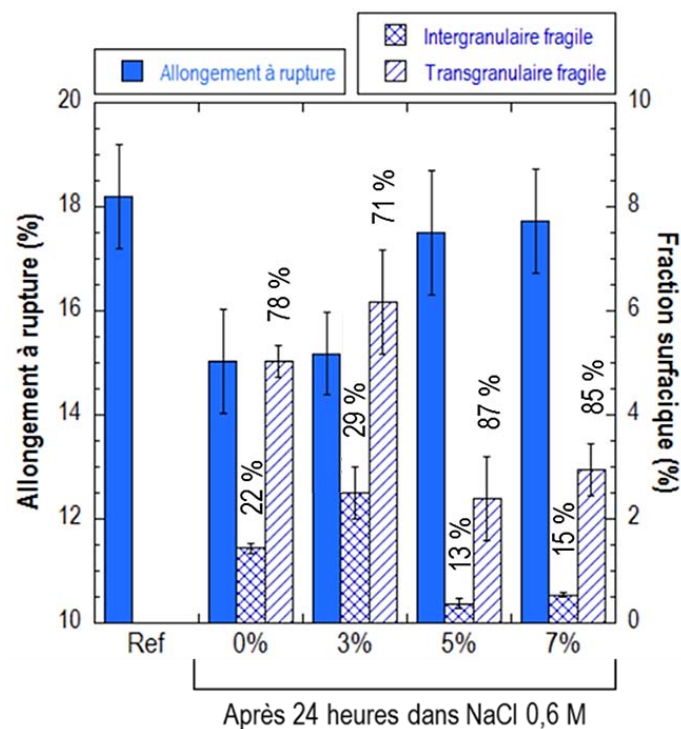


Figure III- 41 : Evolution de l'allongement à rupture et de la fraction surfacique des zones de rupture intergranulaires et transgranulaires fragiles de l'alliage 7046 non pré-écroui et pré-écroui à 3, 5 et 7% de déformation après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. Les pourcentages indiqués offrent une comparaison des proportions de zones intergranulaire et transgranulaire. L'abattement des propriétés mécaniques est à comparer à l'allongement à rupture de l'alliage sain, présenté comme référence.

III.3.3.2.b. Discussion : influence des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène

Pour aller plus loin dans la compréhension des interactions hydrogène-dislocations, chacun des états écrouis de l'alliage a été chargé en hydrogène en milieu H₂SO₄ pendant 72 heures puis la profondeur de pénétration de l'hydrogène a été évaluée par des mesures au SKPFM. La **Figure III- 42** , qui regroupe l'ensemble de ces mesures, met en évidence une diminution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène, certes moins significative que dans le cas des échantillons traités thermiquement, mais tout de même notable lorsque le taux de pré-écrouissage augmente. Ce résultat confirme les hypothèses précédentes qui suggéraient que l'hydrogène pénétrait moins profondément dans les états écrouis. L'effet du piégeage au niveau des dislocations semble cependant moins efficace qu'au niveau des précipités durcissants, ce qui est cohérent avec les travaux de Scully *et al.* [109] qui laissent supposer qu'une grande quantité de dislocations est nécessaire pour entraîner des conséquences sur le coefficient de diffusion apparent dans les alliages d'aluminium. Les valeurs des coefficients de diffusion calculés sont résumées dans le **Tableau III- 6**.

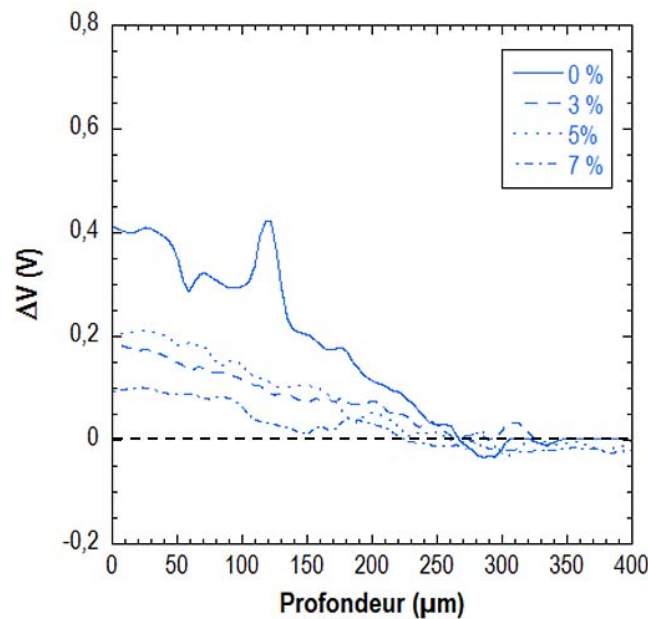


Figure III- 42 : Profils de potentiel de surface obtenus au SKPFM sur l'alliage 7046 écroui à 0, 3, 5 et 7 % de déformation.

Pré-écrouissage (%)	Profondeur de pénétration (μm)	D _{app} (m ² .s ⁻¹)
0	275 ± 15	(2,2 ± 0,25).10 ⁻¹⁴
3	240 ± 10	(1,75 ± 0,15).10 ⁻¹⁴
5	220 ± 10	(1,5 ± 0,1).10 ⁻¹⁴
7	210 ± 15	(1,35 ± 0,15).10 ⁻¹⁴

Tableau III- 6 : Récapitulatif des données de profondeur et de coefficients de diffusion apparents calculés pour les différents pourcentages de déformation appliqués.

Pendant l'étape de pré-déformation, l'écrouissage se traduit par une évolution des densités de dislocations ainsi que de leur agencement qui dépend entre autres du réseau cristallin,

de la taille des grains, de la vitesse de déformation, etc. Dans le chapitre III-2, les tailles de cristallites et les microdéformations relatives à chacun des taux d'écroissage ont été déterminées afin de remonter à une mesure des densités de dislocations. Il paraît important d'estimer ces densités compte-tenu des résultats observés par Kamoutsi *et al.* [132]. Ces derniers ont en effet observé, sur un alliage d'aluminium 2024, une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé au niveau des dislocations jusqu'à 6 % de déformation ; au-delà, la quantité d'hydrogène diminue ce qui a été attribué à une diminution des densités de dislocations. Adachi *et al.* [170], ont notamment montré que les densités de dislocations connaissent une évolution en 4 stades discutée dans le paragraphe III.2.2.2.

La **Figure III- 43** permet donc de confirmer l'existence d'une relation entre le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 7046 et les densités de dislocations. Cette relation est du type :

$$D_{app} = \frac{1}{C_1 + C_2\rho}$$

Où ρ représente la densité de dislocations, C_1 et C_2 étant des constantes. Cette loi est cohérente avec les travaux de Young et Scully [109]. En faisant l'hypothèse que le nombre de sites interstitiels est très grand devant le nombre de sites de piégeage, que la quantité d'hydrogène dans l'alliage est très petite devant le nombre de sites interstitiels et que le taux d'occupation des sites de piégeage est quasiment nul, le coefficient de diffusion apparent peut s'écrire sous la forme suivante :

$$D_{app} = \frac{D_{réseau}}{1 + \sum \frac{N_{piège}}{N_{réseau}} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)}$$

Avec, D_{app} , le coefficient de diffusion apparent, calculé à partir des profils obtenus en SKPFM, $D_{réseau}$, le coefficient de diffusion dans le réseau ne contenant pas d'obstacle, $N_{piège}$, le nombre de sites de piégeage d'une nature donnée (dislocations, joints de grains...), $N_{réseau}$, le nombre de sites interstitiels et E_b , l'énergie de liaison relative à un site de piégeage de nature donnée. Les travaux de Frank *et al.* [193] décrivent de la même façon la diffusion de l'oxygène dans des alliages de niobium.

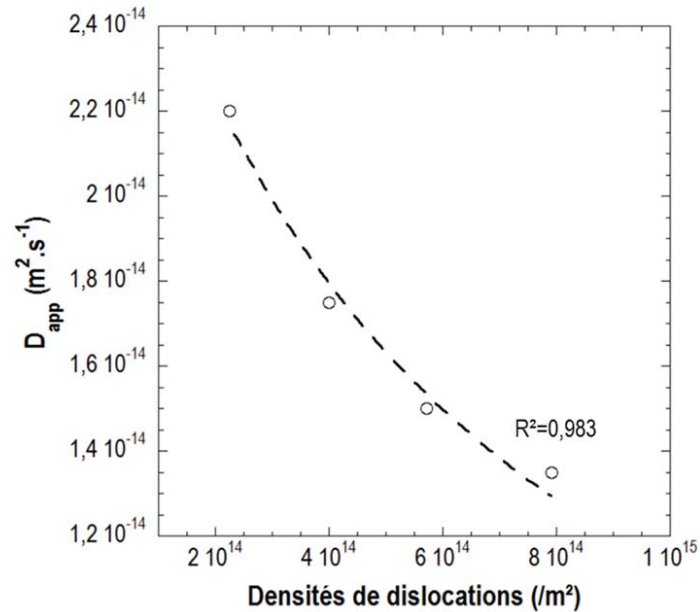


Figure III- 43 : Evolution du coefficient de diffusion de l'aluminium en relation avec la densité de dislocations dans l'alliage 7046-T4.

Dans le cadre de l'étude actuelle, pour appliquer cette équation, un certain nombre d'hypothèses sont toutefois nécessaires. Il faut d'abord considérer que le coefficient de diffusion dans le réseau est le même pour chacun des quatre états écrouis, ce qui n'est pas assuré puisque l'écroutissage conduit à une augmentation de la densité de dislocations qui peuvent entraîner une distorsion du réseau et donc modifier la diffusivité de l'hydrogène. Ensuite, la seconde hypothèse consiste à considérer que seules les densités de dislocations ont été modifiées au cours de l'écroutissage, donc que les joints de grains, les précipités et les lacunes sont en proportions similaires. Si pour les précipités, l'hypothèse semble correcte, ce n'est pas le cas pour les joints de grains : lors de la déformation, il est possible d'envisager une évolution des caractéristiques de certaines interfaces. De la même façon, l'hypothèse est discutable pour les lacunes qui peuvent être créées, notamment du fait des interactions entre dislocations survenant pendant l'écroutissage [194–196]. Au-delà de toutes ces hypothèses, il serait donc intéressant de remonter à une valeur du coefficient C_2 afin de déterminer s'il est possible de remonter à des valeurs cohérentes de D_{app} avec la bibliographie. Cependant, ce coefficient défini comme suit :

$$C_2 = \frac{1}{D_{réseau} N_{réseau}} \exp\left(\frac{E_{b,dislocations}}{RT}\right) \times C_3$$

Où C_3 constituerait le coefficient de proportionnalité reliant les densités de dislocations au nombre de sites de piégeage, est donné par une relation qui présente trop d'inconnues. On citera notamment la problématique liée au fait que le coefficient C_3 requiert la connaissance de paramètres comme le vecteur de Burgers des lignes de dislocations [197].

Néanmoins, il est surtout important de noter ici que les résultats obtenus rejoignent les observations précédemment faites dans la littérature. Par ailleurs, dans le cadre des travaux

actuels, il apparaît que macroscopiquement, les dislocations ont plutôt le rôle de sites de piégeage en ralentissant la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. Saitoh *et al.* [110] expliquent cependant qu'il est difficile de faire la distinction entre ce double rôle des dislocations puisque, bien que l'hydrogène diffuse le long de celles-ci, il y reste aussi piégé. Il en ressort finalement que les résultats sont cohérents avec les observations faites précédemment et expliquent donc pourquoi l'influence de l'hydrogène est moins visible sur les échantillons pré-écrouis qu'elle ne l'était pour différents traitements thermiques. Comme dans le cas du piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants, celui qui se produit au niveau des dislocations permet d'éviter un piégeage plus profond, en particulier au niveau des joints de grains. Il ressort que le piégeage de l'hydrogène au niveau des joints de grains et la profondeur de pénétration de cet élément sont les deux facteurs critiques à minimiser pour améliorer les performances mécaniques de l'alliage d'aluminium 7046 lorsque ce matériau est fragilisé par l'hydrogène.

III.3.4. Retour sur la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046

L'étude menée dans la partie II a mis l'accent sur le comportement en CSC peu commun de l'alliage 7046, sa particularité résidant dans le fait qu'il est quasiment uniquement dû à la sensibilité à l'hydrogène de l'alliage. La compréhension des mécanismes en jeu repose donc sur la compréhension des interactions entre l'hydrogène et les éléments de la microstructure. Les travaux de cette dernière partie ont montré que l'un des points clés pour permettre à l'alliage d'être plus résistant à la FPH, et par extension dans ce cas précis à la CSC, est de limiter la diffusion de l'hydrogène et la saturation des joints de grains. Cependant, il est très important de noter ici que seule une diffusion réticulaire de l'hydrogène a été considérée pour expliquer les observations. Or, il est évident que la surface de l'alliage exposée au milieu corrosif présente à la fois des grains et des joints de grains. Dans le chapitre III-2, il a été observé que, pendant les processus de corrosion, l'hydrogène pénètre dans l'alliage sur les surfaces au niveau desquelles la réaction cathodique a lieu, donc principalement autour des précipités grossiers. Ces précipités sont répartis uniformément dans l'alliage et donc également à proximité des joints de grains. Par ailleurs, l'hydrogène ainsi produit diffuse, peut se piéger au niveau des joints de grains ou bien diffuser plus facilement une fois localisé dans le joint de grain [109,110,128]. Pour discuter de cette problématique, et comme cela a été présenté dans le chapitre III-2, des microstructures particulières caractérisées par une taille de grains plus importante ont été synthétisées : il s'agit de l'alliage 7046-T4b qui présente, à l'exception de la taille des grains, une microstructure assez similaire à celle de l'état T4.

La *Figure III- 44* montre une comparaison des résultats des mesures réalisées au SKPFM dans deux zones différentes d'un même échantillon de 7046-T4b préalablement chargé en hydrogène par voie cathodique en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures. Dans le cadre de ces essais, il

a été décidé de présenter les résultats issus de plusieurs zones de mesure afin de mettre en évidence la dispersion des résultats. En effet, on mesure une profondeur de pénétration de l'hydrogène de 70 μm pour la zone 1 et de 165 μm pour la zone 2, cette dispersion des valeurs rendant les résultats beaucoup plus complexes à interpréter. Toutefois, il faut rappeler que dans le chapitre III-2, il a été démontré que le traitement thermique de croissance des grains a conduit à une croissance assez peu maîtrisée, avec une grande hétérogénéité des tailles de grains. Le traitement a été appliqué pour des durées suffisantes pour permettre de limiter la présence de très petits grains ($\sim 30 \mu\text{m}$) mais il est envisageable qu'en surface, quelques grains plus petits soient présents, notamment à l'intersection de plusieurs gros grains. Ce premier point pourrait expliquer la dispersion des résultats obtenus en SKPFM.

Ensuite, il faut également prendre en considération la nucléation probable de lacunes lors du traitement thermique, d'autant plus que le traitement est suivi d'une trempe qui fige une grande partie d'entre elles à température ambiante [15]. Cette sursaturation en lacunes pourrait également constituer un facteur ralentissant la diffusion de l'hydrogène. Il est reconnu que les lacunes constituent des sites de piégeage de plus haute énergie que les dislocations et qu'elles peuvent également avoir un effet sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène [109]. Cependant, comme cela a été montré dans le chapitre III-2, une période de maturation a été respectée après le traitement de grossissement des grains afin de permettre à la microstructure d'atteindre une stabilité thermique qui se caractérise par la formation des zones GP. Lors de cette étape, les lacunes d'excès reviennent très probablement à leur concentration d'équilibre [11]. On pourra donc considérer que l'influence du nombre de lacunes est négligeable dans ce cas précis.

Enfin, plusieurs travaux ont montré l'influence de l'orientation des grains sur la pénétration et la diffusion d'atomes dans les alliages métalliques. Compte-tenu de la taille de grains bien plus importante à l'état T4b, cet effet d'orientation s'en trouve exacerbé. Des mesures SKPFM réalisées dans deux grains différents pourraient donc conduire à des résultats très différents, expliquant la dispersion des résultats.

Il reste cependant que, malgré la dispersion des résultats obtenus dans le cas de l'alliage à gros grains, ces derniers montrent que l'hydrogène pénètre plus difficilement dans l'alliage dans le cas où la densité de joints de grains est plus faible. Ce résultat suggère donc qu'il existe un lien étroit entre le nombre de joints de grains et la diffusion de l'hydrogène puisqu'on mesure un coefficient de diffusion apparent de $1,5-8.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'état T4b contre $2,2.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'état T4.

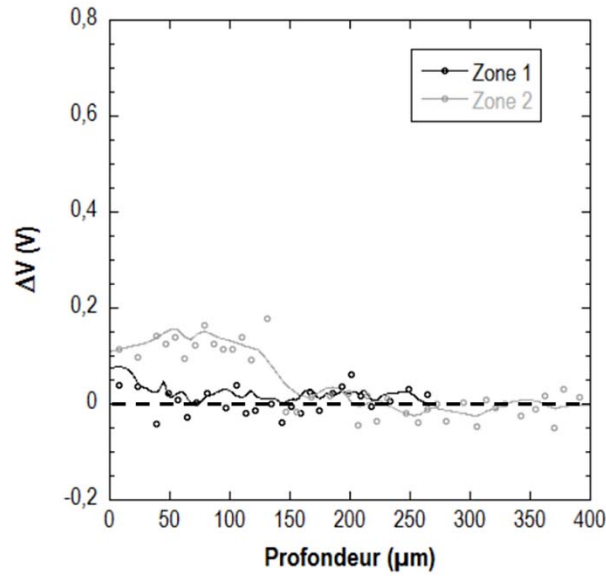


Figure III- 44 : Profil de potentiel obtenu au SKPFM sur l'alliage 7046-T4b préalablement chargé cathodiquement en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures. 2 zones de mesure ont été comparées.

Par ailleurs, compte-tenu de la profondeur importante de pénétration de l'hydrogène devant la taille des grains, il est possible d'envisager une comparaison entre la vitesse de diffusion interstitielle et la vitesse de diffusion intergranulaire à l'aide de la relation de Hart [196] :

$$D_{app} = gD_H^{GB} + (1 - g)D_H^G$$

Avec $g = \frac{\delta}{d}$ où δ est la largeur moyenne des joints de grains (qui a été estimée à 1 nm) et d le diamètre moyen des grains (approximé à 30 μm dans l'état T4 et à 2 mm dans l'état T4b). Il est donc possible d'écrire les coefficients de diffusion apparents $D_{H,app}^{T4}$ et $D_{H,app}^{T4b}$ pour respectivement l'état T4 et l'état T4b :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{H,app}^{T4} = g_{T4}D_H^{GB} + (1 - g_{T4})D_H^G \\ D_{H,app}^{T4b} = g_{T4b}D_H^{GB} + (1 - g_{T4b})D_H^G \end{array} \right.$$

De cette façon, il est possible de remonter à un coefficient de diffusion dans le grain, D_H^G , et dans les joints de grains, D_H^{GB} :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_H^G = \frac{1}{d_{T4} - d_{T4b}} (d_{T4}D_{H,app}^{T4} - d_{T4b}D_{H,app}^{T4b}) \\ D_H^{GB} = \frac{1}{g_{T4b}} (D_{H,app}^{T4b} - (1 - g_{T4b})D_H^G) \end{array} \right.$$

Cette première approche permet de remonter à un coefficient de diffusion dans les grains D_H^G compris entre $1,5$ et $8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et dans les joints de grains D_H^{GB} de $2,1$ à $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui mène à un ratio de $2 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^5$ entre les deux types de diffusion. On note par ailleurs que le

coefficient de diffusion mesuré dans les grains à l'état T4b est similaire au coefficient de diffusion apparent mesuré pour cet état microstructural, ce qui suggère que la diffusion est quasiment uniquement interstitielle dans cette microstructure.

Il ressort donc de l'ensemble de ces résultats que la diffusion de l'hydrogène est favorisée le long des joints de grains qui constituent effectivement des courts-circuits de diffusion pour l'hydrogène, ce qui mène à repenser en partie les mécanismes proposés dans le chapitre II-3. En effet, lors du traitement de revenu qui fait passer l'alliage 7046 de l'état T4 à l'état T7-20, une augmentation du nombre et de la taille des précipités intergranulaires a pu être mise en évidence. Il est donc possible que les particules η -MgZn₂ piègent l'hydrogène qui diffuse le long des joints de grains, ce qui pourrait également expliquer pourquoi aucune fragilisation n'a pu être observée sur les échantillons revenus. Auquel cas, la précipitation intergranulaire aurait également un rôle déterminant dans la diminution de la sensibilité de l'alliage à la FPH. En outre, quelques auteurs proposent une recombinaison possible de l'hydrogène sous forme gazeuse au niveau des joints de grains, en accord avec des observations expérimentales réalisées au MET [21,198].

Le rôle des joints de grains est cependant complexe, les mesures SKPFM réalisées sur l'état T4b ne permettant d'obtenir qu'une information qualitative. Dans leurs travaux, Ichimura *et al.* [199] ont constaté que dans un alliage d'aluminium pur, l'hydrogène peut diffuser le long des joints de grains mais qu'il peut également se piéger dans le réseau des joints. Une étude de l'influence de la taille des grains a démontré qu'il existe une taille intermédiaire qui permet une diffusibilité optimale de l'hydrogène, ce qui a été expliqué par l'influence des joints triples qui constitueraient des sites préférentiels de piégeage. Des études plus récentes ont par ailleurs démontré le même effet dans un acier [200]. Dans le cadre de cette étude, les tailles de grains sont suffisamment importantes pour que l'effet de ces joints triples soit quasiment invisible. La diminution de la mobilité de l'hydrogène dans l'alliage est cohérente avec la diminution de l'aire totale des joints de grains [199].

III.3.5. Conclusion du chapitre

En résumé, l'ensemble des résultats suggère que le contrôle de la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046 repose sur la limitation de la diffusion de l'hydrogène. Tout d'abord, l'hydrogène qui diffuse d'un site interstitiel à l'autre peut être affecté par la présence des précipités fins qui limitent sa progression en augmentant la longueur moyenne que celui-ci doit parcourir pour atteindre un joint de grains (*Figure III- 45*) et en le piégeant, comme l'ont suggéré les essais de désorption sur l'alliage à l'état T7-20. Toutefois, il est également important de prendre en considération la coalescence lors du revenu des précipités intergranulaires MgZn₂ qui peuvent également jouer le rôle de site de piégeage, limitant la diffusion intergranulaire (*Figure III- 46*). Il

a également été montré, par une approche macroscopique, que les dislocations sont aussi des sites de piégeage efficaces de l'hydrogène lorsqu'elles sont en suffisamment grande quantité. Ces constats se traduisent par une diminution du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène mesuré au SKPFM dans l'alliage, ce qui est en accord avec les travaux de la littérature [109,132].

La comparaison de ces résultats avec l'évaluation des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 après exposition en milieu NaCl 0,6 M confirme que la limitation de la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage améliore sa tenue à la FPH. Les joints de grains apparaissent également comme l'hétérogénéité microstructurale qu'il est nécessaire de protéger pour limiter l'endommagement. Cette sensibilité des joints de grains tend par ailleurs à valider les mécanismes de décohésion induite par l'hydrogène.

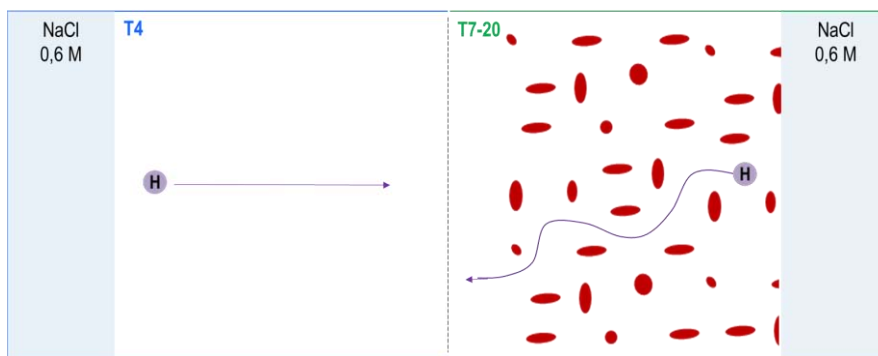


Figure III- 45 : **Représentation schématique de la diffusion réticulaire dans les grains selon l'état métallurgique (T4 ou T7-20) de l'alliage.** Considérant que les précipités intermétalliques grossiers et les dispersoïdes jouent un rôle comparable dans les deux microstructures, dans le cas du T7-20, la présence supplémentaire de précipités durcissants par rapport à l'état T4 rend plus difficile la diffusion interstitielle : le parcours de l'hydrogène pour se déplacer d'une même profondeur est donc plus long à l'état T7-20

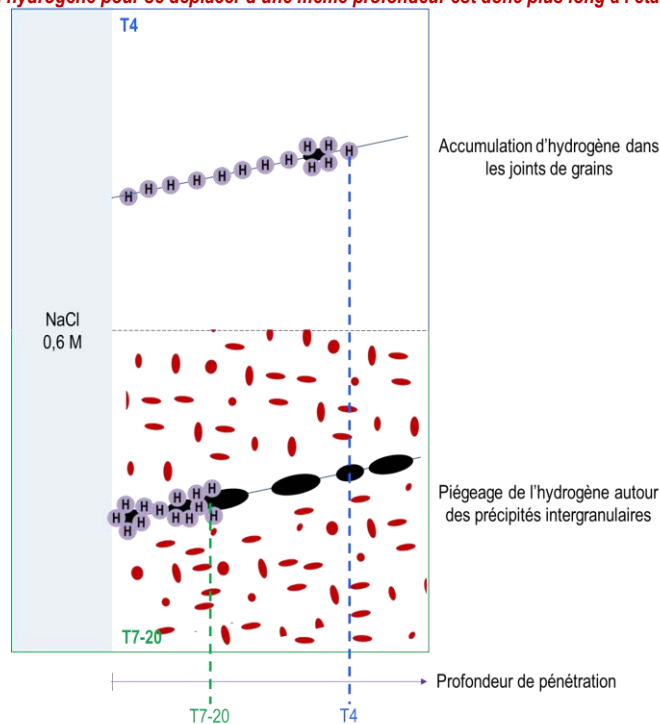


Figure III- 46 : **Représentation schématique des mécanismes de diffusion intergranulaire en lien avec l'état métallurgique.** A l'état T4, l'hydrogène se localise dans les joints de grains qui constituent des courts-circuits de diffusion et peut potentiellement se piéger au niveau des précipités intergranulaires lorsqu'il y en a. A l'état T7-20, la diffusion est ralentie par la présence de plus nombreux et plus gros précipités intergranulaires : l'hydrogène se piège davantage autour de ces précipités et se trouve en quantité moindre dans les joints de grains

Conclusion de la partie III

Les travaux réalisés dans cette dernière partie avaient pour finalité de fournir des preuves expérimentales permettant de discuter des mécanismes de CSC relatifs à l'alliage 7046. Ce dernier, dont la sensibilité en CSC a été attribuée presque intégralement à la fragilisation par l'hydrogène, a donc été étudié dans différents états métallurgiques, l'objectif étant de discuter des interactions entre l'hydrogène et les hétérogénéités microstructurales. Pour cela, trois types de microstructures ont été développées à partir de l'alliage 7046-T4, pour mettre en évidence l'influence de la précipitation fine, des dislocations et des joints de grains sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. L'insertion d'hydrogène dans ces différentes microstructures a été contrôlée par chargement cathodique en milieu H_2SO_4 .

L'utilisation du SKPFM pour détecter l'hydrogène dans les alliages d'aluminium ayant été mise au point, une étude systématique de la profondeur de pénétration d'hydrogène, en relation avec l'abattement des propriétés mécaniques et l'analyse des faciès de rupture, a été réalisée. Il a alors été conclu que :

- L'hydrogène diffusible ne semble pas avoir d'influence critique sur l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage. En revanche, lorsque l'hydrogène est localisé dans les joints de grains, il contribue à la majeure partie de la baisse de ductilité et à la décohésion des joints de grains, menant à la rupture intergranulaire – fragile.
 - Les précipités fins piègent l'hydrogène et limitent sa diffusion réticulaire (précipités intragranulaires) et intergranulaires (précipités présents aux joints de grains). Les précipités η' et η induiraient un piégeage de l'hydrogène, probablement du fait de la distorsion qu'ils génèrent dans le réseau. De plus, il a été observé que lorsque l'hydrogène se localise autour des précipités fins intragranulaires, on mesure un abattement des propriétés mécaniques plus faible en relation avec une rupture transgranulaire fragile plutôt qu'intergranulaire. Toutefois, des essais de traction lente à l'air, au cours desquels une plus grande quantité d'hydrogène peut être introduite dans l'alliage, ont montré qu'une fragilisation intergranulaire peut également être observée à l'état T7-20. Cela suggère donc que le mode de rupture observé dépend également des quantités d'hydrogène insérées au niveau des sites de piégeage. Le mode de rupture observé dépend donc des conditions de sollicitation mais également des conditions d'exposition au milieu corrosif.
 - Les dislocations sont susceptibles de transporter l'hydrogène sous certaines conditions de sollicitation. Les mesures SKPFM réalisées sur des échantillons pré-écrouis ont permis de mettre en évidence un lien entre une diminution du coefficient
-

de diffusion de l'hydrogène et une augmentation des densités de dislocations dans l'alliage. Dans le cas de l'alliage 7046, il a été montré dans la partie II qu'aucun défaut géométrique critique ne se forme pendant la sollicitation sous contrainte en milieu corrosif. Par conséquent aucune propagation de fissure assistée par la contrainte n'a pu être mise en évidence. Toutefois, les présents résultats ont permis de montrer que le rôle des dislocations n'est pas à négliger puisqu'elles sont susceptibles de piéger l'hydrogène pendant la phase de chargement et de le transporter par la suite.

L'ensemble de ces résultats a donc permis de confirmer la plupart des hypothèses qui avaient été émises à la suite de la seconde partie de l'étude. D'autre part, cela a également permis de soulever le rôle déterminant d'autres paramètres microstructuraux comme l'état de précipitation intergranulaire, la diffusion intergranulaire de l'hydrogène étant beaucoup plus rapide que la diffusion réticulaire. Cela soulève également un certain nombre de perspectives qui seront discutées dans la conclusion générale du manuscrit.

Conclusion générale & Perspectives

L'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse avait pour objectif de faire avancer la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte (CSC) dans les alliages d'aluminium de la série 7000, préalable à tout développement pour une application future de ces matériaux en tant que pièces de structure dans le secteur automobile évalué par la société Constellium. Le phénomène de CSC, largement observé en milieu aqueux et en présence de vapeur d'eau, conduit à un abatement prématuré des propriétés mécaniques de l'alliage et à la fissuration de pièces en service. Deux types de mécanismes possibles sont décrits dans la littérature : une fissuration assistée par la dissolution de l'alliage et une fragilisation due à l'hydrogène. Toutefois, la communauté scientifique s'accorde pour attribuer à l'hydrogène un rôle majeur dans le cas des alliages d'aluminium de la série 7000, point sur lequel cette étude a été axée à travers une approche expérimentale qui a permis d'apporter des éléments concrets pour enrichir la discussion sur le sujet et revisiter les mécanismes de corrosion sous contrainte déjà existants. Cette étude a été menée sur un alliage 7046, à l'état T4 pour référence, et outre des essais menés à l'air, les expositions en milieu corrosif ont uniquement été réalisées dans une solution de NaCl 0,6 M afin de limiter les paramètres d'étude.

Résultats majeurs

Analyse des mécanismes de CSC

Avant d'aborder la problématique de CSC à proprement parler, les trois piliers de ce couplage environnement – microstructure – mécanique ont été étudiés indépendamment dans une première étude. Pour ce qui concerne l'aspect environnement, la comparaison du comportement en corrosion de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 (revenu pendant 20 heures à 150 °C) a permis de démontrer que dans le milieu d'étude, l'alliage est **uniquement sensible à la corrosion par piqûres**, en lien avec la présence de précipités Al_3Fe autour desquels la matrice se dissout. Il est par ailleurs notable qu'aucun défaut intergranulaire n'a été observé et que les défauts de corrosion ne se sont jamais propagés au-delà de la taille moyenne d'un grain. L'alliage s'est donc révélé être particulièrement résistant à la corrosion, et particulièrement à l'état T7-20, du fait de la précipitation du zinc et du magnésium (initialement en solution solide) sous la forme de particules $\eta\text{-MgZn}_2$ lors du traitement thermique, qui a pour effet d'anoblir la matrice.

Toutefois, les essais réalisés dans les laboratoires de Constellium ont démontré une forte sensibilité de l'alliage à la CSC. Ainsi, dans un second temps, l'influence de l'état de contrainte sur le comportement électrochimique et la morphologie des défauts de corrosion a donc été évaluée, sans pour autant que l'on parvienne à mettre en évidence des modifications du comportement

électrochimique ou de la morphologie des défauts de corrosion. Cela suggère donc que dans le cas de l'alliage 7046, **le couplage d'une sollicitation mécanique et d'une exposition en milieu corrosif ne modifie pas les mécanismes de dissolution anodique.**

Une autre approche a donc été mise en œuvre, avec pour objectif la mise en évidence de l'influence de l'hydrogène. La démarche scientifique a consisté à mettre en regard l'abattement des propriétés mécaniques, la morphologie des faciès de rupture et la quantité d'hydrogène présente dans l'alliage après exposition en CSC. Ces essais ont eu lieu en deux temps : une exposition sous contrainte dans le milieu corrosif pour un temps donné, puis une rupture par traction à l'air des échantillons. **Une relation a alors pu être établie entre l'abattement des propriétés mécaniques, la présence de zones de rupture fragile sur les faciès de rupture et l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans l'alliage, confirmant le rôle de ce dernier.** A l'état T4, qui présente usuellement un faciès de rupture majoritairement intergranulaire-ductile, des zones de rupture fragile intergranulaire et transgranulaire ont été observées depuis le bord des éprouvettes et jusqu'à une profondeur significativement plus grande que les défauts de corrosion observés. A l'état T7-20, seules des zones fragiles transgranulaires profondes de 30 μm au maximum ont été observées, ce qui est en bonne adéquation avec l'abattement des propriétés mécaniques moins important pour l'état revenu.

Sur la base de ces constats, un premier mécanisme de corrosion sous contrainte en **deux étapes** a pu être proposé. La **première étape d'initiation** correspond à une phase de **chargement en hydrogène**, absorbé lors des processus de corrosion. Une fois dans l'alliage, l'hydrogène diffuse dans le réseau, ou bien le long des joints de grains qui peuvent constituer des courts-circuits de diffusion, et pénètre plus en profondeur, jusqu'à ce qu'il rencontre des sites dans lesquels il peut se piéger pour abaisser son potentiel chimique. Il a par ailleurs été noté que lors de cette étape, aucune influence de la contrainte appliquée, dans la limite du domaine d'élasticité de l'alliage, n'a pu être mise en évidence. Il apparaît donc **qu'une contrainte appliquée dans le domaine élastique n'a pas d'influence significative sur la diffusion de l'hydrogène.**

La seconde étape décrit les mécanismes en jeu lors de la rupture à l'air, selon la microstructure de l'alliage. A l'état **T4**, l'hydrogène se localiserait principalement dans les joints de grains et dans le réseau. La présence d'**hydrogène aux joints de grain en quantité suffisante conduirait à une diminution des forces de cohésion intergranulaire** expliquant d'une part la rupture intergranulaire fragile constatée au plus près des zones exposées au milieu corrosif et d'autre part la chute de ductilité. Plus en profondeur dans l'alliage, la moindre quantité d'hydrogène aux joints de grains ne permet pas une telle décohésion. Toutefois, l'action couplée de la présence d'hydrogène intragranulaire et de **l'augmentation de la plasticité locale lors de la propagation des fissures intergranulaires** favoriserait une rupture transgranulaire localisée selon des plans préférentiels.

Dans le cas de l'état **T7-20**, la **diffusion de l'hydrogène est limitée par la présence des précipités η** , d'une part parce que le chemin qu'il doit parcourir pour rejoindre les joints de grains est considérablement rallongé et d'autre part parce que ces précipités peuvent constituer des sites de piégeage fort pour l'hydrogène, bien que peu d'études permettent de le confirmer. Il en résulterait une localisation de l'hydrogène dans les premiers grains sous la surface exposée au milieu. Il est alors envisagé que, lors de la sollicitation en traction, l'hydrogène localisé dans les grains interagisse avec les dislocations pour favoriser un **mécanisme de type HELP**, favorisant la localisation de la plasticité selon des plans préférentiels et donnant lieu à une rupture transgranulaire fragile.

Identification des interactions hydrogène - microstructure

Cette première étude a donc permis d'identifier **trois paramètres microstructuraux de premier ordre - les joints de grains, les précipités durcissants et les dislocations - pour ce qui concerne le comportement de l'hydrogène dans l'alliage 7046**. Toutefois, les théories établies sur les interactions entre l'hydrogène et ces éléments microstructuraux ne reposant généralement que sur une approche macroscopique, la démarche a été poursuivie à une échelle plus locale, à l'aide d'une technique émergente : le **SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy)**. Sur la base de mesures de potentiels de surface réalisées sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique en milieu H_2SO_4 , une méthode systématique a été élaborée pour permettre d'évaluer la **profondeur de pénétration de l'hydrogène** et indirectement, de **remonter à des coefficients de diffusion apparents**. La robustesse des mesures réalisées a été démontrée par une comparaison des coefficients de diffusion mesurés sur l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20, chacun pour deux durées de chargement en hydrogène différentes. Des coefficients de diffusion, de $2,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état T4 et de $4,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état T7 ont été mesurés. **Ces mesures sont par ailleurs cohérentes avec celles trouvées dans la littérature.**

Sur la base de l'utilisation de cette technique, la troisième et dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude de l'influence des hétérogénéités microstructurales sur la pénétration de l'hydrogène dans l'alliage. La comparaison de quatre états métallurgiques, T4, T7-5, T7-20 et T7-48, traités thermiquement à 150 °C pendant respectivement 0, 5, 20 et 48 heures, a permis de démontrer l'influence des particules durcissantes sur la diffusivité de l'hydrogène. En effet, les coefficients de diffusion apparents mesurés, évoluent selon $D_{app}(T4) > D_{app}(T7 - 5) > D_{app}(T7 - 20) \approx D_{app}(T7 - 48)$, ce qui a été attribué à la coalescence des zones GP et la nucléation des précipités η' , puis à la coalescence des précipités η' et leur transition en phase stable η . Le couplage de plusieurs phénomènes a été proposé pour expliquer cette évolution des valeurs de D_{app} : **l'augmentation de la longueur du chemin à parcourir par l'hydrogène pour**

se déplacer dans le réseau quand la fraction volumique de précipités augmente et le **piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants**. Toutefois, ce dernier point reste en discussion. En effet, la stabilisation de la valeur du coefficient de diffusion apparent à partir de l'état T7-20 entre en contradiction avec une diminution supposée du nombre de particules lors de la prolongation du sur-revenu. Cependant, les différences de fractions volumiques n'ont pas pu être justifiées ici, d'une part, et d'autre part, il est également possible que le piégeage de l'hydrogène soit lié à un mécanisme plus complexe, lié à la distorsion élastique autour des précipités, en lien avec l'écart de paramètre de maille entre ceux-ci et la matrice. Des études ont été débutées en ce sens, l'objectif étant d'évaluer les champs de déformation autour des précipités durcissants avant et après chargement en hydrogène par des observations au METHR. Cette voie reste toutefois à poursuivre afin de statuer sur la question.

Ces mesures ont été couplées avec l'analyse des faciès de rupture d'éprouvettes chargées cathodiquement en hydrogène. Il en est ressorti que, dès l'état T4-5, les zones de rupture intergranulaire fragiles observées sur l'état T4, laissent place à des zones de rupture transgranulaire fragiles dont la profondeur décroît dans les états T7-20 et T7-48. Ces résultats convergent donc vers le mécanisme de rupture proposé à la suite des essais de CSC.

Enfin, des essais de désorption à température ambiante sur les états T4 et T7-20 ont permis de **confirmer le piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants** et au niveau des joints de grains. D'autre part, la comparaison de ces mesures avec l'analyse des faciès de rupture a permis de suggérer que **l'hydrogène diffusible n'a que très peu d'effet sur l'abatement des propriétés mécaniques durant les phénomènes de FPH**.

L'ensemble de ces résultats a donc permis d'avancer sur la compréhension des mécanismes en jeu pendant la phase de chargement en hydrogène. La dernière étude menée a donc logiquement été axée sur la compréhension de la seconde phase du mécanisme : la rupture à l'air. **Un transport de l'hydrogène par les dislocations a d'abord été démontré** sur la base de la comparaison du comportement mécanique de l'alliage sollicité en traction pour différentes vitesses de déformation à l'air et sous vide. La présence de bandes de rupture fragiles sur les faciès des éprouvettes et une diminution de l'allongement à rupture ont en effet été constatées suite aux sollicitations à l'air ambiant uniquement, à faible vitesse de déformation en particulier, ce qui a été associé à une absorption d'hydrogène, généré du fait de l'humidité relative de l'environnement d'essai. Un **mécanisme se basant sur les hypothèses de AIDE** a été proposé pour expliquer ce phénomène : l'absorption d'hydrogène dans les premiers sites interstitiels sous la surface favorise localement la production de dislocations qui peuvent alors piéger l'hydrogène et le drainer jusqu'au cœur de l'alliage.

D'autre part, la comparaison du comportement de l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20 a démontré que pour une même quantité d'hydrogène introduite dans le matériau, la profondeur

de fragilisation et l'abatement des propriétés mécaniques sont pourtant moins importants après un traitement de revenu. Il apparaît donc que **les précipités η' et η limitent la FPH lors des deux étapes du mécanisme de CSC : en piégeant l'hydrogène durant la première phase et en limitant leur drainage durant la seconde.**

Dans un dernier temps, il a logiquement été décidé d'évaluer la faculté de l'hydrogène à se piéger au niveau des dislocations lorsqu'il est chargé par voie cathodique, lors de la dissolution anodique en milieu corrosif ou en milieu H_2SO_4 sous polarisation. Les mesures réalisées sur des échantillons d'alliage 7046-T4 pré-écrouis ont démontré un **lien entre le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans l'alliage et la densité de dislocations**, confirmant le piégeage de cet élément au niveau des dislocations. Par ailleurs, des essais complémentaires de traction conventionnelle (vitesse de déformation de $10^{-3} s^{-1}$) après piégeage au niveau des dislocations ont mis en évidence une meilleure tenue à la FPH des échantillons pré-écrouis. Ce résultat, surprenant en première approche puisqu'il avait préalablement été montré que l'hydrogène piégé au niveau des dislocations peut être transporté par ces dernières, a été expliqué par le fait qu'une vitesse de $10^{-3} s^{-1}$ semble être trop rapide pour que les interactions H-dislocations soient maintenues lors de la mise en mouvement des dislocations. Cela suggère que **l'hydrogène ne peut être transporté par les dislocations que sous certaines conditions**. Les travaux sur le transport de l'hydrogène par les dislocations nécessitent d'être encore poursuivis à travers des observations à une échelle plus locale, éventuellement par la réalisation d'essais in-situ en MET.

Finalement, l'interprétation de l'ensemble de ces résultats a été réalisée sans prendre en compte la **diffusion intergranulaire**, alors que des essais réalisés sur des échantillons contenant moins de joints de grains ont suggéré que ce processus **contribue majoritairement à la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage**. Pour que le mécanisme de CSC soit complet, il est donc également nécessaire de prendre en considération l'influence de la microstructure aux joints de grains : la présence de précipités intergranulaires et d'une PFZ dans les états revenus. En effet, à l'état T4, le faible nombre de précipités intergranulaires facilite la diffusion de l'hydrogène aux joints tandis qu'au contraire, à l'état T7-20, la diffusion intergranulaire serait rapidement limitée par la présence des précipités intergranulaires dont la taille, d'après la littérature est suffisamment importante pour piéger l'hydrogène ou permettre une recombinaison de cet élément en dihydrogène.

Réponse à la problématique et perspectives générales

A l'issue de ces travaux, un mécanisme complet a finalement été proposé pour décrire les mécanismes de CSC dans l'alliage d'aluminium 7046, faisant ainsi progresser la problématique. Il est évident, au vu des travaux de la littérature, qu'établir un mécanisme universel paraît utopique ; toutefois, l'intérêt ici réside dans le fait que l'influence de l'hydrogène a pu être étudiée sans qu'elle ne soit écartée par les phénomènes de dissolution anodique. Un certain nombre de réponses ont été apportées et peuvent être transposées à d'autres mécanismes, notamment dans des alliages dans lesquels l'influence de la contrainte serait plus significative que sur le 7046. Il apparaît clairement qu'une optimisation métallurgique de l'alliage 7046 vis-à-vis de sa tenue en CSC consiste à produire une microstructure dans laquelle les joints de grains sont le moins susceptibles d'être enrichis en hydrogène, configuration qui correspond aux états revenus, du fait du piégeage de l'hydrogène par les précipités intragranulaires en particulier. De même, il est possible d'envisager l'élaboration de microstructures qui réduisent la sensibilité de l'alliage à la corrosion, de sorte à réduire les cinétiques de production d'hydrogène à sa surface. Une étude focalisée sur la détermination d'un consensus optimal entre ces deux paramètres pourrait permettre d'aboutir à une microstructure présentant un minimum de sensibilité à la FPH.

Par ailleurs, la sensibilité de l'alliage à la FPH en présence d'humidité dans l'air sous certaines conditions de sollicitation constitue également un point supplémentaire à explorer. Des premiers essais réalisés dans une enceinte sous vapeur d'eau ont en effet démontré que, dans un tel milieu, l'hydrogène peut pénétrer en quantité jusqu'à 10 fois supérieure à celle mesurée après chargement en milieu aqueux. Dans le contexte de l'industrie automobile, ce point ne peut donc pas être négligé, notamment pour des pièces subissant des contraintes de fatigue.

Enfin, ces travaux ont également ouvert à l'utilisation du SKPFM pour répondre à la problématique hydrogène sur les alliages d'aluminium ce qui constitue une nouvelle voie à élargir. Beaucoup de questions restent en suspens cependant quant à la compréhension du lien entre la valeur du potentiel de surface et la présence d'hydrogène dans l'alliage et nécessitent d'être plus approfondies. Il a notamment été constaté que des mesures réalisées sur des alliages de natures différentes (7046, 2024, inconel 718) pouvaient mener à une réponse en potentiel totalement opposée. Pour approfondir les questions que cela soulève, des études complémentaires reposant sur des mesures électrochimiques réalisées par SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy) ont déjà débuté dans l'optique de déterminer s'il existe une relation entre la réponse électrochimique locale de l'alliage chargé en hydrogène et les mesures réalisées par SKPFM. De premiers essais concluants suggèrent qu'une poursuite dans cette voie pourrait également présenter un grand intérêt.

Références bibliographiques

- [1] Aluminium in cars, in: EAA Broch., (2012).
 - [2] J. Hirsch, Recent development in aluminium for automotive applications, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2014) 1995–2002. doi:10.1016/S1003-6326(14)63305-7.
 - [3] T. Mao, T. Altan, Aluminum sheet forming for automotive applications, Part I, *Stamp. J.* (2013).
 - [4] C. Larignon, Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024-T351, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).
 - [5] C. Vargel, *Métallurgie de l'aluminium*, Tech. l'Ingénieur. (2010).
 - [6] A. Cassell, *Durability of Lean 7xxx Series Aluminium Alloys*, Thèse de l'université de Manchester, (2013).
 - [7] S.B. Pinlung, *7xxx Aluminum Sheets for Automotive Applications*, (2015).
 - [8] N.J.H. Holroyd, G.M. Scamans, Stress corrosion cracking in Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys in saline environments, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 1230–1253. doi:10.1007/s11661-012-1528-3.
 - [9] W. Gruhl, *Zeitschrift fuer Metallkunde, Zeitschrift fuer Met.* 75 (1984) 819–826.
 - [10] A.C.U. Rao, V. Vasu, M. Govindaraju, K.V.S. Srinadh, Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 26 (2016)) 1447–1471. doi:10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
 - [11] B. Dubost, P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, *Tech. l'Ingénieur* (2015) 1–37.
 - [12] S. Chayong, H. Atkinson, P. Kapranos, S. Chayong, H. Atkinson, Multistep induction heating regimes for thixoforming 7075 aluminium alloy, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 490–496. doi:10.1179/026708304225012341.
 - [13] F. Andreatta, *Local electrochemical behaviour of 7xxx aluminium alloys*, Thèse de l'université de Delft, 2004.
 - [14] G. Liu, G.-J. Zhang, X.-D. Ding, J. Sun, K.-H. Chen, Dependence of fracture toughness on multiscale second phase particles in high strength Al alloys, *Mater. Sci. Technol.* 19 (2003) 887–896. doi:10.1179/026708303225004314.
 - [15] P. Rometsch, Y. Zhang, S. Knight, Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys — Some recent developments, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2003) 2003–2017. doi:10.1016/S1003-6326(14)63306-9.
 - [16] E. Mattsson, L.O. Gullman, L. Knutsson, R. Sundberg, B. Thundal, Mechanism of exfoliation (layer corrosion) of Al-5%Zn-1%Mg, *Br. Corros. J.* 6 (1971) 73–83.
 - [17] N. Ryum, The influence of a precipitate-free zone on the mechanical properties of an Al-Mg-Zn alloy, *Acta Metall.* 16 (1968) 327–332.
 - [18] A. Deschamps, Y. Bréchet, Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al – Zn – Mg – (Zr) alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 251 (1998) 200–207.
-

- [19] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Structures cristallines, in: *Métallurgie - Du Minéral Au Matériau*, (1997) 287–327.
- [20] R. Develay, Traitements thermiques des alliages d'aluminium, *Tech. l'Ingénieur. M 1290* (2012).
- [21] L. Christodoulou, H. Flower, Hydrogen embrittlement and trapping in Al6%-Zn-3%-Mg, *Acta Metall.* 28 (1980) 481–487. doi:10.1016/0001-6160(80)90138-8.
- [22] J. Embury, R. Nicholson, The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg, *Acta Metall.* 13 (1965) 403–417. doi:10.1016/0001-6160(65)90067-2.
- [23] Q. Puydt, Comportement mécanique de soudures en alliage d'aluminium de la série 7xxx : de la microstructure à la modélisation de la rupture, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (2012).
- [24] J.Z. Liu, J.H. Chen, X.B. Yang, S. Ren, C.L. Wu, H.Y. Xu, J. Zou, Revisiting the precipitation sequence in Al-Zn-Mg-based alloys by high-resolution transmission electron microscopy, *Scr. Mater.* 63 (2010) 1061–1064. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.08.001.
- [25] H. Löffler, I. Kovács, J. Lendvai, Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2215–2240.
- [26] J.K. Park, a. J. Ardell, Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075, *Acta Metall.* 34 (1986) 2399–2409. doi:10.1016/0001-6160(86)90143-4.
- [27] J.K. Park, A.J. Ardell, Microstructures of the Commercial 7075 Al Alloy in the T651 and T7 Tempers, *Metall. Trans. A.* 14A (1983) 1957–1965.
- [28] C.E. Lyman, Investigation of the Early Stages of Precipitation in an Al-Zn-Mg Alloy, 7 (1976) 3–8.
- [29] J.J. Thompson, E.S. Tankins, V.S. Agarwala, A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7XXX aluminium alloys, *Mater. Perform.* 26 (1987) 45–52.
- [30] L.K. Berg, J. Gjønnnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L.R. Wallenberg, GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging, *Acta Mater.* 49 (2001) 3443–3451. doi:10.1016/S1359-6454(01)00251-8.
- [31] T. Engdahl, V. Hansen, P.J. Warren, K. Stiller, Investigation of fine scale precipitates in Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments, *Mater. Sci. Eng. A.* 327 (2002) 59–64. doi:10.1016/S0921-5093(01)01876-7.
- [32] K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete, J. Gjønnnes, Investigation of precipitation in an Al - Zn - Mg alloy after two-step ageing treatment at 100 ° and 150 ° C, 270 (1999) 55–63.
- [33] G.W. Lorimer, R.B. Nicholson, Further results on the nucleation of precipitates in the Al-Zn-Mg system, *Acta Metall.* 14 (1965) 1009–1013.
- [34] A. Deschamps, Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1997).
- [35] M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, A. Deschamps, Characterisation of the composition and volume fraction of η' and η precipitates in an Al-Zn-Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy, *Acta Mater.* 53 (2005) 2881–2892. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.004.
- [36] X.Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnnes, L.R. Wallenberg, HREM study and structure modeling of the

- η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys, *Acta Mater.* 47 (1999) 2651–2659. doi:10.1016/S1359-6454(99)00138-X.
- [37] A. Kverneland, V. Hansen, G. Thorkildsen, H.B. Larsen, P. Pattison, X.Z. Li, J. Gjønnnes, Transformations and structures in the Al-Zn-Mg alloy system: A diffraction study using synchrotron radiation and electron precession, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 880–887. doi:10.1016/j.msea.2010.10.001.
- [38] Z. Li, Y. Xiong, B. Zhang, F. Wang, H. Liu, Investigation of structural evolution and mechanical properties during two-step ageing treatment at 115 and 160 °C in an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched thick plate, *Mater. Charact.* 59 (2007) 278–282.
- [39] T. Marlaud, Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [40] Z. Li, B. Xiong, Y. Zhang, B. Zhu, F. Wang, H. Liu, Investigation of microstructural evolution and mechanical properties during two-step ageing treatment at 115 and 160 °C in an Al – Zn – Mg – Cu alloy pre-stretched thick plate, *Mater. Charact.* 59 (2007) 2–6. doi:10.1016/j.matchar.2007.01.006.
- [41] Y. Deng, Z. Yin, F. Cong, Intermetallic phase evolution of 7050 aluminum alloy during homogenization, *Intermetallics.* 26 (2012) 114–121. doi:10.1016/j.intermet.2012.03.006.
- [42] S. Chen, K. Chen, P. Dong, S. Ye, L. Huang, Effect of heat treatment on stress corrosion cracking, fracture toughness and strength of 7085 aluminum alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 24 (2014) 2320–2325. doi:10.1016/S1003-6326(14)63351-3.
- [43] P.K. Rout, M.M. Ghosh, K.S. Ghosh, Microstructural, mechanical and electrochemical behaviour of a 7017 Al-Zn-Mg alloy of different tempers, *Mater. Charact.* 104 (2015) 49–60. doi:10.1016/j.matchar.2015.03.025.
- [44] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Partie 4 : Métallurgie mécanique, in: *Métallurgie - Du Minerai Au Matériau*, (2013).
- [45] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie : Du minerai au matériau*, (2013).
- [46] P.K. Rout, M.M. Ghosh, K.S. Ghosh, Microstructural, mechanical and electrochemical behaviour of a 7017 Al-Zn-Mg alloy of different tempers, *Mater. Charact.* 104 (2015) 49–60. doi:10.1016/j.matchar.2015.03.025.
- [47] D. Dumont, Relations Microstructure / Ténacité dans les alliages aéronautiques de la série 7000, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (2001).
- [48] A.K. Vasudévan, R.D. Doherty, Grain boundary ductile fracture in precipitation hardened aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 1193–1219. doi:10.1016/0001-6160(87)90001-0.
- [49] N. Unwin, G.C. Smith, Microstructure and mechanical properties of Al-6% Zn-3% Mg, *J. Inst. Met.* 97 (1969) 299–310.
- [50] T. Pardoën, D. Dumont, A. Deschamps, Y. Brechet, Grain boundary versus transgranular ductile failure, *J. Mech. Phys. Solids.* 51 (2003) 637–665. doi:10.1016/S0022-5096(02)00102-3.
- [51] M. Colombié, Aluminium et alliages d'aluminium, in: *Matériaux Métalliques*, 2eme ed., (2008)347–494.
- [52] M. Puiggali, A. Zielinski, J.M. Olive, E. Renauld, D. Desjardins, M. Cid, Effect of microstructure

- on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, *Corros. Sci.* 40 (1998) 805–819.
- [53] J.C. Lin, H.L. Liao, W.D. Jehng, C.H. Chang, S.L. Lee, Effect of heat treatments on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3139–3156. doi:10.1016/j.corsci.2005.11.009.
- [54] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Partie 5 : La corrosion, in: *Métallurgie Du Minerai Au Matériau*, (2013) 913–1109.
- [55] P. Marcus, V. Maurice, H.H. Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2698–2704. doi:10.1016/j.corsci.2008.06.047.
- [56] Y. Liu, a. Laurino, T. Hashimoto, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.M. Scamans, C. Blanc, W.M. Rainforth, M.F. Frolish, Corrosion behaviour of mechanically polished AA7075-t6 aluminium alloy, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 185–188. doi:10.1002/sia.3136.
- [57] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140.
- [58] J. Tardelli, Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74 : Approche multi-échelle de matériaux polyphasés, Thèse de l'Université de Lorraine, (2012).
- [59] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 39 (1997) 495–510.
- [60] C. Augustin, Prédiction des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [61] W. Zhang, G.S. Frankel, Localized Corrosion Growth Kinetics in AA2024 Alloys, (2002) 510–519. doi:10.1149/1.1513984.
- [62] Q. Meng, G.S. Frankel, Effect of Cu Content on Corrosion Behavior of 7xxx Series Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B271–B283. doi:10.1149/1.1695385.
- [63] Z. Zhao, Role of surface active layers on localized breakdown of aluminum alloy 7075, The Thèse de l'Ohio State University, (2006).
- [64] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate and chromic media, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 237–249. doi:10.1016/S0169-4332(02)01240-0.
- [65] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743–1767. doi:10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
- [66] C. Blanc, G. Mankowski, Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys, *Corros. Sci.* 40 (1998) 411–429.
- [67] A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, B. Rout, D. Jamieson, A.E. Hughes, Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 90–103. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.043.
- [68] J. Harding, K. Atkinson, R. Grimes, Experiment and theory of diffusion in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 554–59. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03340.x.
- [69] C.M. Liao, R.P. Wei, Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys, *Electrochim. Acta.* 45 (1999)
-

- 881–888. doi:10.1016/S0013-4686(99)00299-6.
- [70] J.R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3053–3067. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.043.
- [71] D.W. Hoepfner, C.A. Arriscorreta, Exfoliation corrosion and pitting corrosion and their role in fatigue predictive modeling: State-of-the-art review, *Int. J. Aerosp. Eng.* 2012 (2012) 1–29. doi:10.1155/2012/191879.
- [72] L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1194–1198. doi:10.1149/1.2127591.
- [73] N. Pauze, Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée, Thèse de l'école Nationale des Mines de Saint-Etienne (2009).
- [74] U.R. Evans, XVI. - The passivity of metals. Part II. The breakdown of the protective film and the origin of corrosion currents, *J. Electrochem. Soc.* (1929) 91–110.
- [75] J.M. Kolotyrkin, Effects of Anions on the Dissolution Kinetics of Metals, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 209. doi:10.1149/1.2428048.
- [76] M. Shao, Y. Fu, R. Hu, C. Lin, A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique, *Mater. Sci. Eng. A.* 344 (2003) 323–327. doi:10.1016/S0921-5093(02)00445-8.
- [77] ASTM G 46 - 94 : Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, in: *Annu. B. ASTM Stand.*, (2005)1–8. doi:10.1520/G0046-94R05.2.
- [78] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier S, 2004.
- [79] ASTM G 46 - 94 : Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, in: *Annu. B. ASTM Stand.*, (2005) 1–8. doi:10.1520/G0046-94R05.2.
- [80] T.S. Huang, S. Zhao, G.S. Frankel, D.A. Wolfe, A statistical model for localized corrosion in 7xxx aluminum alloys, *Corrosion.* 63 (2007) 819–827. doi:10.5006/1.3278431.
- [81] D. Santanu, S. Palit Sagar, S. Dey, A. Prakash, I. Chattoraj, Quantification of pitting in two tempers of 7075 aluminium alloy by non-destructive evaluation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1818–1823. doi:10.1016/j.corsci.2010.01.023.
- [82] G. Deshais, S.B. Newcomb, Anodic dissolution: its characterisation and relevance to corrosion and stress corrosion cracking in 7XXX alloys, *Int. Symp. Alum. Surf. Sci. Technol.* (n.d.) 277–282. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1144864> (accessed May 12, 2017).
- [83] M.C. Reboul, J. Bouvaist, Exfoliation corrosion mechanisms in the 7020 aluminium alloy, *Mater. Corros.* 30 (1979) 700–712. doi:10.1002/maco.19790301006.
- [84] J.D. Robson, P.B. Prangnell, Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys, *Acta Mater.* 49 (2001) 599–613.
- [85] D. Najjar, Compétition entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène dans le processus de fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage Al-Zn-Mg-Cu 7150 sollicité en traction lente en milieu chloruré (NaCl 3%), Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [86] M. Speidel, Stress corrosion cracking of aluminum alloys, *Metall. Trans. A.* 6 (1975) 631--651. doi:10.1007/BF02672284.
- [87] M.B. Kannan, V.S. Raja, A.K. Mukhopadhyay, Determination of true stress corrosion

- cracking susceptibility index of a high strength Al alloy using glycerin as the non-corrosive atmosphere, *Scr. Mater.* 51 (2004) 1075–1079. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.08.002.
- [88] J. Albrecht, a. W. Thompson, I.M. Bernstein, The role of microstructure in hydrogen-assisted fracture of 7075 aluminum, *Metall. Trans. A.* 10 (1979) 1759–1766. doi:10.1007/BF02811712.
- [89] M. Talianker, B. Cina, Retrogression and reaging and the role of dislocations in the stress corrosion of 7000-type aluminum alloys, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 2087–2092. doi:10.1007/BF02650294.
- [90] A.C.U. Rao, V. Vasu, M. Govindaraju, K.V.S. Srinadh, Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 1447–1471. doi:10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
- [91] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 5 (2016) 557–569. doi:10.1007/s13632-016-0319-4.
- [92] G.M. Scamans, R. Alani, P.R. Swann, Pre-exposure embrittlement and stress corrosion failure in AlZnMg Alloys, *Corros. Sci.* 16 (1976) 443–459. doi:10.1016/0010-938X(76)90065-2.
- [93] D.A. Hardwick, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, The effect of copper content and microstructure on the hydrogen embrittlement of Al-6Zn-2Mg alloys, *Metall. Trans. A.* 14 (1983) 2517–2526. doi:10.1007/BF02668893.
- [94] D. Najjar, T. Magnin, T. Warner, Influence of critical surface defects and localized competition between anodic dissolution and hydrogen effects during stress corrosion cracking of a 7050 aluminium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 238 (1997) 293–302. doi:10.1016/S0921-5093(97)00369-9.
- [95] S.P. Knight, K. Pohl, N.J.H. Holroyd, N. Birbilis, P.A. Rometsch, B.C. Muddle, R. Goswami, S.P. Lynch, Some effects of alloy composition on stress corrosion cracking in Al – Zn – Mg – Cu alloys, *Corros. Sci.* 98 (2015) 50–62. doi:10.1016/j.corsci.2015.05.016.
- [96] B. Sarkar, M. Marek, A. Starke, The effect of copper content and heat treatment on the stress corrosion characteristics of Al-6Zn-2Mg-X Cu alloys, *Metall. Trans. A.* 12A (1981) 1939–1943.
- [97] R.H. Jones, V.Y. Gertsman, J.S. Vetrano, C.F. Windisch, Crack-particle interactions during intergranular stress corrosion of AA5083 as observed by cross-section transmission electron microscopy, *Scr. Mater.* 50 (2004) 1355–1359. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.01.038.
- [98] M.E. Stroe, Hydrogen embrittlement of ferrous materials, Université Libre de Bruxelles.(2006)doi:10.1016/j.corsci.2006.02.011.
- [99] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, L. Lacroix, G. Odemer, C. Blanc, Investigation of Kelvin probe force microscopy efficiency for the detection of hydrogen ingress by cathodic charging in an aluminium alloy, *Scr. Mater.* 68 (2013) 479–482. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.11.026.
- [100] 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. doi:10.1016/j.corsci.2012.12.005.
- [101] H.K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sirois, P. Rozenak, S. Spooner, J.S. Lin, Hydrogen in aluminum, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 260–264. doi:10.1016/S0925-8388(96)02968-4.
-

- [102] R.P. Gangloff, B.P. Somerday, Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies - Volume 1, 2012.
- [103] J. Chêne, L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement, *PlastOx 2007 - Mécanismes Mécanique Des Interact. Plast. - Environ. 2007* (2009) 131–145. doi:10.1051/ptox/2009010.
- [104] C. Wolverton, V. Ozoliņš, M. Asta, Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 144109. doi:10.1103/PhysRevB.69.144109.
- [105] J.R. Scully, G. a. Young Jr., S.W. Smith, Hydrogen Solubility, Diffusion and Trapping in High Purity Aluminum and Selected Al-Base Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 331–337 (2000) 1583–1600. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.331-337.1583.
- [106] A. M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, Fragilisation des aciers par l'hydrogène: mécanismes, *Les Tech. L'ingénieur*33 (2000) 1–12.
- [107] G.M. Pressouyre, A classification of hydrogen traps in steel, *Metall. Trans. A.* 10 (1979) 1571–1573. doi:10.1007/BF02812023.
- [108] S. Lynch, Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms, *Corros. Rev.* 30 (2012) 105–123. doi:10.1515/corrrev-2012-0502.
- [109] G.A. Young, J.R. Scully, The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum, *Acta Metall.* 18 (1998) 6337–6349. doi:10.1016/0001-6160(70)90078-7.
- [110] H. Saitoh, Y. Iijima, K. Hirano, Behaviour of hydrogen in pure aluminium, Al-4 mass% Cu and Al-1 mass% Mg₂Si alloys studied by tritium electron microautoradiography, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5739–5744. doi:10.1007/BF00349974.
- [111] G. Itoh, K. Koyama, M. Kanno, Evidence for the transport of impurity hydrogen with gliding dislocations in aluminum, *Script. Mat.* 35 (1996) 695–698.
- [112] N. Ben Ali, Caractérisation et modélisation micromécanique de la propagation de fissures fragiles par effet de l'hydrogène dans les alliages AA7xxx, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2011).
- [113] G. Scamans, N. Holroyd, C. Tuck, The role of Magnesium Segregation in the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys, *Corros. Sci.* 27 (1987) 329–347. doi:10.1016/0010-938X(87)90076-X.
- [114] N. Takano, Hydrogen diffusion and embrittlement in 7075 aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 483–484 (2008) 336–339. doi:10.1016/j.msea.2006.08.144.
- [115] A.S. El-Amoush, An investigation of hydrogen-induced hardening in 7075-T6 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 497–501. doi:10.1016/j.jallcom.2007.10.126.
- [116] N. Ben Ali, D. Tanguy, R. Estevez, Effects of microstructure on hydrogen-induced cracking in aluminum alloys, *Scr. Mater.* 65 (2011) 210–213. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.04.008.
- [117] G.M. Bond, I.M. Robsertson, H.K. Birnbaum, The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 2289–2296. doi:10.1016/0001-6160(89)90234-4.
- [118] A.S. El-Amoush, Investigation of corrosion behaviour of hydrogenated 7075-T6 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 171–177. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.045.
- [119] P. Combrade, T. Magnin, Chapitre 8 : Fissuration “assistée” par l'environnement, in: *Corros. Des Métaux Alliages* (2002) 229–258.

- [120] C. Zapffe, Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement, *J. Iron Steel Inst.* 154 (1946) 123–134.
- [121] A.-M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes*, Tech. l'Ingénieur. (2000).
- [122] A.R. Troiano, The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals, *Trans. ASM.* 52 (1960) 54–80.
- [123] G.M. Bond, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 2289–2296. doi:10.1016/0001-6160(89)90234-4.
- [124] S.P. Lynch, Mechanisms of stress-corrosion cracking and liquid-metal embrittlement in Al-Zn-Mg bicrystals, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3329–3338.
- [125] T. Magnin, a. Chambreuil, B. Bayle, The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys, *Acta Mater.* 44 (1996) 1457–1470. doi:10.1016/1359-6454(95)00301-0.
- [126] M.O. Speidel, Hydrogen Embrittlement, in: A.R. Troiano, R. Gibala, R.F. Hehemann, *Hydrogen Embrittlement Stress Corrosion Cracking*, (1984) 271–296.
- [127] A. Oudriss, S. Le Guernic, Z. Wang, B. Osman Hoch, J. Bouhattate, E. Conforto, Z. Zhu, D.S. Li, X. Feugas, Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS, *Mater. Lett.* 165 (2016) 217–222. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.016.
- [128] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, X. Feugas, The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel, *Scr. Mater.* 66 (2012) 37–40. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.09.036.
- [129] S.P. Lynch, Comments on “A unified model of environment-assisted cracking,” *Scr. Mater.* 61 (2009) 331–334. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.02.031.
- [130] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A.* 176 (1994) 191–202. doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
- [131] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”), *Metall. Trans.* 3 (1972) 441–455. doi:10.1007/BF02642048.
- [132] H. Kamoutsi, G.N. Haidemenopoulos, V. Bontozoglou, P. V. Petroyiannis, S.G. Pantelakis, Effect of prior deformation and heat treatment on the corrosion-induced hydrogen trapping in aluminium alloy 2024, *Corros. Sci.* 80 (2014) 139–142. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.021.
- [133] G. Bond, I. Robertson, H. Birnbaum, Effects of hydrogen on deformation and fracture processes in high-purity aluminium, *Acta Metall.* 36 (1988) 2193–2197. doi:10.1016/0001-6160(88)90320-3.
- [134] I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics, *Eng. Fract. Mech.* 68 (2001) 671–692. doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
- [135] G. Lu, Q. Zhang, N. Kioussis, E. Kaxiras, Hydrogen-enhanced local plasticity in aluminum: an ab initio study., *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 95501. doi:10.1103/PhysRevLett.87.095501.
- [136] P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on the interaction between dislocations, *Acta Mater.* 46 (1998) 1749–1757. doi:10.1016/S1359-6454(97)00349-2.
-

- [137] M. Dadfarnia, M.L. Martin, A. Nagao, P. Sofronis, I.M. Robertson, Journal of the Mechanics and Physics of Solids Modeling hydrogen transport by dislocations, *J. Mech. Phys. Solids*. 78 (2015) 511–525. doi:10.1016/j.jmps.2015.03.002.
- [138] P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum, *Acta Mater.* 47 (1999) 2991–2998. doi:10.1016/S1359-6454(99)00156-1.
- [139] P.N. Anyalebechi, Hydrogen diffusion in Al-Li alloys, *Metall. Trans. B*. 21 (1990) 649–655. doi:10.1007/BF02654243.
- [140] H. Yamada, M. Tsurudome, N. Miura, K. Horikawa, N. Ogasawara, Ductility loss of 7075 aluminum alloys affected by interaction of hydrogen, fatigue deformation, and strain rate, *Mater. Sci. Eng. A*. 642 (2015) 194–203. doi:10.1016/j.msea.2015.06.084.
- [141] J.M. Ducéré, M.D. Rouhani, C. Rossi, A. Estève, Role of impurities, defects and their complexes on the trapping of hydrogen in bulk aluminum and on the Al (111) surface, *Comp. Mat. Sci.* 126 (2017) 272–279. doi:10.1016/j.commat.2016.09.047.
- [142] S. Frappart, Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité, Thèse de l'Université de La Rochelle, (2014).
- [143] Y. Iijima, S.I. Yoshida, H. Saitoh, H. Tanaka, K.I. Hirano, Hydrogen trapping and repelling in an Al-6 wt % Zn-2 wt % Mg alloy, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 5735–5738. doi:10.1007/BF01119730.
- [144] C. Meng, D. Zhang, L. Zhuang, J. Zhang, Correlations between stress corrosion cracking, grain boundary precipitates and Zn content of Al-Mg-Zn alloys, *J. Alloys Compd.* 655 (2016) 178–187. doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.159.
- [145] C. Berne, Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés - Conception d'un test accéléré d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2015).
- [146] J. Courbon, J.-N. Theillout, Résistance des matériaux, *Tech. L'ingénieur*. (1988). <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=16443336>.
- [147] M.J. Robinson, Mathematical modelling of exfoliation corrosion in high strength aluminium alloys, *Corros. Sci.* 22 (1982) 775–790. doi:10.1016/0010-938X(82)90013-0.
- [148] A. Deschamps, Y. Brechet, Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al - Zn - Mg - (Zr) alloy, *Mat. Sci. and Eng. A* 251 (1998) 200–207.
- [149] J.C.F. Millett, N.K. Bourne, M.R. Edwards, The effect of heat treatment on the shock induced mechanical properties of the aluminium alloy, 7017, *Script. Mat.* 51 (2004) 967–971. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.07.020.
- [150] M. Gräf, E. Hornbogen, Observation of ductile fracture of an Al-Zn-Mg-alloy, *Acta Met.* 25 (1977) 883–889.
- [151] B.P. Lynch, Tensile Deformation and Fracture in High-Strength Al-Zn-Mg Alloys, *Met. Sci. J.* 7 (1973) 93–99.
- [152] I. Kirman, I. Kirman, N. Haven, I. Nickel, H. Treatment, F.T. Testing, The Relation Between Microstructure and Toughness in 7075 Aluminum Alloy, *Metall. Trans.* 2 (1971) 1761–1770.
- [153] G.M. Ludtka, D.E. Laughlin, The Influence of Microstructure and Strength on the Fracture

- Mode and Toughness of 7XXX Series Aluminum Alloys, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 411-425.
- [154] S. Maitra, G.C. English, Mechanism of localized corrosion of 7075 alloy plate, *Metall. Trans. A*. 12 (1981) 535–541. doi:10.1007/BF02648553.
- [155] S. Maitra, G.C. English, Environmental factors affecting localized corrosion of 7075-t7351 aluminum alloy plate, *Metall. Trans. A*. 13 (1982) 161–166. doi:10.1007/BF02642428.
- [156] T. Ramgopal, P.I. Gouma, G.S. Frankel, Role of Grain-Boundary Precipitates and Solute-Depleted Zone on the Intergranular Corrosion of Aluminum Alloy 7150, *Corrosion* 58 (2002) 687–697. doi:10.5006/1.3287699.
- [157] P.L. Bensussan, D.A. Jablonski, R.M. Pelloux, A study of creep crack growth in 2219-T851, *Metall. Trans. A*. 15 (1984) 107–120. doi:10.1007/BF02644392.
- [158] P.K. Poulouse, J.E. Morral, A.J. Mcevely, Stress Corrosion Crack Velocity and Grain Boundary Precipitates in an Al-Zn-Mg Alloy, *Mater. Trans.* 5 (1974) 1393–1400.
- [159] R.G. Song, W. Dietzel, B.J. Zhang, W.J. Liu, M.K. Tseng, A. Atrens, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Acta Mater.* 52 (2004) 4727–4743. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.023.
- [160] J.R. Scully, G.A. Young, S.W. Smith, Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys, in: *Gaseous Hydrog. Embrittlement Mater. Energy Technol.*, Elsevier, (2012) 707–768. doi:10.1533/9780857093899.3.707.
- [161] A.W. Thompson, Ductile fracture topography: Geometrical contributions and effects of hydrogen, *Metall. Trans. A*. 10 (1979) 727–731. doi:10.1007/BF02658394.
- [162] J. Deleume, Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l’amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l’alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, Thèse de l’Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [163] S.P. Lynch, Comments on “A unified model of environment-assisted cracking,” *Scr. Mater.* 61 (2009) 331–334. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.02.031.
- [164] M.C. Lafouresse, M.-L. de Bonfils-Lahovary, C. Charvillat, L. Oger, L. Laffont, C. Blanc, A Kelvin probe force microscopy study of hydrogen insertion and desorption into 2024 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 760–766. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.143.
- [165] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [166] Bruker, TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, in: *User’s Man. (Bruker AXS, Karlsruhe, Ger)*, (2005).
- [167] S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, Ultramicroscopy High-angle triple-axis specimen holder for three-dimensional diffraction contrast imaging in transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*. 111 (2011) 1168–1175. doi:10.1016/j.ultramic.2011.03.021.
- [168] G.K. Williamson, R.E. Smallman, The Use of Fourier Analysis in the Interpretation of X-ray Line Broadening from Cold-Worked Iron and Molybdenum, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 574–581. doi:10.1107/S0365110X54001879.
- [169] G.K. Williamson, R.E. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philos. Mag.* 1 (1956) 37–41.
- [170] H. Adachi, Y. Miyajima, M. Sato, N. Tsuji, Evaluation of Dislocation Density for 1100

- Aluminum with Different Grain Size during Tensile Deformation by Using In-Situ X-ray Diffraction Technique, *Mater. Trans.* 56 (2015) 671–678. doi:10.2320/matertrans.L-M2015803.
- [171] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, S.M. Monir-Vaghefi, Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2759–2763. doi:10.1016/j.msea.2010.01.033.
- [172] 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. doi:10.1016/j.corsci.2012.04.005.
- [173] A. Korchef, A. Kahoul, Corrosion Behavior of Commercial Aluminum Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing, *International Journal of Corrosion* 2013 (2013) 1-11. doi : 10.1155/2013/983261.
- [174] A. Laurino, E. Andrieu, J.-P. Harouard, J. Lacaze, M.-C. Lafont, G. Odemer, C. Blanc, Corrosion Behavior of 6101 Aluminum Alloy Strands for Automotive Wires, 160 (2013). doi:10.1149/2.080311jes.
- [175] G.I. Rosen, D. Juul Jensen, A.A. Hughes, N. Hansen, Microstructure and local crystallography of cold rolled aluminium, *Acta Metall.* 43 (1995) 2563–2579.
- [176] N. Takata, F. Yoshida, K. Ikeda, H. Nakashima, H. Abe, Abnormal Grain Growth of Off-Cube Grains in High Purity Aluminum Foils with Cube Texture, *Mater. Trans.* 46 (2005) 2975–2980. doi:10.2320/matertrans.46.2975.
- [177] G.C. Hasson, C. Goux, Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination, *Scr. Metall.* 5 (1971) 889–894. doi:10.1016/0036-9748(71)90064-0.
- [178] F. Nadeau, Etude des conditions limitant la croissance anormale des grains dans les joints soudés par friction-malaxage lors du traitement thermique de l'alliage d'aluminium AA5083, *Maîtrise en génie de la métallurgie et des matériaux*, Québec, Canada, (2013).
- [179] C.E. Buckley, H.K. Birnbaum, Characterization of the charging techniques used to introduce hydrogen in aluminum, *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002) 649–653. doi:10.1016/S0925-8388(01)01496-7.
- [180] S. Evers, C. Senöz, M. Rohwerder, Spatially resolved high sensitive measurement of hydrogen permeation by scanning Kelvin probe microscopy, *Electrochim. Acta.* 110 (2013) 534–538. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.171.
- [181] M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe, Spatially and Kinetically Resolved Mapping of Hydrogen in a Twinning-Induced Plasticity Steel by Use of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C638–C647. doi:10.1149/2.0131512jes.
- [182] A. Fredholm, Monocristaux d'alliages base nickel: relation entre composition, microstructure et comportement en fluage a haute temperature, *Thèse de l'école des Mines de Paris*, (1987).
- [183] T. Malis, M.C. Chaturvedi, Grain-boundary segregation in an Al - 8 wt % Mg alloy, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1479–1486.
- [184] E. Pouillier, Hydrogen-induced Intergranular Fracture of Aluminum-Magnesium Alloys, *Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris*, (2011).
- [185] H. Yamada, M. Tsurudome, N. Miura, K. Horikawa, N. Ogasawara, Ductility loss of 7075

- aluminum alloys affected by interaction of hydrogen, fatigue deformation, and strain rate, *Mater. Sci. Eng. A.* 642 (2015) 194–203. doi:10.1016/j.msea.2015.06.084.
- [186] G.M. Bond, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 2289–2296. doi:10.1016/0001-6160(87)90076-9.
- [187] G.M. Scamans, Evidence for crack-arrest markings on intergranular stress corrosion fracture surfaces in Al-Zn-Mg alloys, *Metall. Trans. A.* 11 (1980) 846–850. doi:10.1007/BF02661215.
- [188] M.B. Kannan, V.S. Raja, Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5495–5499. doi:10.1007/s10853-006-0287-1.
- [189] D. Nguyen, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, Microstructural effects on hydrogen embrittlement in a high purity 7075 aluminum alloy, *Acta Metall.* 35 (1987) 2417–2425. doi:10.1016/0001-6160(87)90139-8.
- [190] T. Chida, Y. Hagihara, E. Akiyama, K. Iwanaga, S. Takagi, Comparison of Constant Load, SSRT and CSRT Methods for Hydrogen Embrittlement Evaluation Using Round Bar Specimens of High Strength Steels, *ISIJ Int.* 56 (2016) 1268–1275. doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-565.
- [191] J.W. Watson, Y.Z. Shen, M. Meshii, Effect of cathodic charging on the mechanical properties of aluminum, *Metall. Mater. Trans. A.* 19 (1988) 2299–2304.
- [192] J. Chêne, A. Brass, Hydrogen transport by mobile dislocations in nickel base superalloy single crystals, *Scr. Mater.* 40 (1999) 537–542. doi:10.1016/S1359-6462(98)00451-5.
- [193] R.C. Frank, R.J. Lauf, C.J. Altstetter, Application of the McNabb-Foster Trapping Equations to the Diffusion of Oxygen in Dilute Niobium Alloys, 13 (1982) 539–543.
- [194] C. Panseri, F. Gatto, T. Federighi, Interaction between Solute Magnesium Atoms and Vacancies in Aluminium, *Acta Metall.* 6 (1958) 198–204.
- [195] G. Saada, Les défauts ponctuels produits par écrouissage dans les métaux, *Le J. Phys.* 24 (1963) 426.
- [196] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, Partie 2 : Métallurgie Physique, in: *Métallurgie - Du Minerai Au Matériau*.
- [197] P. Castano-Rivera, N.S. De Vincentis, R.E. Bolmaro, P. Bruzzoni, Relationship between Dislocation Density and Hydrogen Trapping in a Cold Worked API 5L X60 Steel, 8 (2015) 1031–1038. doi:10.1016/j.mspro.2015.04.165.
- [198] L.M. Foster, W.W. Hill, L.M. Foster, P.C. Division, N. Kensington, C. Syn-, Structures Revealed in Zone Refined Aluminum by Tritium Decoration, 1 (1970).
- [199] M. Ichimura, Y. Sasajima, M. Imabayashi, Grain boundary effect on diffusion of hydrogen in pure Aluminum, *Mater. Trans.* 32 (1991) 1109–1114.
- [200] N. Yazdipour, D.P. Dunne, E. V. Pereloma, Effect of Grain Size on the Hydrogen Diffusion Process in Steel Using Cellular Automaton Approach, *Mater. Sci. Forum.* 706–709 (2012) 1568–1573. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1568.
-

Annexe A : Analyses à la microsonde

Des mesures locales de composition ont été réalisées par microsonde afin d'apporter des éléments de réponse sur la morphologie en feuillets des défauts de corrosion observés sur l'alliage 7046-T4. La *Figure annexe - 1* décrit la démarche employée. Dans un premier temps, une grille de mesures de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a été réalisée avec un pas de $25 \mu\text{m}$ afin de mettre en évidence d'éventuelles ségrégations de composition. La *Figure annexe - 1b* montre une composition très homogène de l'alliage à l'exception de pics locaux de concentration en Fe qui correspondent au passage de la sonde au niveau des précipités intermétalliques grossiers au fer.

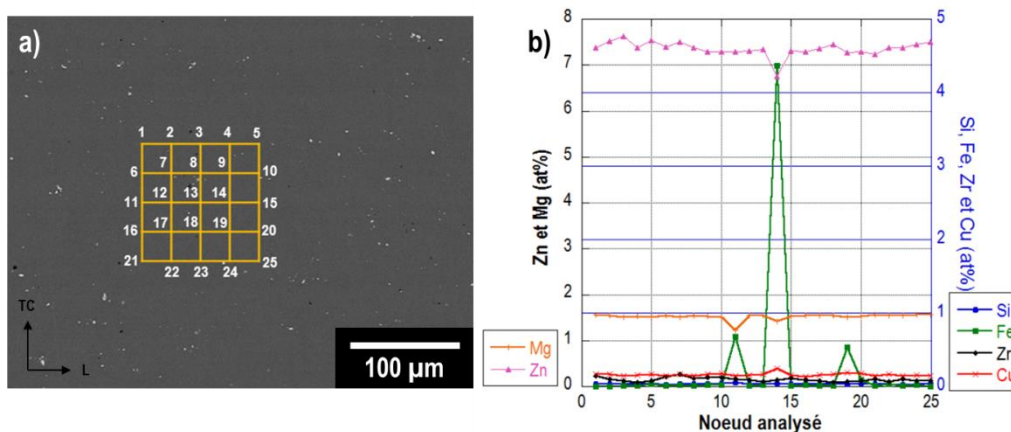


Figure annexe - 1 : a) Micrographie MEB de la zone analysée par microsonde et b) mesures correspondantes pour les principaux éléments d'alliage.

Dans un second temps, afin de détecter plus précisément les zones pertinentes à analyser, des échantillons (plan L-TC) ont été partiellement immergés dans NaCl 0,6 M, comme décrit sur la *Figure annexe - 2a*. De cette façon, il a été possible de repérer à la surface de l'alliage les zones où les feuillets de corrosion se forment (*Figure annexe - 2b*). Des analyses ont par la suite été réalisées à l'interface entre la zone corrodée et la zone saine, proche des défauts intéressants, sans toutefois démontrer d'enrichissement local en un quelconque élément d'alliage.

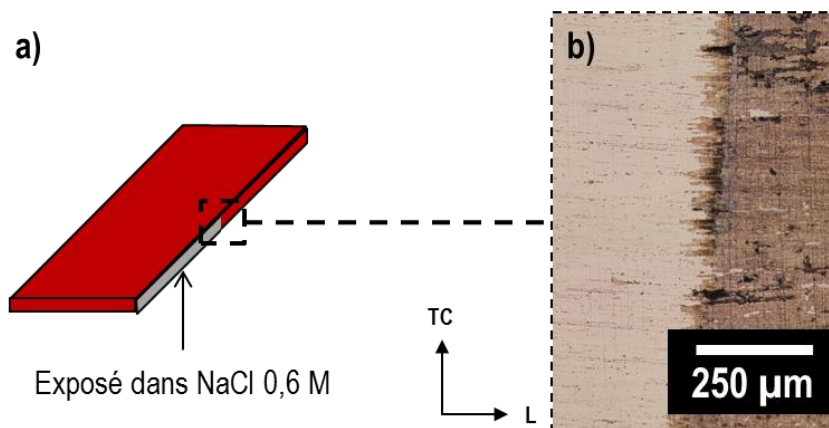


Figure annexe - 2 : a) Géométrie des échantillons utilisés pour les expositions en milieu NaCl 0,6 M et b) image en microscopie optique de la zone partiellement corrodée. Des pointés microsonde ont ensuite été réalisés à l'interface entre les deux zones.

Annexe B : Analyse de la profondeur de pénétration en hydrogène au SIMS

Avant d'envisager de réaliser des mesures par SKPFM, les profondeurs de pénétration de l'hydrogène au sein du matériau ont d'abord été analysées par SIMS, technique plus classiquement utilisée. Pour cela, une source d'ions césium a été utilisée sur une zone de 30 μm de diamètre.

Des échantillons de 7046 aux états T4 et T7-20 ont été préalablement chargés en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures, selon le protocole décrit dans le manuscrit (paragraphe III.1.1). La surface de l'alliage a alors été progressivement abrasée et les quantités d'hydrogène et d'hydroxyde ont été mesurées simultanément. La *Figure annexe - 3* montre qu'un enrichissement en hydrogène très local, limité aux premiers microns sous la surface a été détecté. Cependant, pour toutes les mesures réalisées, les profondeurs d'hydrogène mesurées étaient toujours reliées à la présence d'oxygène : il est donc probable que seule la couche d'oxy-hydroxyde en surface ait été mise en évidence lors de ces analyses.

Une autre hypothèse qui a été proposée pour expliquer la faible épaisseur de la couche affectée par l'hydrogène est relative à la désorption d'hydrogène, du fait du vide poussé que requièrent les analyses SIMS. Cependant, comme cela a été discuté dans ce manuscrit, une partie de l'hydrogène qui pénètre dans l'alliage au cours du chargement cathodique est piégé dans la microstructure et ne devrait donc pas avoir désorbé. Finalement, il est également possible que les mesures réalisées n'aient pas été réalisées suffisamment en profondeur : comme cela a été discuté, l'hydrogène pénètre sur plus de 100 μm de profondeur. Dans tous les cas, les analyses SIMS ainsi menées n'auraient pas permis de réaliser des analyses aussi profondément dans la matière.

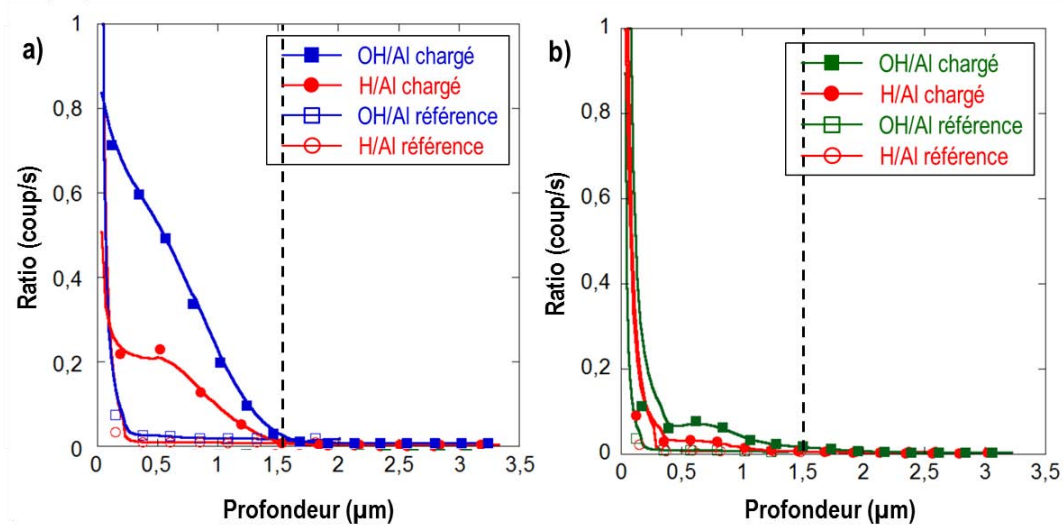


Figure annexe - 3 : Analyses SIMS réalisées en profondeur sur des échantillons de 7046 préalablement chargés en hydrogène pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 : a) T4 et b) T7-20.

Annexe C : Développement d'une technique de chargement en hydrogène

Plusieurs paramètres expérimentaux ont été testés avant de parvenir à mettre au point une méthode de chargement en hydrogène par voie cathodique qui soit efficace. Deux milieux ont été sélectionnés après une étude de la littérature : NaOH et H₂SO₄. Pour ce qui concerne le premier milieu, les essais sont généralement réalisés par simple immersion, sans polarisation. La *Figure annexe - 4* met en évidence la morphologie de la surface après 72 heures de maintien dans NaOH à pH 10. Une attaque intragranulaire et une dissolution des particules intermétalliques grossières ont pu être observées. Sur la base de ces observations, il a donc été décidé de ne pas réaliser les chargements dans ce milieu.

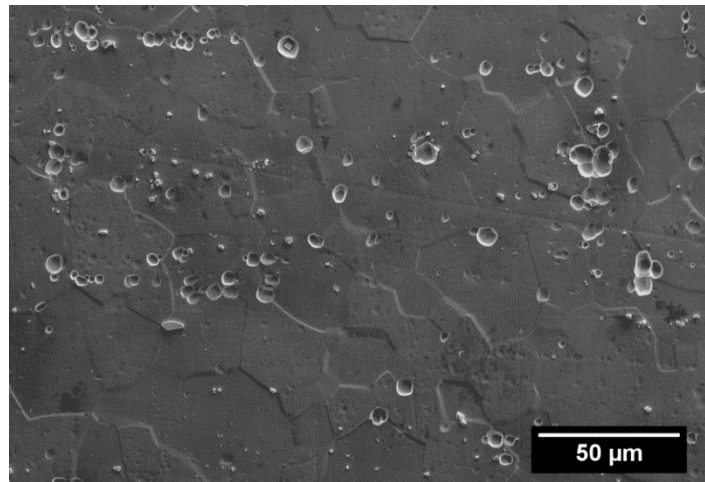


Figure annexe - 4 : Micrographie MEB de la surface de l'alliage après un maintien de 72 heures dans NaOH pH 10.

Des essais ont donc été réalisés en milieu H₂SO₄ à pH 2 sous polarisation cathodique. Le pH de la solution a été ajusté afin de respecter les limites de courant imposées par le potentiostat utilisé dans ces travaux. Initialement, un potentiel de -2 V/ECS a été appliqué afin d'imposer un potentiel localisé sur le palier de réduction de l'hydrogène. Toutefois, la *Figure annexe - 5a* montre que la surface des échantillons ainsi chargés présente une couche épaisse de couleur sombre. Des analyses complémentaires ont été réalisées par DRX afin de déterminer la composition de cette couche. La *Figure annexe - 5b* met en évidence la formation d'une couche correspondant à $Al_2SO_4(OH)_4 \cdot 7H_2O$ ou $Al_2(SO_4)_3(H_2O)_5$, c'est-à-dire, des couches de sulfate d'aluminium hydraté.

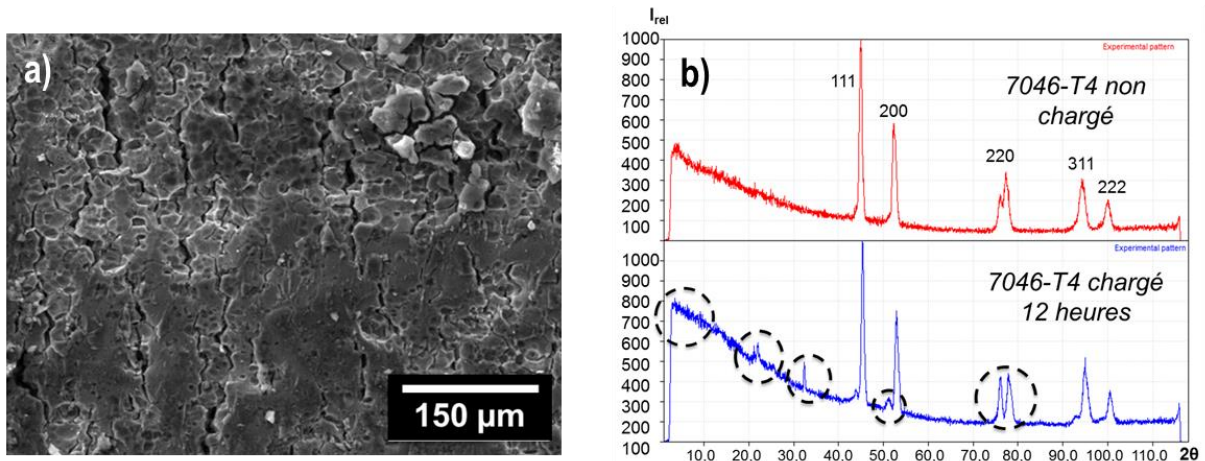


Figure annexe - 5 : a) Micrographie MEB de la surface de l'alliage chargé en milieu H_2SO_4 sous un potentiel cathodique de -2 V/ECS et b) analyses DRX de la couche « noire » formée en surface.

Par ailleurs, l'influence de cette couche sur la pénétration d'hydrogène a été évaluée par des mesures de quantité d'hydrogène dans l'alliage. La **Figure annexe - 6** met en évidence une forte quantité d'hydrogène présente dans l'alliage 7046-T4 ainsi chargé en hydrogène quand l'échantillon n'a pas été poli avant le dosage. En revanche, après polissage, il a été observé que la quantité d'hydrogène dans l'alliage est similaire à celle des échantillons de référence. La couche de sulfate qui se forme en surface agit donc comme un écran limitant la pénétration d'hydrogène. Par la suite, il a été observé que, pour un potentiel appliqué plus élevé de $-1,450$ V/ECS, cette couche ne se forme pas en surface, ce qui permet ensuite de faire effectivement pénétrer l'hydrogène dans le cœur du matériau, ce qui a été confirmé par les mesures réalisées par SKPFM.

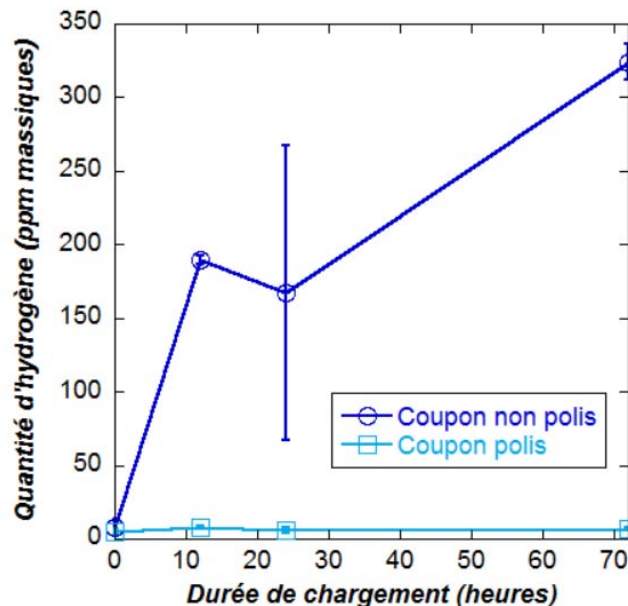


Figure annexe - 6 : Analyse comparative de la quantité d'hydrogène mesurée dans l'alliage 7046-T4 chargé pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 sous un potentiel appliqué de -2 V/ECS avant et après polissage de l'extrême surface.

Annexe D : Influence de l'état de contrainte sur la profondeur de pénétration de l'hydrogène

L'effet de l'application d'une contrainte pendant le chargement en hydrogène sur la pénétration de cet élément a également été analysé. La *Figure annexe - 7a* décrit le montage réalisé pour ces essais : une lame de flexion de 7046-T4 a été maintenue à 80 %Rp_{0,2} en flexion 4 points et ainsi immergée en milieu H₂SO₄ sous polarisation cathodique. Par la suite, selon le protocole décrit dans ce manuscrit (paragraphe III.1.1), la profondeur de pénétration de l'hydrogène a été mesurée par SKPFM. La *Figure annexe - 7b* met en évidence une augmentation significative de la profondeur de pénétration lors du chargement sous contrainte. Sans contrainte, la profondeur maximale avait été mesurée à 280 µm sur l'alliage 7046-T4 pour 72 heures de chargement, tandis qu'ici, on mesure une profondeur de presque 600 µm.

Il semble donc que la contrainte a effectivement un effet sur la pénétration de l'hydrogène. Toutefois, cela entre en contradiction avec le fait que, lors des essais de CSC, aucun effet de la contrainte n'a pu être mis en évidence sur la profondeur des défauts et sur l'abattement des propriétés mécaniques. Il est important de noter ici que les essais sont réalisés à déformation imposée, ce qui implique un phénomène de relaxation. Lors de ces essais, il est donc possible qu'un mouvement des dislocations soit permis et, comme cela a été mis en évidence dans le paragraphe III.3.3, ce mouvement peut participer à un drainage de l'hydrogène vers le cœur du matériau.

D'autre part, un seul échantillon a été réalisé pour cette étude. Comme cela a été présenté dans le manuscrit, pour les mesures SKPFM, seuls les échantillons présentant les mêmes conditions de chargement ont été utilisés. Ici, cela n'a pas été possible.

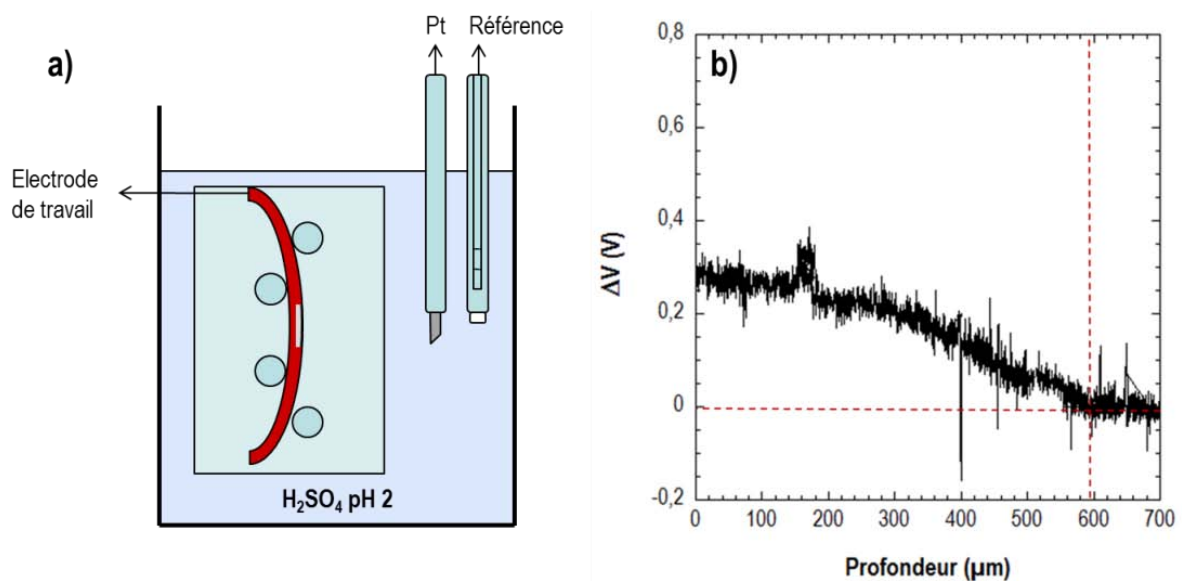


Figure annexe - 7 : a) Représentation schématique du montage expérimental dédié aux chargements en hydrogène en milieu H₂SO₄ sous contrainte et b) résultat des mesures réalisées au SKPFM sur un échantillon chargé sous contrainte pendant 72 heures.

Liste des figures

Figure 1 : Potentiel d'application des alliages d'aluminium dans l'automobile [1].....	2
Figure 2 : Comparaison des propriétés de différents alliages produits par Constellium.....	3
Partie I	
Figure I- 1 : Evolution de la durée de vie en corrosion sous contrainte des alliages Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu [10].	10
Figure I- 2 : Représentation schématique des traitements thermomécaniques spécifiques aux alliages d'aluminium à durcissement structural et de quelques microstructures intermédiaires.	11
Figure I- 3 : Distribution spatiale des dispersoïdes Al_3Zr après mise en solution et trempe à l'eau [18].....	13
Figure I- 4 : Image haute résolution au MET de zones GPII observées selon l'axe de zone [110] dans l'alliage 7108 [30].	16
Figure I- 5 : Image METHR selon l'axe de zone [100] d'un alliage Al-6.23Zn-2.8Mg-1.58Cu (traité 7h à 115°C puis 12h à 160°C) : à gauche, η' semi-cohérent ; à droite η non cohérent [40].	17
Figure I- 6 : Micrographies MET de la microstructure au niveau d'un joint de grains dans l'alliage d'aluminium 7085 à l'état T6 (a et b) et à l'état T74 (c et d) [42].	18
Figure I- 7 : Evolution des propriétés mécaniques de différents alliages d'aluminium de la série 7000 en fonction de la durée de maturation [20].	19
Figure I- 8 : Contribution des mécanismes de cisaillement et de contournement au durcissement du matériau avec a) le mécanisme de cisaillement et b) le mécanisme de contournement d'Orowan [34,45]. R représente le rayon moyen des précipités et f, leur fraction volumique.....	20
Figure I- 9 : a) Evolution des propriétés mécaniques d'un alliage 7017 (faiblement allié en cuivre, Cu %pds \approx 0,12) en fonction de son état microstructural [46]. b) Evolution des propriétés mécaniques d'alliages 7046 étudiés dans la littérature en fonction du traitement thermomécanique appliqué (T4' et T7' [7] et T6 et T7 [6]).	20
Figure I- 10 : Faciès de rupture transgranulaire ductile d'un alliage 7085-T6 [42] (a) et zoom sur les précipités intermétalliques en fond de cupules d'un alliage 7017-T6 [46] (b).....	21
Figure I- 11 : Comparaison des faciès de rupture de différents alliages 7000 : (a) et (b) faciès intergranulaire-ductile d'un alliage 7050-T6 [47], (c) faciès ductile à cupules d'un alliage 7017-T6 et (d) faciès transgranulaire fragile d'un alliage 7017-T4 [46].	22
Figure I- 12 : Représentation schématique des processus de déformation avec (a) et sans (b) PFZ [48].	22

Figure I- 13 : Evolution de quelques propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium à durcissement structural [39].	25
Figure I- 14 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à 25°C [54].	26
Figure I- 15 : Courbes de polarisation d'un alliage 7017 selon son état microstructural tracées en milieu NaCl 3,5 %pds (0,6 M) à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s [46] et modification de la morphologie des défauts de corrosion correspondant respectivement aux potentiels de rupture Er1 (b) et Er2 (c) [13].	28
Figure I- 16 : Influence des particules intermétalliques grossières sur un revêtement anodique : 2024 avec anodisation sulfurique [64] et 7050-T74 avec anodisation sulfurique [58].	29
Figure I- 17 : Représentation schématique du système métal/ oxyde/ électrolyte proposé par Marcus et al. et évolution du potentiel au niveau : de la couche passive sans défaut (a), d'un joint de grain (b) et d'une zone localement dépassivée [53].	30
Figure I- 18 : Mécanisme local de rupture du film passif piloté par la chute de potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau d'une hétérogénéité de microstructure : a) effet du transfert cationique, b) effet du transfert anionique, c) et d) rôle des ions chlorures [55].	32
Figure I- 19 : Schéma des mécanismes de propagation de la corrosion par piqûres [78].	33
Figure I- 20 : Morphologie des défauts de corrosion dans : a) un alliage AA7178-T6 équiaxe et b) un alliage AA7075-T6 laminé. Le tableau (c) donne la taille des grains dans les deux nuances [80].	33
Figure I- 21 : a) Exemple de corrosion intergranulaire observée sur un alliage 7449 T651 [39], b) microstructure autour d'un joint de grains : focus sur les zones de potentiels différents et c) corrosion feuilletante observée sur un alliage 7046-T4 [6].	34
Figure I- 22 : Représentation schématique des paramètres qui déterminent le comportement en corrosion sous contrainte.	35
Figure I- 23 : Différents types de sites d'initiation de la CSC : a) rayures d'usinage, b) fissures préexistantes, c) corrosion intergranulaire, d) piqûre de corrosion [10].	36
Figure I- 24 : Représentation schématique de l'expérience de Gruhl et Ratke pour mettre en évidence le rôle de l'hydrogène dans les processus de CSC des alliages 7000 [50].	38
Figure I- 25 : a) Influence de la concentration en cuivre sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte sur un alliage Al-6Zn-2Mg-XCu en milieu NaCl 0.6M [96] et b) effet de l'état de revenu sur le comportement en CSC d'alliages 7000 contenant différentes teneurs en Cu [86].	39
Figure I- 26 : Image MEB du faciès de rupture d'un alliage 7050-T7 après traction à $\epsilon = 3.8 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ dans une solution aérée de NaCl à 3% : A/ Défaut critique généré par la dissolution anodique et B/ Zone de clivage générée par l'hydrogène [94].	40

Figure I- 27 : Images en topographie (a) et en KFM (b) réalisées autour d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage 2024-T351 après exposition en milieu NaCl 1M [99]. Analyses SIMS de l'hydrogène (a) et de l'oxygène (b) autour de défauts de corrosion intergranulaires observés sur le plan TL d'un alliage 2024-T351 après immersion en milieu NaCl 1M [100].	44
Figure I- 28 : Structure CFC et sites interstitiels octaédriques et tétraédriques [45].	46
Figure I- 29 : Représentation schématique des sites de piégeage de l'hydrogène à l'échelle atomique (A) et à l'échelle microscopique (B) dans les matériaux [108]. C) Représentation schématique des énergies impliquées dans la diffusion et le piégeage de l'hydrogène [109].....	47
Figure I- 30 : Evolution de l'allongement à rupture de l'alliage 7050 aux états T6 et T74 en traction lente ($3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), à l'air, en milieu NaCl 3% au potentiel libre E_0 et avec application d'un potentiel cathodique E_c [94].	49
Figure I- 31 : Micrographies MEB obtenues sur un AA7108 chargé en hydrogène puis rompu en traction à une vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1} : a) rupture intergranulaire fragile observée à l'état T4 b) rupture transgranulaire fragile observée à l'état T6 [112].....	50
Figure I- 32 : Courbes de polarisation tracées en milieu NaCl 0,5 M pour un alliage 7075-T6 après a) 0 heure, b) 6 heures, c) 12 heures et d) 24 heures de chargement en hydrogène dans une solution d'acide sulfurique et de méthanol. Les micrographies optiques a) et d) sont lettrées suivant le code appliqué sur les courbes de polarisation [118].....	51
Figure I- 33 : Représentation schématique du modèle de Lynch (modèle AIDE) [108].....	53
Figure I- 34 : Synthèse des résultats de TDS sur un alliage 2024 : quantité totale d'hydrogène associée à chacun des sites de piégeage en fonction du taux d'écrouissage (T1 : hydrogène diffusible, T2, T3 et T4 : pièges irréversibles avec T3 associé aux dislocations et T4 à la phase S) [132].	54
Figure I- 35 : Evolution de la distance inter-dislocations dans un acier austénitique 310S sollicité en traction dans un MET sans atmosphère d'hydrogène (dislocations en noir) et avec atmosphère d'hydrogène (dislocations en blanc) [134].	54
Figure I- 36 : fissuration induite par augmentation locale de plasticité, d'après Magnin (CEPM) [54].	56
Figure I- 37 : Spectres de TDS tracés pour un alliage 2024 mis en solution puis trempé (QA) et sur un alliage mûré (SQA) après avoir été exposé 6h et 12h en milieu EXCO [132].	58
Figure I- 38 : Evolution du nombre de publications relatives à la fragilisation par l'hydrogène dans les alliages d'aluminium Al-Zn-Mg sur ScienceDirect.	61

Partie II

Figure II- 1 : Micrographie MEB de la surface du métal au cours d'une abrasion au FIB.	70
Figure II- 2 : Observation au Microscope optique d'une lame MET en alliage 7046-T4 : a) zone polie par voie électrolytique et b) agrandissement au niveau de la zone transparente aux électrons. .	71

Figure II- 3 : a) Géométrie des éprouvettes de tractions usinées suivant la direction de sollicitation TL et b) observation au MO en lumière polarisée du bord d'une éprouvette en 7046-T4 usinée par électroérosion après attaque électrochimique en milieu HBF_4	72
Figure II- 4 : Représentation d'une courbe de traction et des grandeurs extraites.	72
Figure II- 5 : Schéma du montage à 3 électrodes employé pour les essais électrochimiques.....	73
Figure II- 6 : Description de la machine de CSC développée au CIRIMAT [145].....	76
Figure II- 7 : a) Représentation schématique d'une lame de flexion masquée avec ses dimensions. b) Photographie d'un bâti de flexion 4 points utilisé dans cette étude et paramètres nécessaires au calcul de la flèche. c) Représentation schématique d'un montage de CSC à déformation imposée avec suivi du potentiel de corrosion.	78
Figure II- 8 : a) Photo du doseur Bruker G8 GALILEO utilisé pour cette étude ainsi que des creusets en graphite (b), des filtres (c) et des échantillons (d). Les photographies e) et f) montrent respectivement un échantillon correctement fondu et un échantillon qui s'est oxydé trop rapidement et a mal fondu.	79
Figure II- 9 : Evolution de la quantité d'hydrogène mesurée avec le doseur Bruker G8 GALILEO dans l'alliage 7046-T4 sain en fonction de la masse des échantillons	80
Figure II- 10 : Représentation schématique des traitements de durcissement structural appliqués à l'alliage 7046 à l'état T4 et à l'état T7-20.	84
Figure II- 11 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée a) Image d'un alliage Al-Zn-Mg à l'état T3 fournie par C-TEC. Images de la tôle d'alliage d'aluminium 7046 étudié après attaque électrochimique dans HBF_4 : b) Photomontage permettant de visualiser la tôle en surface et c) photomontage montrant une section complète dans le plan TC-TL.....	85
Figure II- 12 : Evolution du facteur d'allongement des grains suivant le plan de la tôle considéré.	86
Figure II- 13 : a) Observation en microscopie optique de l'alliage 7046 poli miroir au grade $1 \mu\text{m}$. b) Cliché MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 permettant de visualiser un groupement de précipités intermétalliques grossiers principalement constitués d'Al et de Fe. Le tableau (c) donne les résultats des analyses EDS correspondant aux pointés numérotés de 1 à 4 sur le cliché MET.....	87
Figure II- 14 : Images MET d'un précipité Al_3Fe (a) et d'un précipité Al_3Ti (d) ; clichés de diffraction associés au précipité Al_3Fe observé selon l'axe de zone [100] (b) et au précipité Al_3Ti selon l'axe de zone [001] (e) ; diagrammes de diffraction calculés par le logiciel CARINE pour Al_3Fe (c) et Al_3Ti (f).	88
Figure II- 15 : a) Densité surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans les différents plans de la tôle (d'après des photos MEB en ne considérant que les précipités de plus de $0,5 \mu\text{m}^2$) et b) diagrammes de Tukey représentant la taille des précipités en fonction du plan de la tôle..	89

Figure II- 16 : Ensemble d'images MET focalisées sur des dispersoïdes à différents grossissements (a,b et c) et transformée de Fourier obtenue à partir de l'image haute résolution d'un de ces précipités orienté dans la direction [711].	90
Figure II- 17 : Images MET de joints de grains dans l'alliage 7046 : a) et b) à l'état T4 et c) et d) à l'état T7-20. Ces images sont accompagnées de tableaux résumant les analyses EDX au niveau : 1) d'un précipité intergranulaire, 2) de la PFZ et 3) de la matrice de l'alliage à l'état T7-20. e) Image MET haute résolution d'un précipité durcissant η ; f) transformée de Fourier correspondante avec \bullet la diffraction de la matrice orientée en axe [001] et \circ la diffraction du précipité η orienté en axe [215] et comparaison avec la base de données du logiciel CARINE.	91
Figure II- 18 : Comparaison des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 dans les directions de sollicitation L et TL.	93
Figure II- 19 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 : a) évolution de la dureté en fonction de la durée du traitement thermique à 150 °C et b) comparaison des courbes de traction de l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20.	94
Figure II- 20 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un alliage 7046-T4 : a) faciès global, b) agrandissement localisé dans le cœur de l'éprouvette, c) agrandissement au niveau d'une zone de rupture intergranulaire-ductile et d) agrandissement au niveau d'une cupule formée autour d'un précipité intermétallique grossier. Les micrographies e) et f) montrent une zone de rupture par quasi-clivage.	96
Figure II- 21 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un alliage 7046-T7-20 : a) faciès global, b) agrandissement localisé dans le cœur de l'éprouvette, c) agrandissement au niveau d'une zone de ductilité à l'échelle des précipités intermétalliques et d) agrandissement au niveau d'une zone de nanoductilité. Les micrographies e) et f) montrent un agrandissement sur des zones de cisaillement localisé au niveau de la zone de striction.	98
Figure II- 22 : Evolution du potentiel de corrosion, E_{corr} , de l'alliage 7046-T4 (surface exposée correspondant au plan L-TL) au cours d'une exposition au milieu NaCl 0.6 M pour différentes conditions d'exposition.	102
Figure II- 23 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maintien dans NaCl 0,6 M	103
Figure II- 24 : Comparaison du potentiel de corrosion de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 dans les différents plans de la tôle après 1 heure d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. 10 mesures ont été réalisées pour chaque cas.	104
Figure II- 25 : Comparaison des courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20.	105
Figure II- 26 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046 à l'état T4 (a et c) et à l'état T7-20 (b et d) après 1 heure (a et b) et 72 heures (c et d) d'exposition au potentiel de	

corrosion en milieu NaCl 0,6 M. Observations en coupe dans le plan L-TC de ces mêmes défauts de corrosion pour l'alliage 7046 aux états T4 immergé 1 heure (e) et T7-20 immergé 72 heures (f).	106
Figure II- 27 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046 après polarisation anodique en milieu NaCl 0,6 M : à l'état T4, dans les plans L-TL (a et c) et L-TC (b et d) et à l'état T7-20 dans le plan L-TL (e) et L-TC (f). Les surfaces des échantillons sur les micrographies (a) et (b) sont présentées brutes d'exposition, sans prépolissage de la surface.	109
Figure II- 28 : Comparaison des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 selon le plan d'exposition : a) en prenant en compte la surface totale exposée au milieu corrosif, b) en prenant en compte la fraction surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans chaque plan....	111
Figure II- 29 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046-T4 (plan L-TL) : a) avant exposition au milieu corrosif et b) après 15 minutes d'exposition au potentiel de corrosion. Les micrographies MEB c) et d) montrent la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers après 15 minutes d'exposition au milieu corrosif au potentiel de corrosion.	111
Figure II- 30 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à différents stades de polarisation (a) de l'alliage 7046 à l'état T4. Les micrographies ont été obtenues au MO après exposition en milieu NaCl 0,6 M : b) à E_{corr} , c) entre E_{corr} et E_1 , c) entre E_1 et E_2 , d) après E_2 et f1) et f2) en fin de polarisation dans les plans L-TC et T-TL respectivement.	113
Figure II- 31 : a) Comparaison des courbes de polarisation tracées en milieu NaCl 0,6 M pour l'alliage 7046-T4 avec et sans ASL et micrographies MEB respectives b) et c) après découpe au FIB.	114
Figure II- 32 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 tracées après 15 minutes et 72 heures de maintien à l'OCP.	116
Figure II- 33 : Micrographie MEB d'une coupe réalisée au FIB de la surface de l'alliage 7046-T4 après 15 minutes d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.	116
Figure II- 34 : Observations en microscopie optique de coupes dans le plan L-TC de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) après essais de corrosion intergranulaire accélérés.	117
Figure II- 35 : Observations en microscopie optique du plan L-TL de l'alliage 7046-T4 après exposition en milieu NaCl 0,6 M. On observe le développement de phénomènes de corrosion intergranulaire sous le vernis qui protège la face L-TC. a) vue générale et b) zoom sur certains défauts de corrosion intergranulaire.	118
Figure II- 36 : Représentation schématique des mécanismes de corrosion par piqure dans l'alliage 7046 – Conclusion graphique.	120

Figure II- 37 : Evolution de la force et de la déformation pendant le maintien de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 à 80%Rp _{0,2} (a) et Rp _{0,2} (b). Les résultats de deux essais sont représentés pour l'alliage à l'état T7-20 dans le cas b).....	122
Figure II- 38 : Micrographies MEB des surfaces de rupture de l'alliage 7046 rompu à l'air à la suite d'un maintien à Rp _{0,2} : à l'état T4 (a, c et d) et à l'état T7-20 (b).....	123
Figure II- 39 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la durée d'exposition dans NaCl 0,6 M pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 sollicité à 80%Rp _{0,2}	124
Figure II- 40: Observations en microscopie optique de coupes dans le plan TL-TC de l'alliage 7046 aux états T4 (a et b) et T7-20 (c et d) après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M, les éprouvettes étant maintenues sous contrainte à 80%Rp _{0,2} pendant toute la durée de l'essai ...	124
Figure II- 41 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 tracées dans le domaine anodique en milieu NaCl 0,6 M pendant une sollicitation en flexion 4 points à 80%Rp _{0,2}	125
Figure II- 42 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la durée de pré-exposition en CSC.....	127
Figure II- 43 : Courbes comparatives de l'évolution de l'indice I _{CSC} et de la quantité d'hydrogène en fonction de la durée d'exposition en milieu NaCl 0,6 M sous un charge imposée en traction à 80%Rp _{0,2} pour l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b).....	129
Figure II- 44 : Micrographies MEB d'un faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 rompu en traction à 10 ⁻³ s ⁻¹ après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M à 80%Rp _{0,2} : a) faciès global, b) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile, c) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile intergranulaire, d) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile transgranulaire et e) et f) zones de ductilité exacerbée autour des zones de rupture fragiles...	132
Figure II- 45 : Micrographies MEB d'un faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 rompu en traction à 10 ⁻³ s ⁻¹ après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M à 80%Rp _{0,2} : a) faciès global, b) et c) agrandissements au niveau d'une zone de rupture fragile, d) et e) agrandissement au niveau de zones de rupture fragiles transgranulaires et f) zone de cisaillement.	133
Figure II- 46 : a) Evolution du pourcentage de zones de rupture fragile intergranulaire et transgranulaire sur les faciès de rupture de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 (a) et évolution de l'indice de fragilisation en surface (b) en fonction de la durée d'exposition en CSC.	134
Figure II- 47 : Micrographies MEB de la surface de l'alliage 7046 aux états T4 (a, b et c) et T7-20 (d, e et f) rompu en traction sans pré-exposition (a et d) et après pré-exposition au milieu NaCl pendant 1 heure (b et e) et 5 heures (c et f) en CSC à 80%Rp _{0,2}	135
Figure II- 48 : Micrographies MEB de fissures en surface des éprouvettes de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) après 72 heures d'exposition en CSC et rupture à l'air en traction à 10 ⁻³ s ⁻¹ . On note la présence de zone intergranulaire à l'état T4 et transgranulaire à l'état T7-20 dans la fissure. Observations en microscopie optique de coupes des fissures dans le plan TL-TC pour	

l'alliage 7046-T4 avant (c) et après attaque électrochimique dans HBF_4 (e) et de l'endommagement pour le 7046-T7-20 (d).....	138
Figure II- 49 : Représentation schématique des mécanismes de CSC dans l'alliage 7046 – Conclusion graphique du chapitre II-3	140
Figure II- 50 : a) Photographie du montage à trois électrodes utilisé pour les chargements cathodiques en milieu H_2SO_4 et b) zoom sur une électrode de travail.	148

Partie III

Figure III- 1 : a) Représentation schématique du dispositif de mesure de l'AFM ; b) Comparaison du mode contact et du mode tapping ; c) Evolution des interactions entre la pointe et l'échantillon lors de l'approche.....	149
Figure III- 2 : a) Photographie de l'AFM utilisé et b) zoom sur la platine sur laquelle repose l'échantillon. c) Représentation schématique et dimensions des coupons de chargement analysés à l'AFM-KFM ; d) représentation schématique des étapes d'analyse dans le plan TC-TL ; e) images topographiques et f) représentation du potentiel de surface.	151
Figure III- 3 : Représentation schématique des vitesses de déformation appliquées au cours des essais de traction lente.	153
Figure III- 4 : a) Schéma des éprouvettes utilisées pour les essais de traction sous vide. Photographies d'une éprouvette (b) et du montage utilisé pour réaliser les essais de traction sous vide (c).....	154
Figure III- 5 : Représentation schématique du principe de l'extensométrie laser.....	154
Figure III- 6 : Représentation schématique des traitements thermiques appliqués dans cette étude. Les noms des états T7 font référence à la durée du traitement à 150 °C. Chacun d'entre eux a été suivi d'une maturation de deux semaines.	158
Figure III- 7 : Micrographies MET de l'alliage 7046 à l'état T7-5 (a, c et e) et à l'état T7-48 (b, d et f).	159
Figure III- 8 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) dureté Vickers et b) courbes de traction.....	160
Figure III- 9 : Faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T7-5 au cœur (a) et en bord (c) et à l'état T7-48 au cœur (b) et en peau (d).	162
Figure III- 10 : Evolution du comportement électrochimique de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) évolution d' E_{corr} et b) comparaison des courbes de polarisation.	163
Figure III- 11 : Surface de l'alliage 7046-T7-5 (a) et T7-48 (b) après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.	164
Figure III- 12 : Evolution de la surface de l'alliage 7046-T4 soumis à différents taux de précrouissage : 3 % (a), 7 % (b), 10 % (c et e) et 14 % (d et f).	165

Figure III- 13 : Evolution de la densité de dislocations calculée à partir des mesures DRX en fonction de la déformation appliquée.	167
Figure III- 14 : Evolution des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 après pré-écrouissage à différents taux de déformation.....	168
Figure III- 15 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à la surface de l'alliage 7046-T4 après 24 heures d'exposition à E_{corr} en milieu NaCl 0,6 M : non pré-écroui (a) et pré-écroui à 3 % (b), 5 % (c) et 7 % (d) de déformation.	169
Figure III- 16 : Observations en microscopie optique de l'alliage 7046 traité pendant 48 heures à 550 °C puis trempé à l'eau pendant 8 minutes : a) dans le plan L-TL et b) dans le plan L-TC. Ces images ont été obtenues par observation sous lumière polarisée après attaque électrochimique des échantillons dans le réactif de Flick. Le tableau c) résume les résultats des mesures EDS quantitatives réalisées au MEB dans les zones annexées sur la figure b.....	171
Figure III- 17 : Image MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures, une trempe à l'eau et une maturation de 15 jours....	172
Figure III- 18 : Evolution de la dureté Vickers de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maturation après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures et une trempe à l'eau.	172
Figure III- 19 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4, T7-5, T7-20 et T7-48 tracées dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4	176
Figure III- 20 : Evolution des quantités d'hydrogène globales mesurées dans l'alliage 7046 après 72 heures de chargement en H en milieu H_2SO_4 en fonction de la durée de revenu.	177
Figure III- 21 : Evolution au cours du temps du potentiel de corrosion mesuré en milieu NaCl 1 mM de l'alliage 7046-T4 sain et chargé en H pendant 72 heures en milieu H_2SO_4	178
Figure III- 22 : Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 sain sans distinction d'état métallurgique. Les mesures corrigées correspondent à la différence ΔV entre le potentiel mesuré à une profondeur x et la moyenne arithmétique V_∞ des valeurs de potentiel mesurées dans la zone non affectée par l'hydrogène.....	179
Figure III- 23 : Comparaison de l'évolution de la topographie et du potentiel de surface sur 80 μ m de profondeur. Les lignes analysées sont représentées en pointillés sur les images situées sous le graphique. On note la bonne corrélation entre les perturbations notables de potentiel et la présence de particules intermétalliques grossières.....	180
Figure III- 24 : a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 . Des mesures réalisées sur deux échantillons ont été comparées, la ligne en trait plein représente la moyenne mobile pondérée des points obtenus au SKPFM. La figure b) montre la bonne corrélation entre la seconde loi de Fick et les nuages de points expérimentaux.....	182

Figure III- 25 : Profil de diffusion théorique de l'hydrogène pour une durée de chargement de 72 heures et un coefficient de diffusion apparent de $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	183
Figure III- 26 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H en milieu H_2SO_4 : a) 7046-T4 chargé pendant 24 heures et 72 heures et b) 7046-T7-20 chargé pendant 72 heures et 260 heures. Les figures c) et d) présentent les profils théoriques de diffusion de l'hydrogène qui s'adaptent le mieux aux profondeurs de pénétration mesurées expérimentalement pour les états T4 et T7-20 respectivement.....	185
Figure III- 27 : (a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 en fonction de son état métallurgique et (b) Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 7046 en fonction de son état métallurgique.	188
Figure III- 28 : Micrographies MEB des zones chargées en hydrogène des faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T4 (a), T7-5 (b), T7-20 (c) et T7-48 (d). Les échantillons ont été chargés pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 . Les essais de traction ont été réalisés immédiatement après chargement.....	189
Figure III- 29 : Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 et ayant désorbé 1 mois à l'air ambiant.	191
Figure III- 30 : Evolution des profils SKPFM obtenus après différentes durées de désorption sur l'alliage 7046-T4 chargé cathodiquement pendant 24 heures.	192
Figure III- 31 : Micrographie MEB du faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 chargé en hydrogène pendant 24 heures et rompu en traction à 10^{-3} s^{-1} immédiatement après chargement.....	193
Figure III- 32 : Evolution des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la vitesse de déformation appliquée.....	196
Figure III- 33 : Evolution de l'indice de sensibilité à la vitesse de déformation pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20.....	196
Figure III- 34 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 après traction à l'air à 10^{-5} s^{-1} (a) et à 10^{-6} s^{-1} (b et c). La micrographie d) met en évidence une fissure formée à la surface d'une éprouvette rompue à 10^{-6} s^{-1} à l'air.....	200
Figure III- 35 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 après traction à l'air à 10^{-6} s^{-1} (a). Les micrographies b) et c) offrent des agrandissements des zones de rupture fragile.	200
Figure III- 36 : Comparaison des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) à l'air et sous vide tracées à des vitesses de déformation de 10^{-3} et 10^{-6} s^{-1}	201
Figure III- 37 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046 rompu en traction sous vide à 10^{-6} s^{-1} : a), b), c) et d) pour l'état T4 et e) et f) pour l'état T7-20.....	203

Figure III- 38 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) avec et sans hydrogène (pré-exposition au milieu NaCl) en fonction de la vitesse de déformation. Essais de traction réalisés à l'air.....	204
Figure III- 39 : Evolution de l'indice de sensibilité à la CSC pour les alliages 7046-T4 et T7-20 soumis à un essai de traction à l'air après respectivement 1 heure et 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.	206
Figure III- 40 : Fractographies des bords de l'alliage 7046 T4 (a), T4-3 (b), T4-5 (c) et T4-7 (d) après exposition en milieu NaCl 0,6 M pendant 24 heures puis rupture en traction à l'air à 10^{-3} s^{-1} . Les lignes blanches en pointillés délimitent les zones de rupture fragile.....	208
Figure III- 41 : Evolution de l'allongement à rupture et de la fraction surfacique des zones de rupture intergranulaires et transgranulaires fragiles de l'alliage 7046 non pré-écroui et pré-écroui à 3, 5 et 7% de déformation après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. Les pourcentages indiqués offrent une comparaison des proportions de zones intergranulaire et transgranulaire. L'abattement des propriétés mécaniques est à comparer à l'allongement à rupture de l'alliage sain, présenté comme référence.	209
Figure III- 42 : Profils de potentiel de surface obtenus au SKPFM sur l'alliage 7046 écroui à 0, 3, 5 et 7 % de déformation.....	210
Figure III- 43 : Evolution du coefficient de diffusion de l'aluminium en relation avec la densité de dislocations dans l'alliage 7046-T4.....	212
Figure III- 44 : Profil de potentiel obtenu au SKPFM sur l'alliage 7046-T4b préalablement chargé cathodiquement en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures. 2 zones de mesure ont été comparées.....	215
Figure III- 45 : Représentation schématique de la diffusion réticulaire dans les grains selon l'état métallurgique (T4 ou T7-20) de l'alliage. Considérant que les précipités intermétalliques grossiers et les dispersoïdes jouent un rôle comparable dans les deux microstructures, dans le cas du T7-20, la présence supplémentaire de précipités durcissants par rapport à l'état T4 rend plus difficile la diffusion interstitielle : le parcours de l'hydrogène pour se déplacer d'une même profondeur est donc plus long à l'état T7-20	217
Figure III- 46 : Représentation schématique des mécanismes de diffusion intergranulaire en lien avec l'état métallurgique. A l'état T4, l'hydrogène se localise dans les joints de grains qui constituent des courts-circuits de diffusion et peut potentiellement se piéger au niveau des précipités intergranulaires lorsqu'il y en a. A l'état T7-20, la diffusion est ralentie par la présence de plus nombreux et plus gros précipités intergranulaires : l'hydrogène se piège davantage autour de ces précipités et se trouve en quantité moindre dans les joints de grains	217

Liste des tableaux

Partie I

Tableau I- 1 : Spécifications de composition de l'alliage 7046 selon « Aluminium Association » [6]	10
Tableau I- 2 : Nomenclature des traitements thermomécaniques appliqués sur les alliages d'aluminium.....	12
Tableau I- 3 : Potentiels de corrosion mesurés dans une solution NaCl 0,6 M aérée à température ambiante de quelques phases rencontrées dans les alliages d'aluminium [57].....	28
Tableau I- 4 : Résumé des données d'énergies de piégeage mesurées par TDS sur un alliage d'aluminium haute pureté [109] et un alliage d'aluminium Al-Li-Cu-Zr [105].....	48

Partie II

Tableau II- 1 : Paramètres de polissage.....	68
Tableau II- 2 : Etapes mises en oeuvre pour l'andisation des échantillons.....	74
Tableau II- 3 : Préparation de surface selon la norme BMW.....	75
Tableau II- 4 : Répartition massique des éléments chimiques dans l'alliage d'aluminium 7046 produit par Constellium Technology Center (C-TEC). Analyses réalisées par microsonde de Castaing.....	83
Tableau II- 5 : Récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 mesurées en traction à 10^{-3} s^{-1}	94

Partie III

Tableau III- 1 : Propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de son état thermomécanique.	161
Tableau III- 2 : Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations mesurées par DRX dans l'alliage 7046-T4 en fonction du taux d'écrouissage appliqué.....	166
Tableau III- 3 : Comparaison des facteurs m_2 et des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène mesurés pour 2 échantillons différents de 7046-T4 chargés pour la même durée en milieu H_2SO_4	182
Tableau III- 4 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration de l'hydrogène mesurées expérimentalement à partir des profils obtenus au SKPFM.....	184
Tableau III- 5 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration d'hydrogène après 72 heures de chargement en milieu H_2SO_4 mesurées à partir des profils expérimentaux obtenus au SKPFM sur les différents métallurgiques de l'alliage 7046.....	188
Tableau III- 6 : Récapitulatif des données de profondeur et de coefficients de diffusion apparents calculés pour les différents pourcentages de déformation appliqués.....	210

RÉSUMÉ

Dans un contexte normatif toujours plus sévère concernant les rejets automobiles polluants, la substitution des aciers par des alliages d'aluminium dans les structures des véhicules est en plein essor. Ce projet de thèse, qui s'inscrit dans un programme de développement de la société *Constellium*, cible plus précisément les alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg) qui, malgré leurs propriétés mécaniques élevées, peuvent présenter une sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) liée au phénomène de fragilisation par l'hydrogène (FPH). La compréhension des mécanismes mis en jeu dans ce type d'endommagement constitue donc une première étape vers une optimisation métallurgique en vue d'une industrialisation future de ces alliages dans le secteur automobile.

La première partie de ces travaux est consacrée à l'étude de l'influence de l'état métallurgique de l'alliage 7046 sur son comportement en CSC et à l'identification des mécanismes de dégradation. Un lien direct a pu être mis en évidence entre l'abattement des propriétés mécaniques et les modes de rupture actifs et la quantité d'hydrogène dans l'alliage. Les deux modes d'endommagement observés, intergranulaire-fragile et transgranulaire-fragile, ont respectivement été attribués à un enrichissement en hydrogène aux joints de grains et au piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités intragranulaires. Les interactions entre l'hydrogène et les précipités fins d'une part et les dislocations d'autre part, identifiés comme deux hétérogénéités microstructurales critiques vis-à-vis de la FPH, ont été étudiées à une échelle plus locale dans la seconde partie du travail de thèse. Les essais ont été réalisés sur des échantillons modèles, chargés en hydrogène en milieu H_2SO_4 sous polarisation cathodique et la profondeur de pénétration de l'hydrogène a été évaluée par SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy). L'ensemble des résultats obtenus met en évidence : 1/ un effet « barrière » des précipités fins et des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène en relation avec un abattement des propriétés mécaniques moins important, 2/ un transport possible de l'hydrogène par les dislocations et 3/ l'efficacité du SKPFM pour déterminer précisément des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène. Ces résultats ouvrent ainsi de nouvelles pistes vers la compréhension des mécanismes de CSC dans les alliages Al-Zn-Mg.

ABSTRACT

Automotive industry is increasingly affected by standards requiring a major cut of polluting emissions, leading R&D policies to focus on replacing steel by aluminum alloys. This thesis project, initiated by the manufacturer *Constellium*, focuses on 7xxx (Al-Zn-Mg) aluminum alloys known to have high mechanical properties but also to be susceptible to stress corrosion cracking (SCC) partly attributed to hydrogen embrittlement (HE). Understanding the mechanisms involved would be a first step towards a metallurgical optimization and a future industrialization of these alloys.

The first part focuses on the SCC behavior of the 7046 aluminum alloy, related to its microstructure, and the identification of degradation mechanisms involved. A hydrogen amount – loss of mechanical properties relationship was highlighted. The damage observed was explained by the presence of hydrogen in the grain boundaries and by a trapping effect of the intragranular hardening precipitates, limiting the hydrogen diffusion to the grain boundaries. Interactions between hydrogen and hardening precipitates and dislocations, both identified as critical microstructural heterogeneities for HE, are studied at a local scale in a second part. The hydrogen effect was characterized by penetration depth measurements made by SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) on “model” samples cathodically charged in H_2SO_4 . The whole results finally highlight: 1/ a “shielding” effect of fine precipitates and dislocations on hydrogen diffusivity related to a lower susceptibility to HE, 2/ hydrogen transport by dislocations and 3/ the efficiency of SKPFM to precisely measure effective diffusion coefficients of hydrogen. These results lead to new opportunities to understand SCC mechanisms in Al-Zn-Mg alloys.