



HAL
open science

Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques

Thorsten Marlaud

► To cite this version:

Thorsten Marlaud. Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT: . tel-00282987

HAL Id: tel-00282987

<https://theses.hal.science/tel-00282987>

Submitted on 28 May 2008

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.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut Polytechnique de Grenoble

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

préparée au laboratoire **Sciences et Ingénierie des Matériaux et Procédés**

dans le cadre de l'Ecole Doctorale **Matériaux et Génie des Procédés**

présentée et soutenue publiquement

par

Thorsten MARLAUD

Le 28 avril 2008

TITRE

Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques

DIRECTEURS DE THESE

Alexis DESCHAMPS

Bernard BAROUX

JURY

M. Eric ANDRIEU,
M. Roland OLTRA,
M. Michel PEREZ,
M. Alexis DESCHAMPS,
M. Bernard BAROUX,
M^{me}. Christine HENON,
M. David DELAFOSSE,
M. Williams LEFEBVRE,

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-encadrant
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Un Grand MERCI

Ce manuscrit est le fruit de 3 années, jonchées de discussions intéressantes, d'expériences (humaines et scientifiques) très enrichissantes avec et grâce à toutes ces personnes, que je vais tenter de remercier.

Je voudrais d'abord remercier ceux grâce à qui cette thèse a vu le jour :

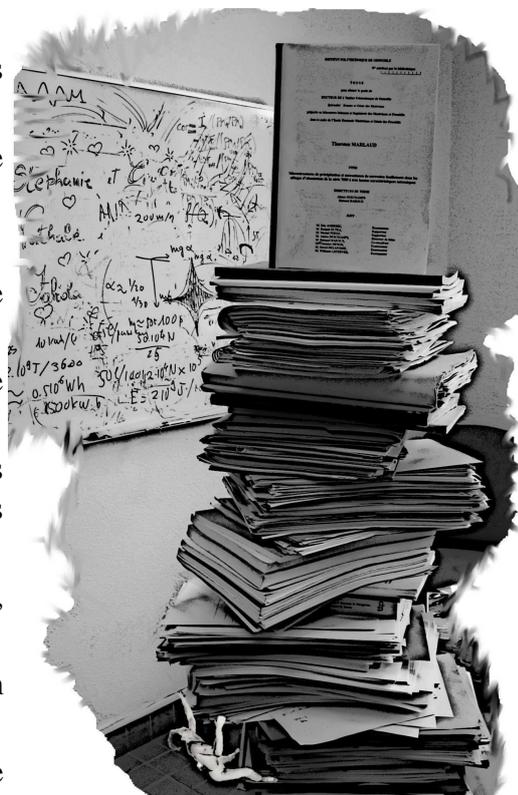
- mes deux directeurs de thèses, Alexis Dechamps et Bernard Baroux, pour leur soutien, leur optimisme débordant, et leur regorgeante source d'idées,
- le centre de recherches de Voreppe, et notamment Christine Hénon, Christophe Sigli, Tim Warner, pour leur intérêt manifeste pour ce travail, dont ils ont assuré le financement,
- Jean-Marc Chaix et Michel Pons, directeurs successifs du LTPCM, devenu SIMaP où j'ai pu effectuer ces trois années de thèse.

Je souhaiterais également remercier messieurs Roland Oltra, Michel Perez, Eric Andrieu, David Delafosse, et W. Lefebvre, qui m'ont fait l'honneur de juger de manière critique mon travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier toutes les personnes qui ont activement participé à ces travaux :

- Françoise Bley pour son aide précieuse lors des différentes expériences de petits angles et leurs dépouillements,
- Brahim Malki pour ses discussions et son aide en électrochimie de la corrosion,
- Williams Lefebvre pour son travail en sonde atomique,
- Béatrice Doisneau-Cottignies, Minoru Tanaka et Francine Roussel-Dherbey pour leur aide en microscopie électronique,
- Gaëlle Pouget et Emilie Doucet pour leur stage de fin d'étude sur ce même sujet,
- Guillaume Fribourg, condisciple pour l'étude des alliages 7XXX, pour les diverses réflexions et échanges sur nos sujets respectifs,
- mes acolytes des nuits passées à l'ESRF : Jean Louis, Malika, Benjamin, ...
- Nathalie Badaroux, pour son gros travail de relecture et son soutien à chaque instant,
- et tous les oubliés, qui ont participé de loin ou de près à ce travail.

Merci aussi aux grimpeurs (Nico, Laurent, Julien...), à l'ensemble du groupe Physique du Métal (Frédo, Marco, Guigui, Jean-Louis (pour ces nombreux dépannages) ...), et aux autres « juniors » (Val, Cécile, Sylvain, Jean-Jo, Coraline, Emre, Bechir, Fabiola, Oussama, Ian, ...)



Tables des matières

Introduction.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique.....	9
I.1 Microstructure et durcissement structural des alliages 7000	9
I.1.1 Gamme d'élaboration des laminés en aluminium.....	9
I.1.2 Séquences de précipitations dans les alliages 7000	12
I.1.2.1 Nature des phases des alliages Al-Zn-Mg(-Cu).....	12
I.1.2.2 Processus de décomposition	16
I.1.2.3 Cinétiques de précipitation	19
I.1.3 Rôle de la précipitation : durcissement structural.....	23
I.1.3.1 Durcissement structural des alliages d'aluminium	23
I.1.3.2 Définition du pic de durcissement	24
I.1.4 Evolution de la précipitation au cours d'un traitement thermique RRA	25
I.2 Electrochimie et corrosion structurale des alliages 7000	28
I.2.1 Electrochimie de l'aluminium et des alliages 7000	28
I.2.1.1 Passivité de l'aluminium	28
I.2.1.2 Electrochimie des alliages d'aluminium.....	30
I.2.2 Corrosion structurale des alliages 7000	31
I.2.2.1 Formes de corrosion structurale.....	31
I.2.2.2 Mécanismes de la corrosion feuilletante.....	34
I.2.2.3 Méthodes d'évaluation de la sensibilité à la corrosion feuilletante	37
I.3 Relations entre microstructure et résistance en corrosion.....	40
I.3.1 Effet de la structure granulaire.....	40
I.3.2 Effet de la précipitation.....	41
I.3.2.1 Influence de la microstructure intragranulaire.....	41
I.3.2.2 Effet de la microstructure aux joints de grains	42
I.3.3 Effet de la composition des alliages.....	43
I.3.3.1 Influence du cuivre	44
I.3.3.2 Influence du zinc	45
I.3.3.3 Influence du magnésium.....	46
I.4 Conclusion	47
Chapitre II. Alliages et principales méthodes expérimentales.....	51
II.1 Matériaux et traitements thermomécaniques	51
II.1.1 Les trois alliages étudiés	51
II.1.2 Etats métallurgiques étudiés	54
II.1.2.1 Traitements thermiques industriels.....	54
II.1.2.2 Traitement de revenu modèle	54
II.1.2.3 Différentes vitesses de trempe.....	55
II.1.2.4 Traitement thermique RRA (<i>Retgression and Reageing</i>)	57

II.2	Principales méthodes expérimentales	59
II.2.1	Observations de la microstructure et de la morphologie de la corrosion.....	59
II.2.1.1	Observations optiques et attaque métallographique	59
II.2.1.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) conventionnel et FEG.....	59
II.2.1.3	Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	60
II.2.2	Caractérisation métallurgique et mécanique.....	60
II.2.2.1	Microanalyse X : EDS et Microsonde de Castaing.	60
II.2.2.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	60
II.2.2.3	Diffusion centrale des rayons X	61
II.2.2.4	Sonde atomique tomographique	73
II.2.2.5	Précipitation de surface	75
II.2.2.6	Essais de microdureté	76
II.2.3	Caractérisation électrochimique et tenue en corrosion	77
II.2.3.1	Test EXCO Standard [ASTM-G34, 1974]	77
II.2.3.2	EXCO interrompu.....	77
II.2.3.3	Mesure simultanée du courant et du potentiel à l'abandon	77
II.2.3.4	Caractérisations électrochimiques	79
II.2.3.5	Procédures de préparation aux observations post-corrosion.....	79
Chapitre III.	Étude métallurgique	83
III.1	Structure granulaire et particules intermétalliques	83
III.1.1	Structure granulaire.....	83
III.1.2	Particules intermétalliques.....	84
III.2	Microstructure de précipitation intragranulaire.....	85
III.2.1	Séquence de précipitation	85
III.2.1.1	Etude par DSC.....	85
III.2.1.2	Identification de la séquence de précipitation : observations en MET	86
III.2.1.3	Comparaison des trois alliages	88
III.2.2	Microstructure de précipitation : influence de la composition nominale	89
III.2.2.1	Etude de la précipitation par SAXS.....	89
III.2.2.2	Caractérisation de la précipitation aux états Pic et Sur par MET	95
III.2.2.3	Caractérisation de la précipitation aux états Pic et Sur par DSC.....	96
III.2.3	Composition des précipités et des matrices aux états Pic et Sur	98
III.2.3.1	Caractérisation par sonde atomique tomographique.....	99
III.2.3.2	Caractérisation par ASAXS.....	104
III.2.3.3	Confrontation des méthodes	110
III.2.4	Etats industriels T651 et T7651	110
III.2.5	Influence de la trempe sur la précipitation intragranulaire	115
III.2.5.1	Caractérisation par DSC	115
III.2.5.2	Conclusion.....	115
III.2.6	Evolution de la microstructure au cours du traitement thermique RRA.....	116
III.2.6.1	Evolution générale de la précipitation	116
III.2.6.2	Influence de la température de réversion.....	117
III.2.6.3	Observations en Microscopie électronique à transmission.....	120
III.2.6.4	Mesures d'ASAXS	121

III.3	Microstructure de précipitation intergranulaire	122
III.3.1	Caractérisation de la microstructure de précipitation	122
III.3.1.1	Comparaison des trois alliages et influence du sur-revenu.....	122
III.3.1.2	Précipitation intergranulaire des états industriels T651 et T7651.....	124
III.3.1.3	Influence de la trempe au pic de dureté.....	124
III.3.2	Composition de la précipitation intergranulaire et des PFZ	126
III.3.2.1	Composition des PFZ	126
III.3.2.2	Phases modèles par précipitation de surface	126
III.3.3	Bilan sur la microstructure intergranulaire	128
III.4	Discussion.....	128
III.4.1.1	Evolution de la composition en cuivre	128
III.4.1.2	Différences de propriétés mécaniques des trois alliages	129
III.4.1.3	Evolution de la composition des précipités au sein d'une même population	130
III.5	Bilan sur la caractérisation métallurgique	132
Chapitre IV.	Caractérisation de la sensibilité à la corrosion feuilletante ..	138
IV.1	Caractérisation électrochimique générale	138
IV.2	Test EXCO.....	140
IV.2.1	Résultats expérimentaux	140
IV.2.1.1	Test EXCO standard.....	140
IV.2.1.2	La cinétique du test EXCO.....	141
IV.2.1.3	EXCO instrumenté.....	145
IV.2.2	Interprétation et discussion	146
IV.2.2.1	Sensibilité à la corrosion feuilletante	146
IV.2.2.2	Amorçage de la corrosion feuilletante.....	148
IV.2.2.3	Evolution des paramètres électrochimiques durant l'EXCO.....	148
IV.2.2.4	Conclusion sur le test EXCO	150
IV.3	Essais à l'abandon avec une caverne artificielle	150
IV.3.1	Conditions de mesure.....	151
IV.3.1.1	L'électrolyte	151
IV.3.1.2	Dispositif de caverne artificielle	152
IV.3.2	Résultats et discussion	153
IV.3.2.1	Résultats	153
IV.3.2.2	Discussion	154
IV.3.3	Conclusion	155
IV.4	Mise au point d'un essai galvanostatique	156
IV.4.1	Introduction et but de l'essai.....	156
IV.4.2	Mise en place de l'essai	156
IV.4.2.1	Choix de l'électrolyte	156
IV.4.2.2	Condition d'attaque galvanostatique.....	156
IV.4.2.3	Premiers résultats sur le PA T651 et T7651.....	156
IV.4.3	Quantification du signal.....	159
IV.4.3.1	Principe de la quantification.....	159
IV.4.3.2	Etudes des états T651 et T7651 du PA.....	159
IV.4.3.3	Validation des essais	160

IV.5	Faciès de l'endommagement : origine des transitoires.....	162
IV.5.1	Observations en surface	162
IV.5.2	Observations en coupe (plan L/TC).....	162
IV.5.3	Discussion et synthèse	164
IV.6	Effet de la microstructure	164
IV.6.1	Evolution de la sensibilité lors d'un sur-revenu	165
IV.6.1.1	Résultats	165
IV.6.1.2	Discussion	166
IV.6.2	Effet de la vitesse de trempe	167
IV.6.2.1	Résultats	167
IV.6.2.2	Discussion	167
IV.6.3	Traitement thermique RRA.....	168
IV.6.3.1	Résultats	168
IV.6.3.2	Discussion	169
IV.6.4	Comparaison des trois alliages.....	169
IV.6.4.1	Résultats de l'essai galvanostatique	170
IV.6.4.2	Observations MEB en coupe.....	171
IV.6.5	Conclusion	171
IV.7	Attaque transverse : plan TL/TC	171
IV.7.1	Essai galvanostatique transverse sur le PA Pic.....	171
IV.7.2	Vieillissement en milieu aéré.....	172
IV.7.2.1	Mise en évidence sur le PA Pic.....	172
IV.7.2.2	Observation du faciès de rupture.....	172
IV.7.2.3	Comportement des différentes microstructures durant le vieillissement.....	173
IV.8	Sensibilité à la corrosion intergranulaire	176
IV.9	Synthèse	178
IV.9.1.1	Synthèse	180
IV.10	Références bibliographiques	181

Chapitre V. Discussion sur les relations entre microstructure et sensibilité à la corrosion ; mécanismes possibles

V.1	Deux mécanismes d'endommagement	183
V.2	Confrontation des résultats.....	184
V.3	Analyse des mécanismes possibles.....	187
V.3.1	Endommagement par rupture intergranulaire	187
V.3.1.1	Mécanismes possibles.....	187
V.3.1.2	Création d'hydrogène	187
V.3.1.3	Pénétration de l'hydrogène dans l'alliage.....	187
V.3.1.4	Ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains	189
V.3.1.4.1	Pièges à hydrogène	189
V.3.1.4.2	Approvisionnement en hydrogène.....	190
V.3.1.5	Aboutissement à une fissure	191

V.3.1.5.1	Contrainte interne	191
V.3.1.5.2	Effet coin	193
V.3.1.5.3	Recombinaison de l'hydrogène en hydrogène gazeux	195
V.3.2	Endommagement par « dissolution intergranulaire »	195
V.4	Proposition des mécanismes de corrosion feuilletante	197
V.4.1.1	Endommagement par « dissolution intergranulaire »	197
V.4.1.2	Endommagement par rupture intergranulaire	197
V.4.1.3	Discussion	198
V.5	Perspectives	199
Conclusion	205
Annexes	211
Références bibliographiques	220

Introduction

Introduction

1. Problématique et contexte industriel

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux alliages de la série 7000 à hautes caractéristiques mécaniques. Ces alliages, constitués principalement des éléments d'addition Zn, Mg, et Cu, sont notamment utilisés dans l'industrie aéronautique civile, pour constituer la voilure des avions. Une telle application requiert des exigences spécifiques auxquelles répondent les alliages 7000 : des propriétés mécaniques élevées et une faible densité.

Cependant, les traitements thermiques et/ou thermomécaniques appliqués pour maximiser les propriétés mécaniques de ces alliages, peuvent les sensibiliser à divers modes de corrosion structurale dont la corrosion feuilletante [Develay, 1986], caractérisée par une corrosion localisée le long des joints de grains puis un soulèvement de feuillets non corrodés. La corrosion feuilletante est une source significative de dégradation des structures aéronautiques d'autant plus que son caractère localisé, la rend difficilement détectable [Chubb, 1995]. Les alliages y sont particulièrement sensibles dans les états métallurgiques présentant le maximum de limite d'élasticité, et donc la désensibilisation de ces alliages à ce mode d'endommagement est généralement obtenue par un traitement thermique de sur-revenu, au détriment des propriétés mécaniques, à hauteur d'une perte de 15%.

Les mécanismes de la corrosion feuilletante, caractéristique des structures fibrées, sont encore mal compris, et particulièrement le rôle des différents solutés. En outre, les nouvelles générations d'alliages, développées en vue d'augmenter les propriétés mécaniques, contiennent toujours plus d'éléments d'addition, ce qui est susceptible de modifier leur sensibilité à ce phénomène. Ainsi, la connaissance de l'influence des éléments de soluté et des modifications microstructurales résultant des traitements thermiques sur la tenue en corrosion est nécessaire pour permettre le développement de nouveaux matériaux, en optimisant notamment le compromis entre limite d'élasticité et corrosion, parmi les nombreuses exigences requises [Warner, 2006].

On comprend alors l'intérêt d'étudier les mécanismes de ce mode de corrosion, complexes en raison d'une combinaison possible de dégradation chimique (liée à la corrosion localisée) et mécanique (liée au soulèvement des feuillets). Afin de progresser dans la compréhension de ces mécanismes, nous avons étudié un grand nombre de microstructures, pour lesquelles nous avons fait varier la composition de l'alliage, ainsi que les microstructures intra- et inter-granulaire par différents traitements thermiques. Ces microstructures de précipitation ont été

ensuite caractérisées de manière quantitative afin de déterminer leurs caractéristiques chimiques et morphologiques propres. En parallèle, nous avons développé de nouvelles techniques de mesures électrochimiques, permettant de quantifier la sensibilité de ces microstructures à la corrosion feuilletante et d'en comprendre certains mécanismes.

2. Méthodologie

Pour traiter ce problème complexe, en s'attachant à décorrélérer le rôle des différentes entités de la microstructure, et de comprendre celui des différents éléments de solutés, nous avons suivi l'approche suivante :

- Caractérisation des microstructures :

Nous avons réalisé une caractérisation métallurgique fine d'un panel d'états métallurgiques, à travers la comparaison de trois générations d'alliages, et de multiples traitements thermiques (revenus au pic et sur-revenus, différentes vitesses de trempe, traitements tri-paliers RRA). Celle-ci a été conduite en mettant en oeuvre une large gamme de techniques expérimentales complémentaires :

microscopie optique ; microscopie électronique à balayage, conventionnelle et à canon à émission de champ ; microscopie électronique à transmission ; diffusion centrale des rayons X, conventionnelle et anormale ; microanalyse X ; calorimétrie différentielle à balayage ; sonde atomique tomographique et des essais de microdureté.

- Caractérisation de la sensibilité à la corrosion feuilletante

La caractérisation du comportement en corrosion des différents états métallurgiques a été réalisée en mettant en oeuvre des essais classiques de corrosion, ainsi qu'en développant de nouveaux essais quantitatifs, combinés à des observations des faciès post-corrosion :

test EXCO Standard et interrompu ; caractérisation électrochimique (potentiodynamique...) ; essais à l'abandon avec une caverne artificielle ; essais galvanostatiques dans le plan de laminage et transverses ; vieillissement en milieu humide.

- Identification des mécanismes

A travers la confrontation des résultats de la caractérisation métallurgique et du comportement en corrosion, nous avons mis en évidence les différents mécanismes d'endommagement, et cherché à identifier les relations entre la microstructure et la tenue en corrosion.

3. Plan du mémoire

Le mémoire est organisé en cinq chapitres.

Une étude bibliographique introduira les notions nécessaires à la lecture de ce manuscrit, et exposera l'état actuel des connaissances. Nous concluons ce premier chapitre par les relations existantes entre la microstructure et la résistance en corrosion.

Le chapitre II présentera les trois alliages étudiés, ainsi que les différents traitements thermiques et thermomécaniques. Puis, dans un deuxième temps, nous décrirons l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Certaines techniques dont la mise au point fait partie intégrante de ce travail, notamment concernant les mesures de sensibilité à la corrosion, seront détaillées dans le chapitre IV.

Dans le chapitre III, nous caractériserons successivement les microstructures intra- et intergranulaires des différents états métallurgiques et matériaux étudiés. Nous commencerons par la comparaison des trois alliages sur un traitement thermique modèle, avant de nous intéresser aux états métallurgiques industriels puis tri-paliers. Nous montrerons notamment, par des mesures de sonde tomographique et de diffusion anormale aux petits angles de rayons X, dans quelle mesure la composition globale de l'alliage et les traitements thermiques influencent la composition des précipités et de la solution solide.

Le chapitre IV présente la caractérisation de la tenue en corrosion des différents états métallurgiques. Nous commencerons par une étude classique en test EXCO. Nous aborderons ensuite la mise au point des mesures *in situ* de paramètres électrochimiques à l'abandon, avec un dispositif de caverne artificielle, lors d'essais galvanostatiques, ainsi que des attaques transverses, suivies d'un vieillissement en atmosphère humide. Parallèlement à toutes ces mesures, nous présenterons les observations, en coupe ou sur les faciès, après ouverture de l'endommagement.

Le dernier chapitre consistera en une confrontation des résultats des chapitres III et IV et une discussion des mécanismes possibles. Nous chercherons, en corrélant les effets mis en évidence, à mieux comprendre les relations entre microstructure et tenue en corrosion.

Pour finir, nous résumerons les principaux résultats de ce travail, et dégagerons les perspectives envisagées.

Ce travail a fait l'objet de deux publications dans des conférences internationales [Marlaud, 2006 a et b].

Chapitre I. Synthèse bibliographique	9
I.1 Microstructure et durcissement structural des alliages 7000.....	9
I.1.1 Gamme d'élaboration des laminés en aluminium	9
I.1.2 Séquences de précipitations dans les alliages 7000	12
I.1.2.1 Nature des phases des alliages Al-Zn-Mg(-Cu).....	12
I.1.2.2 Processus de décomposition	16
I.1.2.3 Cinétiques de précipitation	19
I.1.3 Rôle de la précipitation : durcissement structural	23
I.1.3.1 Durcissement structural des alliages d'aluminium	23
I.1.3.2 Définition du pic de durcissement	24
I.1.4 Evolution de la précipitation au cours d'un traitement thermique RRA.....	25
I.2 Electrochimie et corrosion structurale des alliages 7000.....	28
I.2.1 Electrochimie de l'aluminium et des alliages 7000	28
I.2.1.1 Passivité de l'aluminium.....	28
I.2.1.2 Electrochimie des alliages d'aluminium.....	30
I.2.2 Corrosion structurale des alliages 7000	31
I.2.2.1 Formes de corrosion structurale.....	31
I.2.2.2 Mécanismes de la corrosion feuilletante.....	34
I.2.2.3 Méthodes d'évaluation de la sensibilité à la corrosion feuilletante	37
I.3 Relations entre microstructure et résistance en corrosion	40
I.3.1 Effet de la structure granulaire	40
I.3.2 Effet de la précipitation	41
I.3.2.1 Influence de la microstructure intragranulaire	41
I.3.2.2 Effet de la microstructure aux joints de grains	42
I.3.3 Effet de la composition des alliages	43
I.3.3.1 Influence du cuivre	44
I.3.3.2 Influence du zinc.....	45
I.3.3.3 Influence du magnésium.....	46
I.4 Conclusion.....	47

Chapitre I. Synthèse bibliographique

L'objectif de ce premier chapitre est double : il s'agit d'une part d'introduire un certain nombre de notions nécessaires à la compréhension du manuscrit ; et d'autre part de résumer l'état actuel des connaissances. Nous présenterons la microstructure et le durcissement structural des alliages Al-Zn-Mg(-Cu) (partie 1), ainsi que la corrosion structurale de ces matériaux (partie 2). Puis, nous finirons par une revue bibliographique des relations connues entre la microstructure et le comportement en corrosion (partie 3).

I.1 Microstructure et durcissement structural des alliages 7000

Les alliages d'aluminium ayant un durcissement maximal appartiennent au système Al-Zn-Mg(-Cu) (série 7000). Ces alliages bénéficient d'un bon durcissement structural, via une décomposition complexe faisant intervenir aussi bien des phases stables que métastables.

I.1.1 Gamme d'élaboration des laminés en aluminium

Dans le cadre de notre étude, nous étudions des alliages industriels laminés 7000, qui sont notamment utilisés en tant que tôles fortes pour les voilures d'avions. Ces alliages subissent au cours de leur mise en œuvre un traitement thermomécanique complexe, schématisé figure I.1. Celui-ci comprend, après la coulée, un traitement d'homogénéisation, puis divers laminages (à chaud puis à froid). Ces étapes déterminent la structure granulaire des alliages, que nous avons caractérisée (cf. III.1). Ainsi, par la suite, nous nous sommes uniquement intéressés aux étapes suivant le laminage, rattachées directement au traitement de précipitation :

la mise en solution, la trempe, le traitement mécanique (le détensionnement), la maturation et le revenu.

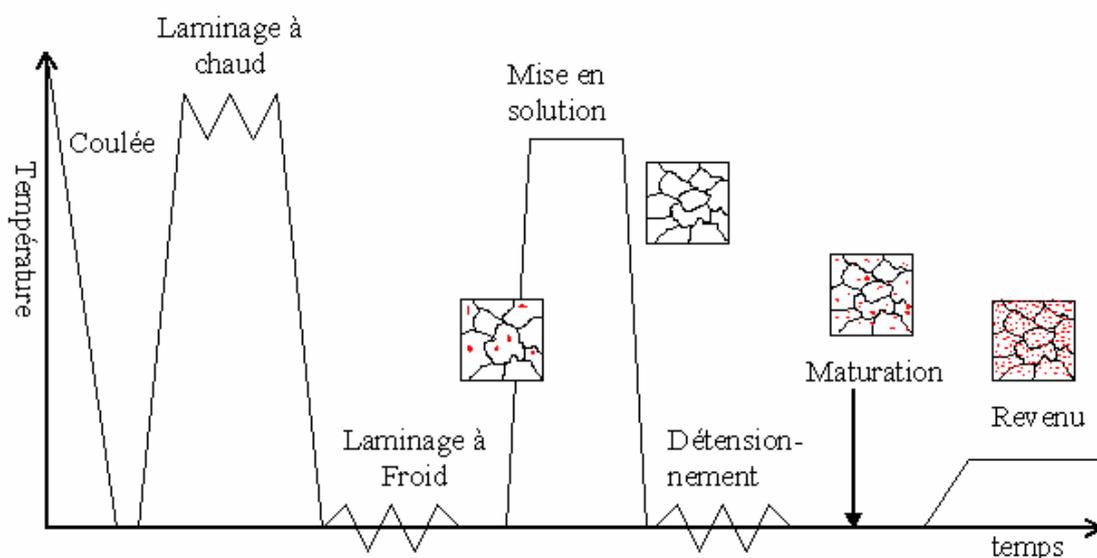


Figure I.1 : Séquence de traitements thermomécaniques, utilisée dans l'industrie pour les alliages 7000 [Dubost]

- La mise en solution

La mise en solution a pour but de dissoudre la plus grande partie des composés ayant précipité pendant les étapes antérieures (coulée, homogénéisation, laminage à chaud). En effet, la température de mise en solution est choisie de manière à remettre en solution solide tous les éléments d'addition participant à la précipitation durcissante ; dans notre cas : le zinc, le magnésium et le cuivre. Ce traitement à haute température permet aussi d'obtenir une concentration élevée en lacunes ($\sim 10^{-4}$ [Embury, 1965]), élément moteur de la précipitation ultérieure. La température et la durée sont optimisées pour ne pas affecter la structure granulaire, et pour éviter la brûlure (fusion locale). Les alliages étudiés contenant des anti-recristallisants efficaces (§I.1.2.1.2), aucune modification de la structure granulaire n'est observée au cours de la mise en solution.

- La trempe

L'objectif de la trempe est de figer la microstructure obtenue après la mise en solution : c'est-à-dire avec tous les éléments d'addition en solution solide et une forte densité de lacunes. Industriellement, elle est effectuée par immersion ou aspersion d'eau, permettant d'obtenir des vitesses de trempe élevées, grâce à la grande conductivité thermique de l'aluminium. Cependant, dans le cas de pièces épaisses, la trempe ne sera pas homogène conduisant à la formation de contraintes internes. De plus, dans ce cas, le refroidissement plus lent favorise la précipitation hétérogène que nous introduisons au § I.1.2.2.

- Le détensionnement

Le détensionnement fait partie des déformations plastiques (tout comme le planage, le dressage, ...) que peuvent subir les alliages après la trempe. L'intérêt du détensionnement est d'abaisser les contraintes résiduelles de trempe par relaxation plastique. Il consiste en une déformation d'environ 2% obtenue par traction dans le sens du laminage.

- La maturation

Après la trempe, la solution solide sursaturée est dans un état métastable. Elle a tendance à retrouver l'équilibre en rejetant sous forme de précipités une partie des éléments d'alliage qui sont en sursaturation. Ainsi, lors du maintien à température ambiante qui succède à la trempe, la solution solide se décompose sous forme de petits amas d'atomes de soluté formés, en grande quantité, aux nœuds du réseau et appelés zones de Guinier-Preston (voir le § I.1.2.1). Ces zones faciliteront la précipitation ultérieure obtenue lors du revenu (par germination hétérogène ou transformation in-situ).

- Le revenu

Un chauffage ultérieur à température modérée (de 120°C à 150°C), appelé revenu, permet de terminer la séquence de durcissement structural par précipitation de phases stables et métastables. Au cours du revenu, l'état de dureté passe par un maximum : pic de dureté (T6). Au-delà du pic de dureté, on parle d'états sur-revenus, souvent utilisés pour améliorer la tenue en corrosion et la ténacité des alliages (cf. figure I.2)

Les états métallurgiques sont désignés par la lettre T suivie d'un chiffre [Develay]. L'état T3 indique un état trempé après une mise en solution. L'état T6 correspond au maximum de caractéristiques mécaniques obtenu après mise en solution, trempe et revenu approprié. L'état sur-revenu est nommé T7 et l'état TAF correspond à un état sous revenu, réalisé pour stabiliser la microstructure. L'adjectif « 51 » suivant le traitement thermique se rapporte à la présence d'un détensionnement après la trempe (T351, T651, T7651). Les caractéristiques mécaniques sont directement liées à l'état de revenu de l'alliage et les paramètres de ces traitements thermiques (temps, température etc....) permettent de "maîtriser" les propriétés de l'alliage qui en résultent.

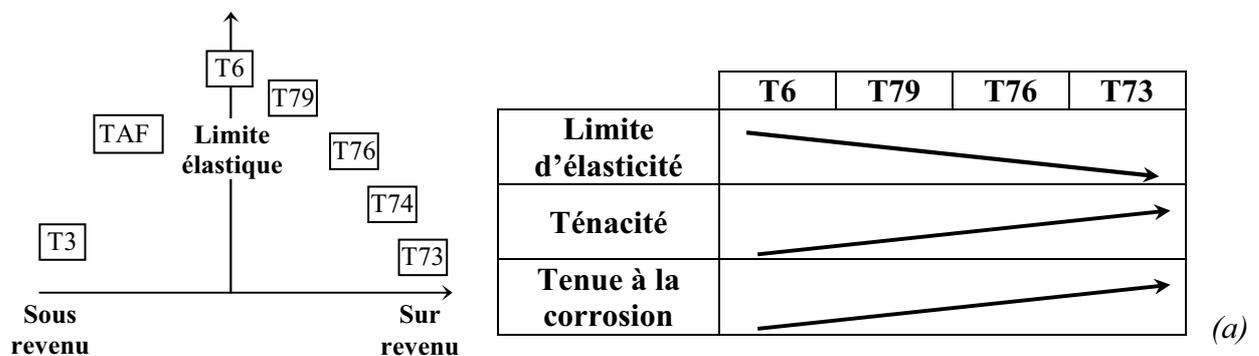


Figure I.2 : Evolution classique de quelques propriétés d'un alliage à durcissement structural au cours des différents traitements thermiques

I.1.2 Séquences de précipitations dans les alliages 7000

Les deux systèmes Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu de la série 7000, ont des mécanismes de précipitation proches, le système quaternaire étant considéré comme un simple dérivé du système ternaire. Le durcissement intéressant du système Al-Zn-Mg mis en évidence par Polmear et al. [Polmear, 1957-1958], provient des interactions préférentielles entre les petits atomes de zinc et les gros atomes de magnésium dans le réseau, menant à la formation d'amas (afin de réduire les contraintes du réseau) qui jouent un rôle important dans la décomposition de la solution solide.

I.1.2.1 Nature des phases des alliages Al-Zn-Mg(-Cu)

Les différentes phases susceptibles d'apparaître dans les alliages 7000, peuvent être réparties en trois catégories : Les précipités durcissants, les dispersoïdes, et les particules intermétalliques. Ici nous omettons volontairement les oxydes provenant de la fonderie, presque inexistantes dans le matériau final.

I.1.2.1.1 Les précipités durcissants

Les précipités durcissants, constitués des éléments d'addition majoritaires, confèrent au matériau l'essentiel de sa résistance mécanique. Ils proviennent de la décomposition à relativement basse température de la solution solide. Dans notre cas, plusieurs séquences de décomposition de la solution solide sont possibles faisant intervenir des phases métastables et stables :

- Solution solide \rightarrow zones GP \rightarrow phase métastable η' \rightarrow phase stable η ($MgZn_2$) (a)
- Solution solide \rightarrow phase métastable T' \rightarrow phase stable T (b)

Le choix de la séquence est fonction de la composition de l'alliage. La séquence donnant T à l'équilibre est favorisée pour une teneur en magnésium supérieure à 2% en masse mais peut ne pas être observée au détriment de celle donnant η , notamment lors de traitements basse température. En effet, la germination des phases T nécessite une énergie d'activation plus importante [Embury, 1965]. La décomposition de la solution solide sursaturée se déroule suivant la séquence (a) pour une température inférieure à 190°C [Develay, 1986], et suivant la séquence (b) aboutissant sur la phase d'équilibre T ($(AlZn)_{49}Mg_{32}$) pour une température supérieure.

Dans la suite, nous nous focalisons uniquement sur la séquence (a) aboutissant à la phase stable η , qui est celle observée dans notre cas (alliages à environ 2% massique de magnésium).

a) Les zones de Guinier Preston (zones GP)

A basse température, la solution solide se décompose en zones de Guinier Preston, qui ont la même structure cristallographique que la matrice [Park, 1983]. Elles sont totalement cohérentes avec celle-ci et sont cisillables par les dislocations ([Lyman, 1976; Thompson,

1987]). Hono, par des observations MET haute résolution, confirme que les zones GP formées dans les alliages Al-Zn-Mg sont sphériques, traduisant une faible distorsion du réseau [Hono, 1992]. Waterloo a proposé un second type de zones GP lors de revenus des alliages Al-Zn-Mg : les GP(II) [Waterloo, 2000]. Elles ont été observées en MET haute résolution sur un alliage 7108 (7000 sans Cu) [Berg, 2001]. Selon Berg, les zones GP(I) se forment entre la température ambiante et 150°C, alors que les GP(II) apparaissent durant la trempe et évoluent au-dessus de 70°C. Ces dernières sont décrites comme étant des couches riches en zinc sur les plans $\{111\}_{Al}$. En ce qui concerne les alliages Al-Zn-Mg-Cu, ces deux types de zones GP ont été récemment mis en évidence et imagés en METHR [Li, 2007] (cf. figure I.3). D'après Lorimer et Nicholson [Lorimer, 1966], ces zones servent de germes à η' , alors que, pour Pashley et al., η' peut germer à partir de clusters stables qui ne sont pas nécessairement des zones GP [Pashley, 1967]. Selon Lyman et Vander Sande, les zones GP évoluent en zones sphériques ordonnées hexagonales avant la germination de la phase métastable η' [Lyman, 1976]. Le cuivre semble favoriser la germination des zones GP, permettant d'obtenir un durcissement bien plus conséquent dans les premières heures de revenu [Thompson, 1987].

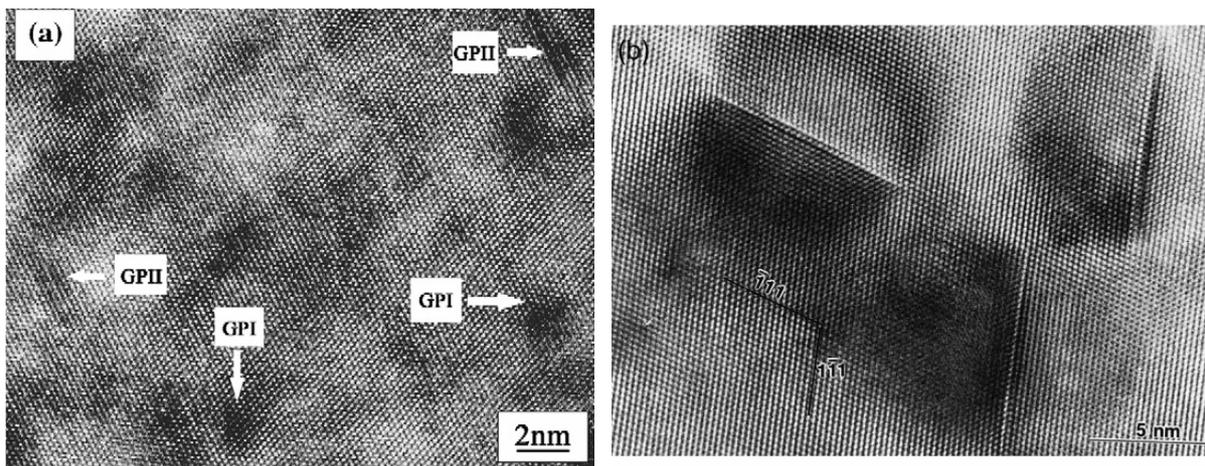


Figure I.3 : Images en METHR de zones GP a) selon l'axe de zone $[100]$ d'un alliage Al 6.23Zn 2.8Mg 1.58Cu (7h115°C, 12h160°C) [Li, 2007] b) selon l'axe de zone $[110]$ du 7108 T6 (GPII) [Berg, 2001]

β) La phase métastable η'

Cette phase apparaît aux températures intermédiaires (entre 120°C et 180°C) et confère à l'alliage sa plus grande limite d'élasticité. Dubost et Sainfort lui attribuent la composition $Mg_3Zn_{11}Al$ [Dubost, 1985] et son solvus est d'environ 250°C [Poulose, 1974]. De nombreuses compositions ont été proposées pour cette phase, toutes différentes selon les moyens d'investigation. Selon Ringer, il est difficile d'obtenir une composition pour cette phase, puisque la chimie du précipité évolue au cours du revenu [Ringer, 2000]. Une récente étude de Dumont et al. obtient une composition identique par trois techniques expérimentales : 55% Zn, 25% Mg et 20% Al pour l'alliage 7108 à l'état T6 [Dumont, 2005]. Pour les 7000 au cuivre, le cuivre semble participer à la formation de cette phase ; il augmente

le domaine de stabilité relative de cette phase [Dubost], et favorise la germination des zones GP d'après Thompson et al. [Thompson, 1987].

La phase η' est semi-cohérente et forme des plaquettes selon les plans (111) de l'aluminium d'après Gjønnes et Simensen [Gjønnes, 1970] ou des disques de faible épaisseur selon Park et Ardell [Park, 1983]. Celle-ci peut être cisailée par les dislocations. Li et al. [Li, 1999] confirment par des observations en MET haute résolution la structure hexagonale de η' proposée par différentes études. Mondolfo et al. [Mondolfo, 1956], Graf [Graf, 1956] et Auld et Cousland [Auld, 1971] trouvent respectivement les paramètres de maille $a = 0.496$ nm et $c = 0.868$ nm, $a = 0.496$ nm et $c = 1.403$ nm et $a = 0.489$ nm et $c = 1.374$ nm. Les relations généralement admises entre η' et la matrice d'aluminium sont les suivantes :

$$a \equiv \left(\frac{1}{3}\right) \left[\bar{1} \bar{1} 2 0 \right]_{\eta'} = \left(\frac{1}{2}\right) \left[1 1 \bar{2} \right]_{Al} \quad c \equiv [0001]_{\eta'} = 2[111]_{Al}$$

y) La phase d'équilibre η

La phase η , de composition très proche de $MgZn_2$ dans le cas des alliages ternaires (avec moins de 10% d'aluminium [Dumont, 2005]), a une structure hexagonale de paramètres de maille $a = 0.515$ à 0.523 nm et $c = 0.848$ à 0.862 nm [Adenis, 1967]. Sa température de solubilité est d'environ 370°C [Poulose, 1974]. C'est une phase généralement incohérente avec la matrice (cf. fig.I.4), qui est cependant semi-cohérente lorsqu'elle est de petite taille. Cette phase est composée de nombreuses variantes, ayant différentes relations d'orientation avec la matrice, et liées à de nombreux sites de germination. Onze orientations cristallographiques différentes de la matrice ont été reportées et notées de η_1 à η_{11} , toutes récapitulées par Degisher [Degisher, 1980]. Cependant, il est intéressant de noter que dans les alliages industriels ternaires et quaternaires, trois variantes sont majoritairement observées : η_1 , η_2 , η_4 [Degisher, 1980; Gjønnes, 1970].

La composition de ces phases reste encore un épineux problème lorsqu'elle sont de taille nanométrique, car elle diffère de $MgZn_2$. En effet, comme l'ont montré Brenner et al. et Bigot et al. respectivement pour les 7000 sans et avec cuivre, ces phases contiennent de l'aluminium et du cuivre [Brenner, 1991]. D'après Ramgopal et al., le cuivre et l'aluminium sont très solubles dans η , lui conférant une composition du type $Mg(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$ [Ramgopal, 2002]. Le taux de Cu semble variable selon les alliages à l'état T6 allant jusqu'à 20% pour le AA7150 T6, d'après Qingjiang [Qingjiang, 2004]. De plus, comme pour les précipités η' , la composition évolue au cours du revenu, avec selon Tanaka une incorporation du cuivre de plus en plus importante [Tanaka, 2002].

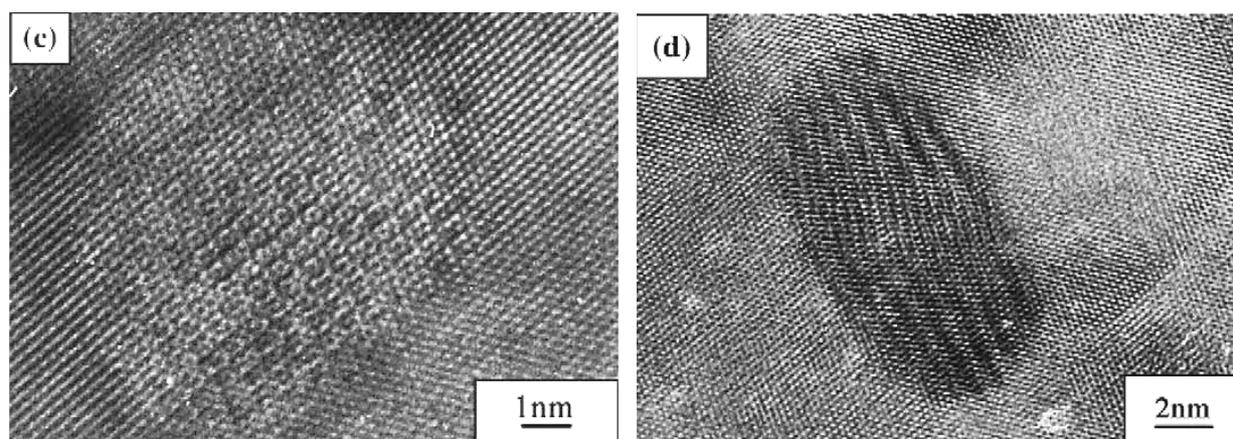


Figure I.4 : Images en METHR selon l'axe de zone [100] d'un alliage Al 6.23Zn 2.8Mg 1.58Cu (7h115°C, 12h160°C) ; à gauche η' semi cohérent ; à droite η non cohérent [Li, 2007]

Le tableau I.1 résume les caractéristiques des précipités évoqués.

	Zones GPI	η'	η
Stœchiométrie		Mg ₃ Zn ₁₁ Al ou autre	MgZn ₂ Mg(Zn, Cu, Al) ₂
Forme	Sphérique	Plaquette	Ellipsoïde
Structure	Couches alternées de Mg et Zn sur (100)	Hexagonal Compact a = 0.496 nm b = 0.868 nm	Hexagonal Compact a = 0.521 nm b = 0.860 nm
Cohérence	Oui	Semi	Non
Stabilité	Métastable	Métastable	Equilibre
Température de dissolution (°C)	150	250	370

Tableau. I.1: Caractéristiques des précipités participant au processus de durcissement structural

I.1.2.1.2 Les dispersoïdes

La plupart des alliages d'aluminium contiennent des éléments de transition secondaire en faibles quantités (0.05 à 0.8% en masse [Dubost]). Ces éléments sont destinés à affiner le grain de coulée (rôle de Ti et Zr) et à inhiber ou retarder la recristallisation des demi-produits lors de leur mise en forme à chaud ou lors de la mise en solution ultérieure (rôle de Mn, Cr, Zr et Sc). Il s'agit toujours d'éléments à faible solubilité et à très faible diffusivité dans l'aluminium à l'état solide. L'élément le plus utilisé dans les alliages 7000 est le zirconium.

Lors de l'homogénéisation ou, à défaut, lors de la mise en solution, ces éléments précipitent sous forme de particules dispersées, de phases binaires ou ternaires. C'est ainsi qu'on les nomme habituellement « dispersoïdes ». Leur taille, allant d'environ 50 à 500 nm, dépend des conditions d'homogénéisation ou de mise en solution. Ainsi, Mächler et al. observent, sur les

7000, une dispersion homogène de phase α' (Al_3Zr), réduisant fortement le taux de recristallisation [Mächler, 1991].

Plus récemment, le rôle du scandium, formant avec l'aluminium la phase Al_3Sc , cohérente avec la matrice, a été mis en évidence par Jones [Jones, 2003]. Cette phase permet de diminuer fortement le taux de recristallisation tout en améliorant les propriétés mécaniques de l'alliage. Selon Robson, l'ajout simultané de zirconium et de scandium a pour effet de former la phase $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ qui est distribuée de façon plus homogène que les simples dispersoïdes au zirconium. Un faible ajout (0.02wt%) de scandium permettrait d'éliminer complètement le phénomène de recristallisation dans des conditions normales de laminage [Robson, 2004], et aussi de garder la texture de laminage [Chung, 2007].

I.1.2.1.3 Les intermétalliques

Les intermétalliques dans les alliages industriels sont des phases grossières, qui proviennent essentiellement d'impuretés présentes en faibles quantités. Le fer et le silicium sont les impuretés les plus communes dans les alliages 7000, formant lors de la coulée des composés intermétalliques de plusieurs microns très stables (solubilité très faible du fer et du silicium dans l'aluminium), tel que le $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et le Mg_2Si . Durant les différentes passes de laminage, ces intermétalliques se brisent et se répartissent en amas très élancés dans la direction du laminage. Ils peuvent ensuite servir de site de recristallisation selon le mécanisme de type « PSN » (Particle Stimulated Nucleation). La présence de ces intermétalliques peut jouer sur la corrosion de l'alliage, notamment en facilitant la phase d'amorçage. Elle a aussi un effet néfaste sur la tenue en fatigue et la ténacité du métal.

I.1.2.2 Processus de décomposition

I.1.2.2.1 Précipitation homogène

La séquence de précipitation dans les alliages 7000 (avec ou sans cuivre) dépend fortement de son histoire thermomécanique, notamment la trempe, la maturation et le traitement thermique (rampe, température...). Nous nous sommes focalisés sur la séquence de précipitation après une gamme d'élaboration classique (décrite au §I.1.1).

La séquence de précipitation la plus souvent évoquée au cours de ces traitements multi-paliers (maturation + revenus) est la suivante :

Solution solide \rightarrow zones GP \rightarrow phase métastable η' \rightarrow phase stable η (MgZn_2) (a)

Les zones GP se forment à basse température (lors de la maturation), et peuvent devenir des sites de germination pour les phases plus stables. La cinétique de formation des zones GP dépend notamment de la concentration en lacunes de trempe [Lacom, 1980]. Une autre séquence de précipitation, proposée par Ryum (selon Lacom 1980), met en jeu des amas de lacunes (VRC : Vacancy-rich Clusters), qui se forment à haute température, durant la trempe :

Solution solide \rightarrow VRC \rightarrow phase métastable η' \rightarrow phase stable η (MgZn_2) (b)

Plus récemment, Berg a montré que ces amas de lacunes étaient des précurseurs des zones GPII [Berg, 2001]. Cependant, ces amas de lacunes, formés durant la trempe, disparaissent pour de longues durées de maturation à l'ambiante [Löffler, 1983], au profit de la précipitation des GPI. Ainsi, dans les traitements thermiques industriels que nous utilisons (avec des maturations de plusieurs jours), c'est la séquence de précipitation (a) qui sera observée, avec la formation de zones GPI sphériques.

Durant les traitements de revenu, la dissolution des zones GP est observée. Les survivantes, lors de la réversion, deviennent des sites de germination de la phase η' [Mukhopadhyay, 1994]. Cependant même si la réversion des zones GP est complète, une précipitation fine de η' est observée. En effet, la dissolution des zones GP permet un enrichissement local en soluté, ce qui favorise la germination de η' .

Plusieurs auteurs ont proposé une séquence de précipitation de la phase η , qui dépend de l'orientation cristallographique avec la matrice de la phase η formée, permettant d'expliquer la coexistence des phases η' et η , souvent observée au pic de dureté [Gjønnnes, 1970; De Ardo, 1972; Degisher, 1980]. Selon ces auteurs, certaines orientations proviendraient de la transformation de η' en η , et les autres orientations précipiteraient de manière hétérogène (notamment sur les dislocations...).

I.1.2.2.2 Précipitation hétérogène

Les défauts présents dans le matériau, tels que les dislocations et les joints de grains, sont des lieux privilégiés pour la précipitation ; la germination y étant thermodynamiquement favorisée. Ce type de précipitation est qualifié d'hétérogène. Dans les alliages étudiés, trois lieux de précipitation hétérogène sont répertoriés : aux joints de grains, sur les dislocations et sur les dispersoïdes. Par la suite, nous nous sommes focalisés sur la précipitation aux joints de grains, qui est déterminante pour le comportement en corrosion des alliages.

a) Microstructure au voisinage des joints de grains

La microstructure des joints de grains peut être décrite de manière simple par : la précipitation germée sur le joint et la zone libre de précipités (PFZ : Precipitate Free Zone).

La barrière d'énergie de germination étant abaissée en présence d'interfaces incohérentes dont font partie les joints de grains, la précipitation y est facilitée. Park et al. ont étudié en détail cette précipitation pour un alliage Al-Zn-Mg-Cu industriel sur-revenu [Park, 1986]. Ils ont notamment comparé la précipitation de joints de grains faiblement ou fortement désorientés, tous deux présents dans la microstructure des laminés. Dans les deux cas, c'est la phase d'équilibre η qui précipite. Les joints de grains faiblement désorientés contiennent de nombreuses plaquettes, majoritairement η_2 , en relation d'épitaxie avec la matrice. Par contre les joints fortement désorientés ont un taux de couverture plus faible, avec des précipités plus grands et larges, ayant une interface plane avec le joint de grains, comme l'illustrent les images MET figure I.5. Selon Park et al., la croissance des précipités se fait uniquement dans un seul grain, avec lequel ces précipités auront une relation d'orientation [Park, 1986].

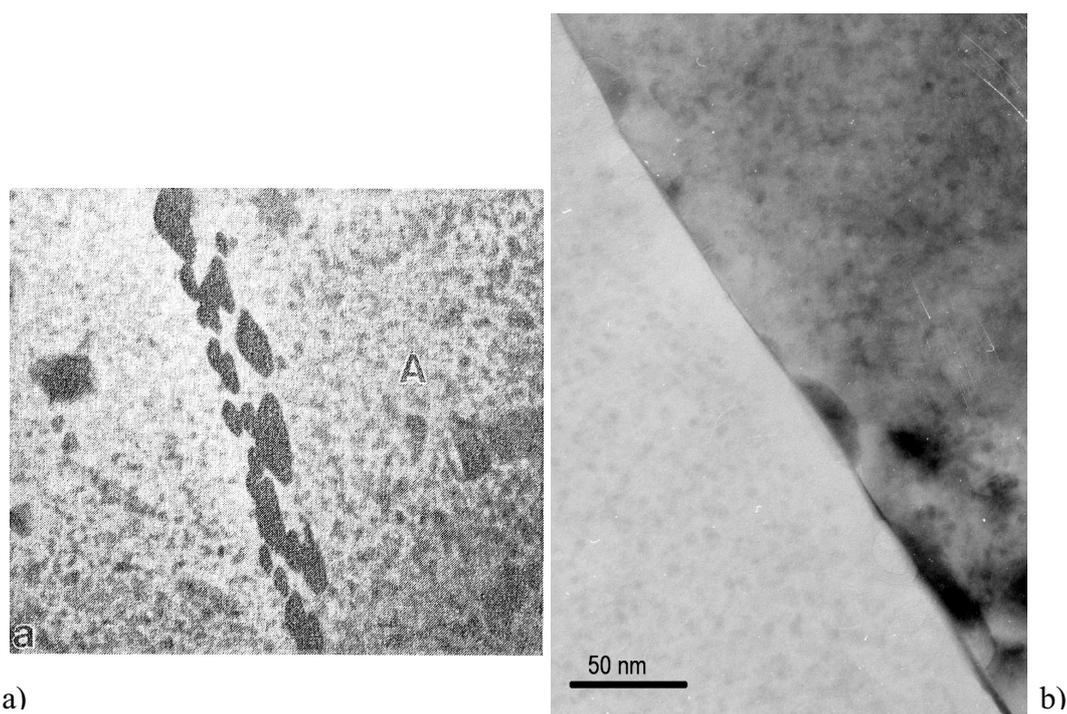


Figure 1.5 : Images en MET de joints de grains fortement désorientés ; a) dans le cas du 7075 T73 [Park, 1986] ; b) dans le cas du 7449 T651 (cf. Chapitre III)

La formation de la PFZ est généralement associée à une déplétion en lacunes et en soluté au voisinage des joints de grains.

- Création de la PFZ par appauvrissement en lacunes

Durant la trempe, un gradient de concentration en lacunes s'établit entre la matrice et les joints de grains (qui constituent des puits de lacunes). Or, la germination homogène est conditionnée par une certaine sursaturation en lacunes et ne peut donc plus se produire au voisinage immédiat des joints de grains.

- Création de la PFZ par appauvrissement en soluté

La précipitation hétérogène de phases d'équilibre aux joints de grains provoque le drainage des solutés. Un fort gradient de concentration en soluté apparaît, notamment si cette précipitation se produit à haute température (durant la trempe par exemple). Dans les zones trop appauvries, la sursaturation peut devenir insuffisante pour permettre la germination homogène des précipités métastables.

En pratique, les deux mécanismes précédents existent conjointement. Selon S. Chang, la formation de PFZ par appauvrissement en lacunes prédomine au début du revenu, notamment avec la germination des zones GP. L'élargissement des PFZ ensuite observé au cours de longs revenus s'explique par le drainage des solutés vers le joint [Chang, 1975]. Ainsi, il montre que la largeur de la PFZ due à la déplétion en lacunes est proportionnelle à la puissance -0.44 de la vitesse de trempe (illustré figure I.6), ce qui est proche de la valeur théorique -0.5 [Embury, 1965].

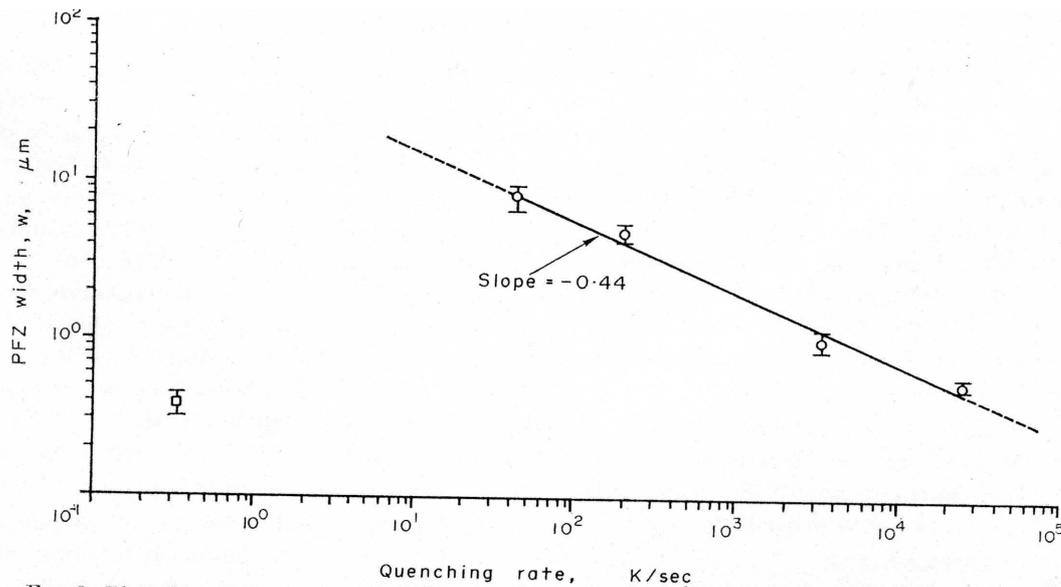


FIG. 3. Plot of log (PFZ width) vs log (initial quenching rate). The slope is -0.44 which compares with the predicted value of -0.50 .

Figure. I.6 : Evolution de la largeur de la PFZ en fonction du temps (en log) [Chang, 1975]

De nombreux auteurs rapportent une ségrégation de soluté aux joints de grains, notamment celle du magnésium. En effet, Chen et al. ont mis en évidence, par spectroscopie Auger, une ségrégation importante de magnésium aux joints de grains d'un alliage Al-Zn-Mg sur-revenu, dont uniquement 40% appartient aux précipités intergranulaires [Chen, 1977]; le magnésium restant serait ségrégué sur quelques rangées atomiques des joints. Ces phénomènes très étudiés de ségrégation et de variation de composition entre l'intérieur du grain et le joint peuvent avoir des conséquences importantes, en particulier sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire, en rendant le potentiel de la zone du joint plus anodique que la matrice, ce qui forme un couplage galvanique. Cette ségrégation peut produire une attaque feuilletante pour un matériau brut de trempe [Reboul, 1979].

β) Précipitation sur les dislocations et les dispersoïdes

Une description complète de ces précipitations hétérogènes est faite dans la thèse de M. Nicolas [Nicolas, 2002].

I.1.2.3 Cinétiques de précipitation

La précipitation est généralement décrite par trois mécanismes : la germination, la croissance et la coalescence. Ils correspondent à trois cas extrêmes schématisés figure I.7. La germination est caractérisée par une augmentation du nombre de précipités (germes) et de la fraction volumique précipitée. Au cours de la croissance, la taille des précipités augmente, de même que la fraction volumique ; le nombre de précipités est en revanche constant. Lors du dernier stade, la coalescence des gros précipités se fait aux dépens des petits. La fraction volumique reste constante (sursaturation quasi nulle), menant à une diminution de la densité.

Ce découpage est cependant surtout conceptuel, et dans la réalité, ces trois phases peuvent coexister, les transitions d'un régime à l'autre étant progressives.

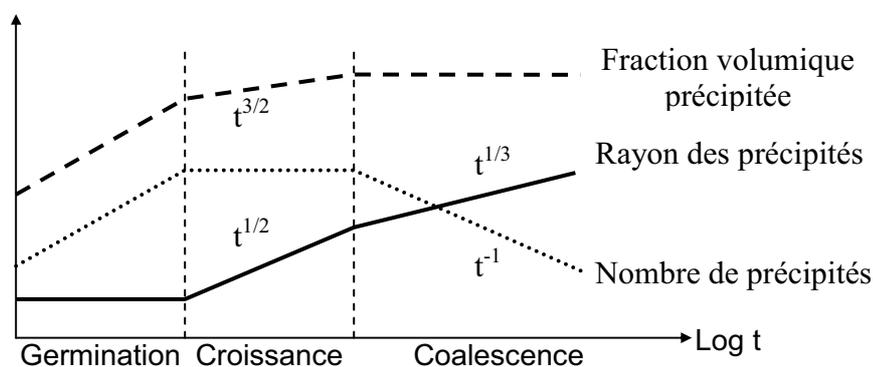


Figure I.7 : Evolution isotherme de la taille, du nombre et de la fraction volumique des précipités (schématique)[Philibert, 2002]

I.1.2.3.1 Germination

L'évolution d'une solution solide sursaturée à basse température va conduire à la formation d'amas de solutés (fluctuations de concentration dues à l'agitation thermique). En considérant la théorie classique de germination, avec comme force motrice la diminution de l'énergie libre du système, un rayon critique peut être défini. Il correspond au maximum d'énergie libre du système et se décline ainsi :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_v + \Delta g_{el}} \quad \text{I.1}$$

où, γ est l'énergie interfaciale, Δg_v la variation d'énergie libre volumique, et Δg_{el} la contribution des déformations élastiques dues à la formation du germe.

La germination est essentielle pour la microstructure finale de précipitation, puisque c'est le seul mécanisme qui permet d'augmenter la densité de précipités (cf. figure I.7). La maturation, effectuée à température ambiante permet une forte germination de zones GP, pouvant atteindre $10^{18} / \text{cm}^3$. [Dubost, 1991]

I.1.2.3.2 Croissance

Le mécanisme de croissance décrit le développement de germes stables, c'est-à-dire dont le rayon est supérieur au rayon critique introduit précédemment (équation I.2). La précipitation, comme tout changement structural à l'état solide nécessite des mouvements atomiques, à courte distance (ordre atomique à l'interface de la nouvelle structure cristallographique), et à grande distance (transport du soluté à travers le matériau) pour répondre aux modifications locales de concentration. Cependant dans notre cas, le facteur limitant de la croissance est la diffusion des solutés ; cette croissance est appelée la « croissance par diffusion ». Ainsi, en supposant une distribution monodisperse de précipités sphériques, l'évolution aux temps longs du rayon de ces précipités dans une matrice sursaturée suivra la loi suivante [Zener, 1949] :

$$r(t) = \left(2.D \frac{\bar{C} - C_i(r)}{C_p - C_i(r)} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{I.2}$$

où, D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), \bar{C} : concentration moyenne en soluté de la matrice, C_p : concentration en soluté du précipité et $C_i(r)$ la concentration en soluté à l'interface.

La concentration interfaciale $C_i(R)$ est reliée à la concentration en soluté de la matrice à l'équilibre C_α^{eq} par la relation de Gibbs-Thomson :

$$C_i(r) = C_\alpha^{eq} \cdot \exp\left(\frac{2.\gamma.v_p}{R.T.r.C_p}\right) \quad \text{I.3}$$

où γ est l'énergie d'interface (J.m^{-2}), v_p le volume molaire du précipité ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$). Ainsi, la concentration à l'interface du précipité tend vers la concentration d'équilibre de la matrice au cours de la croissance.

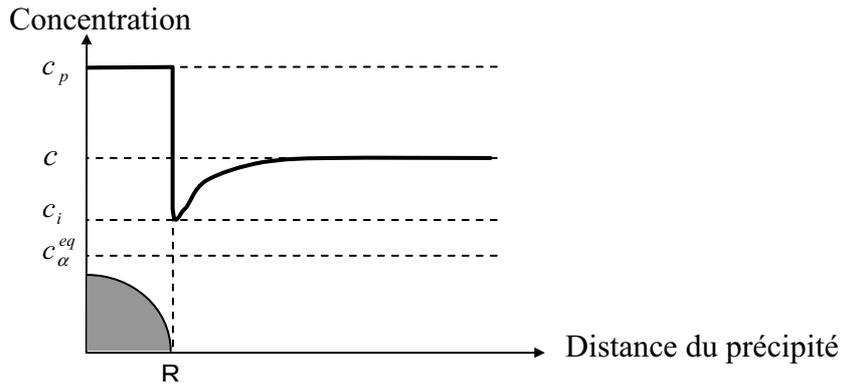


Figure I.8 : Profil de concentration en soluté autour d'un précipité pendant le régime de croissance

Dans notre cas, avec des précipités quaternaires du type $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$, l'équation de Zener (equation I.2) se décline pour tous les éléments. Sa dérivée peut donc s'écrire pour le magnésium par exemple :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_{Mg} (\bar{C}_{Mg} - \bar{C}_{i, Mg}(r))}{r(C_{P, Mg} - C_{i, Mg}(r))} \quad \text{I.4}$$

Ici, un diagramme d'équilibre ne suffit pas pour déterminer $C_i(r)$. Une autre équation est nécessaire qui exprime la compatibilité des flux de diffusion à l'interface avec la stoechiométrie du précipités qui s'écrit pour notre système comme- ceci [Maugis, 2005] :

$$D_{Zn}(C_{i, Zn}(r) - \bar{C}_{Zn}) + D_{Cu}(C_{i, Cu}(r) - \bar{C}_{Cu}) + D_{Al}(C_{i, Al}(r) - \bar{C}_{Al}) = 2D_{Mg}(C_{i, Mg}(r) - \bar{C}_{Mg}) \quad \text{I.5}$$

Cette équation considère un contrôle thermodynamique de la précipitation, qui au cours du revenu à une stoechiométrie constante. Or en réalité, les différences importantes de coefficients de diffusion des différents solutés, font certainement intervenir un contrôle cinétique et donc une évolution au cours du temps de leur composition. Nous discuterons plus en détails ces aspects dans le chapitre III.

I.1.2.3.3 Coalescence

Quand le traitement thermique est prolongé, la fraction volumique de précipités atteint pratiquement sa valeur d'équilibre donnée par le diagramme de phase. Il ne reste que très peu de soluté en sursaturation dans la matrice, et la seule force motrice pour l'évolution de la microstructure est alors la réduction d'énergie d'interface matrice-précipité. En accord avec l'équation de Gibbs-Thompson (équation I.3), les petites particules ont un grand rapport surface sur volume, ce qui diminue leur stabilité par rapport aux grandes particules. Ainsi les petits précipités se dissolvent, libérant du soluté au profit des gros. De la même manière que pour la germination, un rayon critique peut être défini, en deçà duquel les précipités sont instables :

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma \cdot v_p}{R \cdot T \cdot C_p} \left[\ln \left[\frac{\bar{C}}{C_\alpha^{eq}} \right] \right]^{-1} \quad \text{I.6}$$

Lifshitz et Slyozov [Lifshitz, 1961] d'une part, et Wagner [Wagner, 1961] d'autre part, ont développé en 1961 un modèle communément appelé modèle LSW, qui traite la coalescence en tenant compte des interactions entre particules de tailles différentes. Cette analyse montre que la coalescence mène à une forme de distribution en taille des précipités stable, illustrée figure I.9. Selon ce modèle, au cours de la coalescence, la taille des précipités augmente en suivant une loi en $t^{1/3}$.

$$r^3(t) - r_0^3 = \frac{8 \gamma \cdot D \cdot v_p}{9 R \cdot T} \frac{C_\alpha^{eq}}{C_p - C_\alpha^{eq}} t = k_{LSW} \cdot t \quad \text{I.7}$$

La vitesse de coalescence augmente avec la température, puisque l'effet dominant est l'augmentation du coefficient de diffusion D, qui suit une loi d'Arrhenius, ainsi que celle de la concentration d'équilibre en soluté C_α^{eq} .

Pour les systèmes ternaires ou quaternaires, comme pour la croissance, c'est un peu plus compliqué. Kuehmann et Voorhees ont développé un modèle pour les systèmes multi composants [Kuehmann, 1996]. Pour les alliages 7000, un régime de coalescence LSW est observé expérimentalement [Nicolas, 2002].

Nous noterons enfin que les distributions en taille, observées expérimentalement, sont proches d'une loi log-normale, et différent de celle prédite par le modèle LSW.

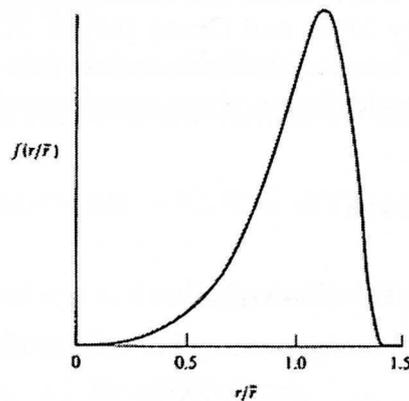


Figure I.9 : Forme de la distribution en taille des précipités attendue par la théorie LSW. $f(r/\bar{r})$ est la fréquence d'apparition des précipités de rayon normalisé (r/\bar{r}) . [Martin, 1997]

I.1.3 Rôle de la précipitation : durcissement structural

I.1.3.1 Durcissement structural des alliages d'aluminium

Le durcissement est représentatif de l'accroissement des caractéristiques mécaniques de plasticité (limite d'élasticité, résistance à la traction...). La déformation plastique des matériaux met en jeu la propagation de défauts linéaires du cristal : les dislocations. Tout mécanisme permettant d'augmenter la contrainte nécessaire à ce mouvement est considéré comme un mécanisme de durcissement. Les différents facteurs s'opposant au déplacement des dislocations sont :

- Le frottement du réseau
- Les joints de grains (matériau polycristallin)
- Les atomes en solution solide
- Les précipités
- Les dislocations elles-mêmes

Dans le cas des alliages 7000, les deux premiers facteurs ont une influence relativement faible. En effet, la force de Peirls (résistance intrinsèque du réseau) est négligeable dans les métaux de structure c.f.c. [Estrin, 1996], et le durcissement par le phénomène de Hall-Petch n'est pas recherché pour ces alliages même s'il est susceptible d'apporter une contribution pour des structures fibrées où les sous-grains ont une taille de l'ordre de quelques microns. En revanche, les effets de la solution solide, des dislocations et des précipités sont très importants, et sont respectivement appelés : durcissement par solution solide, par écrouissage et par précipitation. Ce dernier est le mécanisme le plus important dans les alliages d'aluminium étudiés.

I.1.3.1.1 Durcissement par solution solide

La présence du soluté en solution solide, en insertion ou en substitution dans la matrice, crée des distorsions de réseau. Le champ de contraintes de celles-ci, notamment, limite le déplacement des dislocations.

I.1.3.1.2 Durcissement par écrouissage

La déformation plastique entraîne une augmentation de la densité de dislocations, qui interagissent entre elles. La forêt de dislocations constitue en effet une série d'obstacles au déplacement des autres dislocations, et contribue à durcir le matériau.

I.1.3.1.3 Durcissement par précipitation

Les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations, augmentant ainsi la limite d'écoulement du matériau. Il existe deux types d'interactions entre les précipités et les dislocations : le cisaillement et le contournement (contournement d'Orowan et glissement dévié). Les schémas regroupés figure I.10 présentent leurs principes. Les précipités contournés sont des obstacles forts, alors que les précipités cisailés sont faibles.

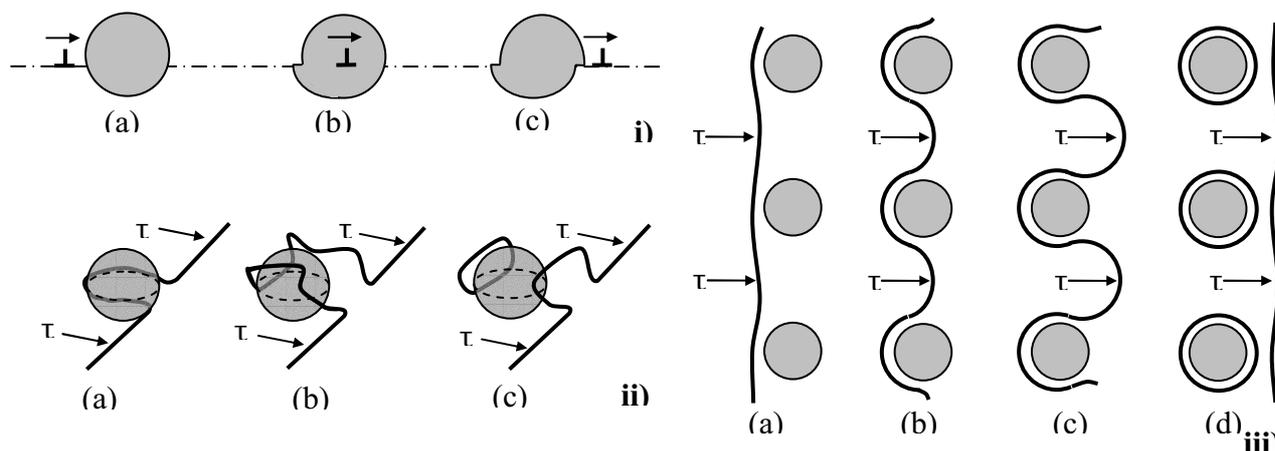


Figure I.10 : i) Cisaillement d'un précipité par une dislocation, ii) Contournement par glissement dévié d'un précipité par une dislocation coin, iii) Contournement d'Orowan de précipités par une dislocation

I.1.3.2 **Définition du pic de durcissement**

Le pic de durcissement correspond à un état métallurgique particulier, pour lequel les propriétés mécaniques en traction, comme la limite élastique ou la limite à rupture sont les plus élevées.

Les précipités peuvent être franchis de deux façons par les dislocations : par cisaillement ou par contournement. Le mode de franchissement opérant sera celui qui se produit pour la contrainte la plus faible.

Classiquement, on considère que le pic de dureté correspond à la transition cisaillement / contournement. Dans le cas du cisaillement, pour une fraction volumique donnée, les précipités seront d'autant plus difficiles à cisiller que leur taille est importante (car la surface du défaut chimique à créer dans le précipité pour le cisiller augmente avec R). Inversement,

Les précipités contournés le sont d'autant plus facilement que la distance qui les sépare est grande (donc que leur rayon est grand). L'incrément de contrainte nécessaire aux mouvements des dislocations varie selon la loi : $\Delta\tau \propto \sqrt{f_v} \cdot R$, pour les précipités cisailables et $\Delta\tau \propto \sqrt{f_v} / R$ pour les précipités contournés, où f_v désigne la fraction volumique précipitée. On comprend donc qualitativement que, pour une fraction volumique donnée, les précipités seront cisailés s'ils sont en dessous d'un rayon critique, et contournés s'ils sont au-dessus (cf. figure I.11).

Les conditions réelles de traitement thermique ne peuvent être décrites de manière si simple. Premièrement, au cours des traitements thermiques, la succession de rampes et de paliers à différentes températures, induit une évolution compliquée de la précipitation : dissolution, croissance et coalescence. Il est donc erroné de raisonner à fraction volumique constante. De plus, dans notre cas, la séquence de précipitation passe par des phases cohérentes, semi-cohérentes (cisailables) et incohérentes (non-cisailables). Ainsi le passage d'une phase cohérente à une phase incohérente, ou la perte de cohérence d'une même phase, est à l'origine d'une transition cisaillement / contournement, même si la taille des précipités ne correspond pas au rayon critique de transition de la phase cohérente. De plus si l'on considère une distribution en taille poly-disperse, alors, les deux mécanismes se produisent simultanément dans le matériau.

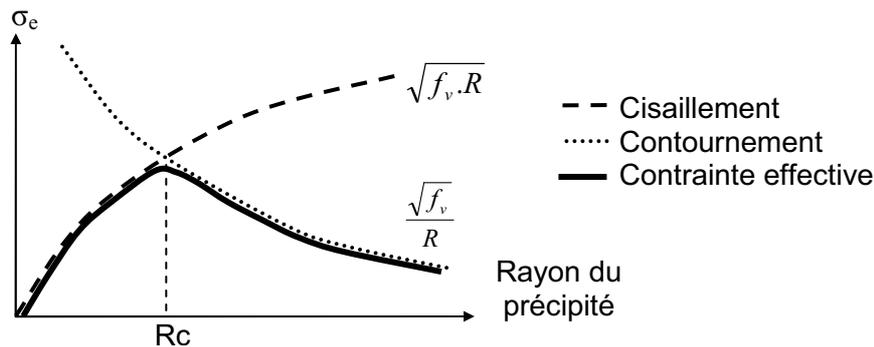


Figure I.11 : Contrainte seuil de franchissement des dislocations en fonction du rayon des obstacles

I.1.4 Evolution de la précipitation au cours d'un traitement thermique RRA

Le traitement thermique RRA : *Retgression and Re-aging* (ou T77) est un traitement thermique tri-palier. Il a été développé pour optimiser le compromis entre les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion sous contrainte, notamment pour les alliages commerciaux 7150 et 7055. Le traitement RRA est appliqué à des états au pic de dureté ou légèrement sous-revenus, et consiste en la succession de deux étapes :

- Une réversion de courte durée (5 s à 40 min) dans une gamme de température élevée (170-280°C),
- Un revenu final, dans les mêmes conditions que celles menant à l'état initial (120-150°C)

De nombreuses études lui ont été consacrées durant les années 80-90, et selon Park et al. Il permet d'obtenir les propriétés en corrosion sous contrainte d'un état sur-revenu, tout en gardant des propriétés mécaniques similaires à celles d'un état T6 [Park, 1988]. Selon Hepples, sur le 7150, il permet d'obtenir une résistance à la corrosion feuilletante équivalente à celle d'un état T73 [Hepples, 1990].

Réversion

Au cours d'une réversion à 200°C et après le traitement RRA complet, les évolutions de la microdureté du 7050 et de la limite élastique du 7075 sont résumés figure I.12.a et b [Danh, 1983; Kanno, 1994]. L'évolution de la limite élastique se décompose en trois phases au cours de la réversion : tout d'abord, elle décroît fortement, avant d'augmenter de nouveau jusqu'à un pic ; pour finir, la limite élastique diminue, mais de manière moins prononcée que lors de la première phase.

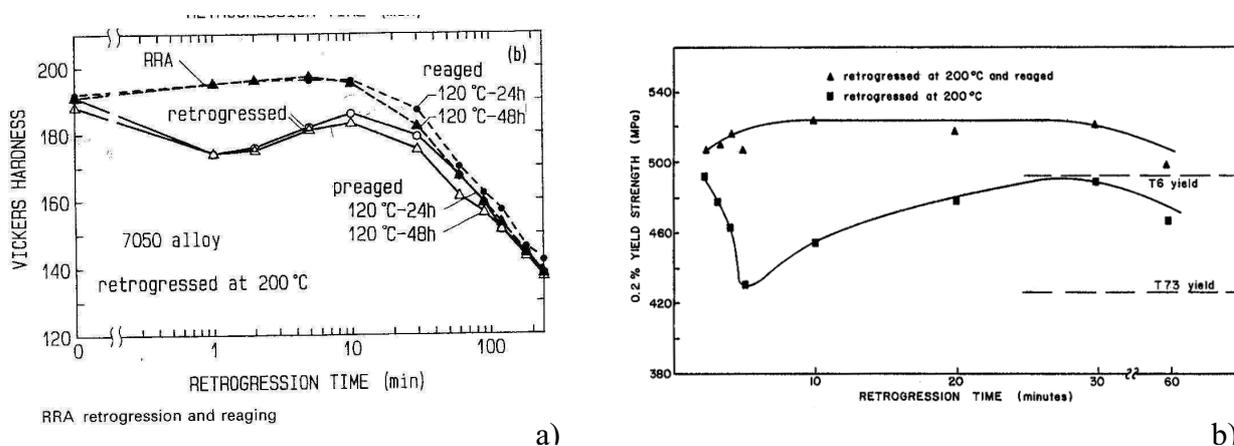


Figure I.12 : Evolutions au cours d'une réversion à 200°C et après le traitement RRA complet ; a) de la microdureté du 7050 [Kanno, 1994], et de la limite élastique du 7075 [Danh, 1983]

De nombreuses techniques d'investigation ont été utilisées pour étudier les évolutions de microstructure au cours de la réversion :

- MET [Danh, 1983; Park, 1984; Park, 1988; Viana, 1999]
- DSC [Gadza, 1997; Viana, 1999]
- SAXS [Meng, 1997; Gueffroy, 1981]
- APFIM (atom-probe field-ion microscopy)

Les auteurs ont généralement la même interprétation quant à l'évolution des propriétés mécaniques durant la réversion :

- La première diminution de microdureté serait due à la dissolution de la majorité des précipités durcissants constituant l'état initial. Ces derniers ne sont pas stables puisque les températures sont supérieures à celle du revenu (généralement 120°C).
- La remontée des propriétés mécaniques serait attribuée à la transformation des précipités en des plus stables, ou à la croissance de nouveaux précipités plus stables (η' [Danh, 1983] ou η [Park, 1984; Park, 1988])

- La diminution finale de dureté serait due à la coalescence des précipités et à la transition cisaillement /contournement.

L'évolution de la microstructure lors d'une réversion a notamment été étudiée par SAXS par Gueffroy [Gueffroy, 1981]. Les résultats illustrés figure I.13 confirment la présence d'une dissolution de la précipitation au début de la réversion, suivie d'une coalescence. Plus récemment, M. Nicolas retrouve les mêmes évolutions de rayon et fraction volumique au cours d'une réversion sur le 7108 [Nicolas, 2002]. Elle met notamment en évidence la transformation $\eta' \rightarrow \eta$, au cours de la réversion.

Le phénomène physique à l'origine de la remontée des propriétés mécaniques au cours de la réversion, n'est pas encore bien compris, même si certains auteurs proposent une germination d'une nouvelle phase.

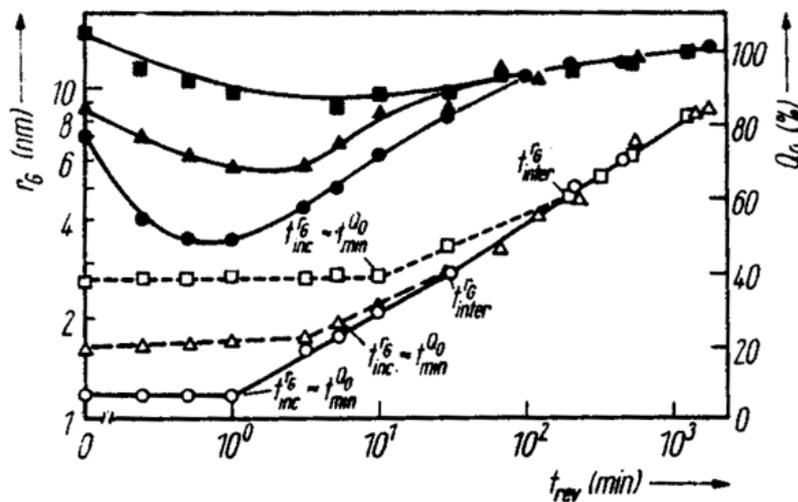


Figure I.13 : Evolutions du rayon de Guinier (défini dans le chapitre II) (motifs avec contour) et de l'intensité intégrée (motifs pleins) en fonction de la durée de réversion à 180°C, pour différentes tailles initiales de précipités, obtenus pour des revenus de différentes durées à 100°C sur un alliage Al-4,5wt%Zn-2wt%Mg [Gueffroy, 1981]

Revenu final

Park propose une germination de précipités nouveaux η' au cours du second revenu [Park, 1984]. Celle-ci n'a cependant jamais été mise en évidence. A la fin de ce dernier palier, la croissance des précipités η' partiellement dissous [Meng, 1997] et la germination de nouveaux précipités η' , permet d'obtenir une fine précipitation proche de celle d'un état T6. Néanmoins, Viana note une précipitation de taille moyenne plus grande que celle d'un état T6, et contenant la phase η [Viana, 1999].

Concernant la microstructure aux joints de grains, Park observe par MET des précipités de taille plus importante après le traitement thermique RRA. Selon lui, ce traitement permet une modification de la microstructure des joints de grains, devenant similaire à celle des états sur-revenus [Park, 1984]. Cette évolution des joints de grains serait à l'origine de leur

désensibilisation à la corrosion sous contrainte [Hepples, 1990]. Cependant, Talianker n'observe pas d'évolution significative de la microstructure intergranulaire, et attribue la meilleure résistance de ces états à la corrosion sous contrainte, à la réduction de densité de dislocations aux environs des joints de grains [Talianker, 1989]. Plus récemment, Tahakur supporte cette hypothèse par l'observation des faciès de rupture après corrosion sous contrainte [Tahakur, 1997].

Les évolutions de microstructures au cours du traitement thermique RRA, à l'origine de la désensibilisation à la corrosion sous contrainte, ne sont encore pas totalement comprises.

I.2 Electrochimie et corrosion structurale des alliages 7000

I.2.1 Electrochimie de l'aluminium et des alliages 7000

L'aluminium est un métal très réducteur (son potentiel par rapport à l'ENH (Electrode Normale à Hydrogène) est $-1,67V$). Bien que thermodynamiquement instable en solution aqueuse, il est très résistant à la corrosion généralisée grâce à la formation d'une couche d'oxyde très adhérente à la surface du métal. Elle se reforme spontanément dans la plupart des milieux lorsqu'elle est endommagée excepté en présence d'ions agressifs tels que les ions chlorures : des ruptures locales peuvent alors irréversiblement se produire, appelées corrosion localisée.

I.2.1.1 Passivité de l'aluminium

I.2.1.1.1 Film passif

Le film d'oxyde qui se forme naturellement dans des conditions environnementales normales à la surface de l'aluminium est composé de deux couches. La couche interne est une couche barrière, très compacte, d'oxyde. Son épaisseur est de l'ordre du nanomètre [ASM, 1987]. La couche externe est plus perméable et composée d'oxyde hydraté [Thompson, 1982]. Dans le film, les espèces O^- et Al^{3+} sont toutes les deux mobiles et leur nombre de transport étant pour toutes les deux égal à 0.5, le film d'oxyde croît simultanément à l'interface métal-film et à l'interface film-environnement [Alwitt, 1976]. La nature du film est légèrement modifiée lorsqu'il s'agit d'alliages d'aluminium. Les éléments en solution solide plus oxydables que l'aluminium (par exemple le lithium) s'oxydent préférentiellement et forment une couche peu adhérente et peu protectrice en surface. Les éléments en solution solide ou sous forme de petits précipités cohérents (5 à 50 nm [Reboul, 1997]) plus nobles que l'aluminium (par exemple le cuivre [Paez, 1996]) ainsi que ceux qui sont plus volumineux (comme le magnésium [Puiggali, 1998]) s'accumulent à l'interface métal/oxyde. Ces éléments entrent dans la composition de l'oxyde lorsque leur teneur est importante. Les précipités les plus gros (1 à 10 μm [Reboul, 1997]), formés avec des éléments plus nobles que l'aluminium sont généralement moins réactifs que la matrice d'aluminium. Ces précipités gênent la formation du film passif et sont le lieu de nombreux défauts près desquels s'amorcent les piqûres de corrosion [Andreatta, 2004]. Par conséquent, seuls les alliages d'aluminium « peu alliés » ont une couche d'oxyde très proche de l'alumine et présentent une bonne résistance à la

corrosion. Dans le cas des alliages Al-Zn-Mg-Cu, la présence de MgO sous la couche d'oxyde a été observée par analyse Auger. La teneur de Mg à cette interface diminue au cours du revenu [Puiggali, 1998]. Garrido, lui, montre par des mesures XPS, que le magnésium peut être transporté à travers la couche d'oxyde, lors d'un maintien au potentiel d'abandon dans une solution chlorurée [Garrido, 1996].

I.2.1.1.2 Conditions de stabilité

Les conditions de stabilité du film passif sont données par le diagramme de Pourbaix illustré par la figure I.14 [Pourbaix]. Entre les valeurs 4 et 9 de pH, l'aluminium est recouvert d'un film d'oxyde passif, le protégeant de la corrosion uniforme. Cependant certains ions peuvent jouer un rôle sur la passivité de l'aluminium. Ils peuvent notamment influencer sur la stabilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, et donc modifier le domaine de passivité de l'alliage, par exemple en se complexant avec l'ion Al^{3+} . Le comportement en corrosion de l'aluminium est notamment altéré par la présence d'halogénures et en particulier par les chlorures. Des complexes chlorurés solubles ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$) et plus stables que $\text{Al}(\text{OH})_3$ peuvent se former et conduire à la dissolution de la couche passive [Dubost]. La figure I.15, illustre l'influence du milieu ; ce diagramme potentiel pH dans l'eau de mer de l'aluminium a été obtenu expérimentalement : E_0 est le potentiel de corrosion, E_p celui de piqûre, E_{pp} celui de protection et E_{ga} est le potentiel de dissolution anodique généralisée [Gimenez, 1981].

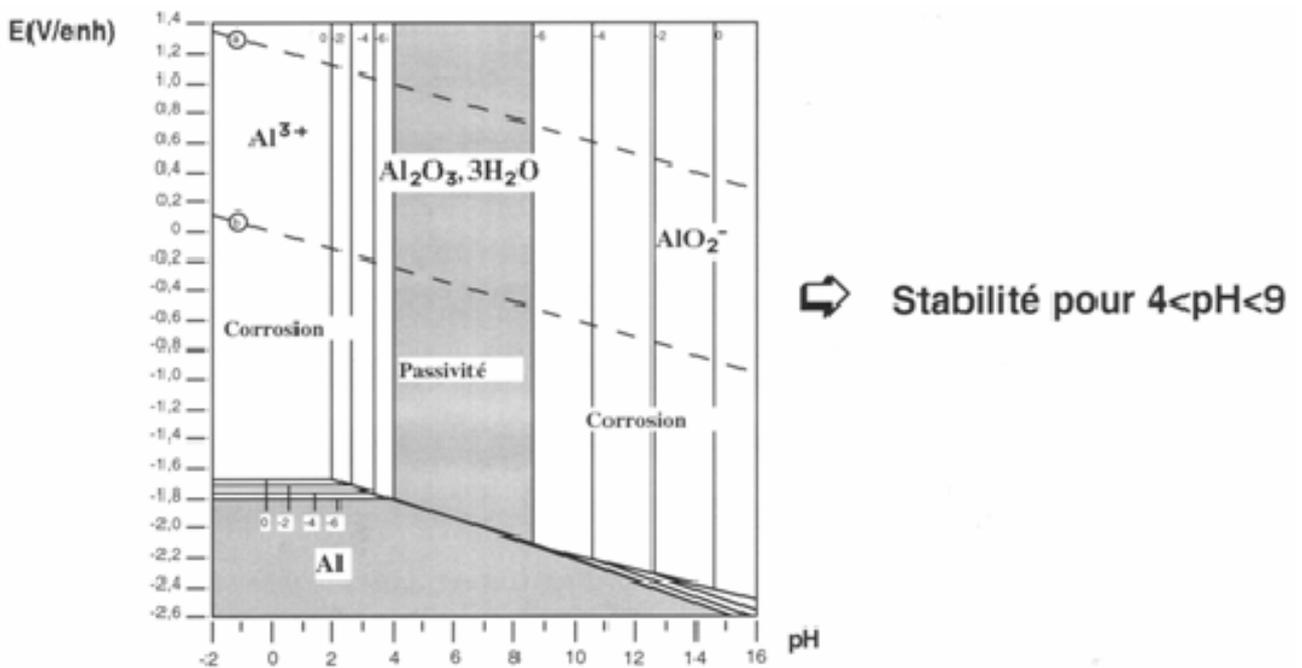


Figure I.14 : Diagramme de Pourbaix Al- H_2O à 25°C (molarité 1 $\mu\text{M/L}$)

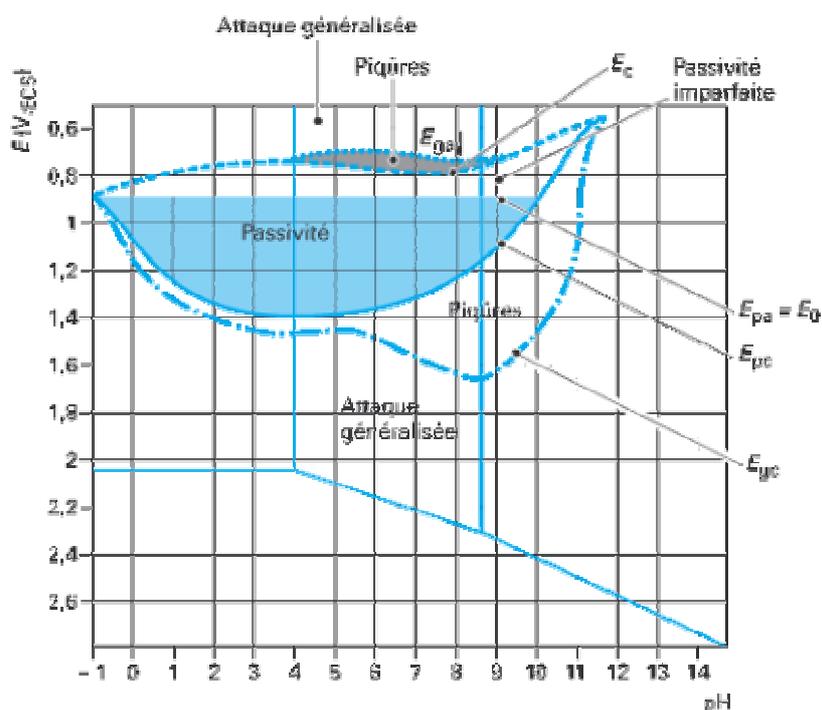


Figure I.15 : Diagramme potentiel pH expérimental dans de l'eau de mer [Gimenez, 1981]

I.2.1.2 Electrochimie des alliages d'aluminium

Les éléments d'addition ont une influence sur le potentiel de l'alliage. L'effet des principaux éléments d'alliage en solution solide est représenté sur le graphique I.16.

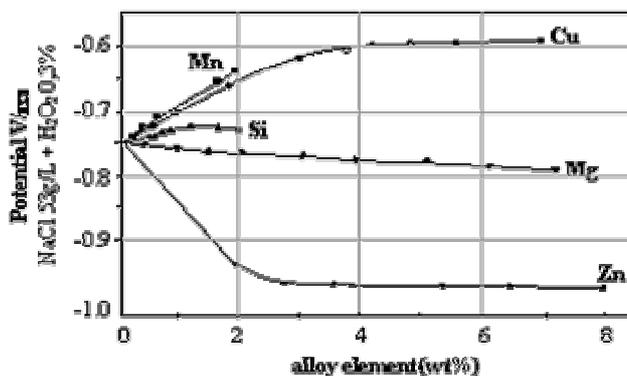


Figure I.16 : Influence des principaux éléments d'alliage sur le potentiel de corrosion de l'aluminium dans un milieu NaCl 53 g/L + H₂O₂ 0,3% [Hollingsworth, 1987]

Le potentiel de l'aluminium pur dans un milieu NaCl 53g/L + H₂O₂ 0,3% est de -750mV_{ECS}. L'addition d'éléments en solution solide peut, soit anoblir ce potentiel (effet notamment du cuivre), soit l'abaisser (effet du magnésium et surtout du zinc). Les éléments d'alliage ont une influence notable sur le potentiel de corrosion. Cette influence est souvent à l'origine des mécanismes de corrosion structurale (abordée §I.2.2)

D'autres valeurs de potentiels intéressantes sont celles des phases présentes dans les alliages 7000 [Andreatta, 2004], dont le potentiel de corrosion a été mesuré par micro-électrochimie dans un milieu 0,1M NaCl.

	Potentiel en mV _{ECS}	
Al ₇ Cu ₂ Fe	-551	↑ cathodique
Al ₃ Zr	-776	
Al (99.9999)	-823	
Matrice 7075	-799	
MgZn ₂	-1029	↓ anodique
Mg ₂ Si	-1538	

Tableau I.2: Potentiels de différents composés d'un alliage 7075 dans une solution neutre à 0,1M de NaCl

Le potentiel de la matrice 7075 correspond à la valeur du potentiel de la solution solide d'un alliage 7075. On peut ainsi classer les particules présentes dans un alliage 7000 en deux catégories :

- Les phases cathodiques par rapport à l'aluminium et/ou par rapport à la matrice d'un alliage
→ les dispersoïdes Al₃Zr et les phases au Fe type Al₇Cu₂Fe
- Les phases anodiques par rapport à la matrice d'un alliage d'aluminium
→ les phases Mg₂Si et les précipités durcissants type MgZn₂

I.2.2 Corrosion structurale des alliages 7000

La corrosion dite "structurale" est directement liée à la structure métallurgique des alliages. Elle est corrélée à une distribution hétérogène des phases et/ou des éléments d'addition. Pour l'aluminium, il existe trois principales formes de corrosion structurale :

- La corrosion intergranulaire
- La corrosion sous contrainte
- La corrosion feuilletante

I.2.2.1 Formes de corrosion structurale

I.2.2.1.1 La corrosion intergranulaire (CI)

La corrosion intergranulaire est une corrosion qui se propage dans le métal en consommant préférentiellement les joints de grains ou leur voisinage. En effet, les joints de grains sont souvent plus sensibles à la corrosion que l'intérieur des grains à cause des hétérogénéités de structure, ou de composition, inhérentes à leur formation. Cette forme de corrosion résulte d'une différence de comportement électrochimique des joints de grains (les précipités et/ou la zone dénudée de précipités les entourant) anodiques par rapport à la matrice. Selon Maitra, le mécanisme repose sur la différence de potentiel de rupture du film passif (potentiel de dépassement dans un milieu considéré) plus faible des joints de grains, qui de fait se corrodent préférentiellement [Maitra, 1981].

L'électrolyte joue un rôle important dans le développement de ce type de corrosion. Cette corrosion apparaît lorsque la différence entre les potentiels des deux zones concernées est supérieure à 100mV ; le potentiel global est alors compris entre ces 2 potentiels.

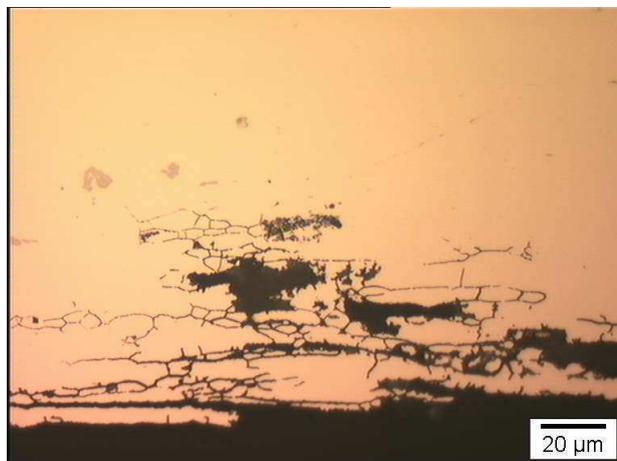


Figure I.17 : Exemple de faciès de corrosion intergranulaire (7449 T651)

I.2.2.1.2 La corrosion sous contrainte (CSC)

Les alliages d'aluminium à hautes caractéristiques mécaniques, notamment les alliages 7000, peuvent être sensibles à la corrosion sous contrainte. Celle-ci consiste en la propagation de fissures, souvent intergranulaires pour les alliages d'aluminium, sous l'action combinée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique. De nombreux mécanismes ont été proposés, que l'on peut séparer en deux groupes : « la propagation électrochimique » et « la fragilisation par hydrogène ». La revue bibliographique de 1980 à 1989 de Burleigh [Burleigh, 1991] énumère les différents modèles proposés, et montre que la compréhension de la corrosion sous contrainte reste un épineux problème.

- La propagation électrochimique considère une corrosion intergranulaire accélérée par la contrainte dans une direction privilégiée (cf. figure I.18, [Reboul, 1992]). La déformation plastique en fond de fissure, provoquant la rupture du film d'oxyde, accélère la dissolution. De plus, comme la zone dénudée de précipités (PFZ) a une faible limite élastique, elle localise la déformation plastique, et favorise une propagation intergranulaire. Ce mécanisme est souvent privilégié pour les alliages 2000.

- La fragilisation par hydrogène est le mécanisme généralement évoqué dans le cas des alliages 7000. Il met en jeu la pénétration d'hydrogène atomique en position interstitielle dans le réseau, qui va diffuser et s'accumuler dans la zone de déformation plastique, en pointe de fissure. Cette ségrégation aux joints de grains diminue la cohésion des joints, permettant la propagation de la fissure de CSC [Gruhl, 1978]. Le rôle de l'hydrogène a été confirmé indirectement sur des alliages 7000 en montrant que leur ductilité était réduite après stockage en atmosphère humide, et que cette sensibilisation était réversible et pouvait être supprimée par un chauffage sous vide [Hardie, 1979]. Une description plus détaillée de la fragilisation par hydrogène est faite au §I.2.2.2 (p35).

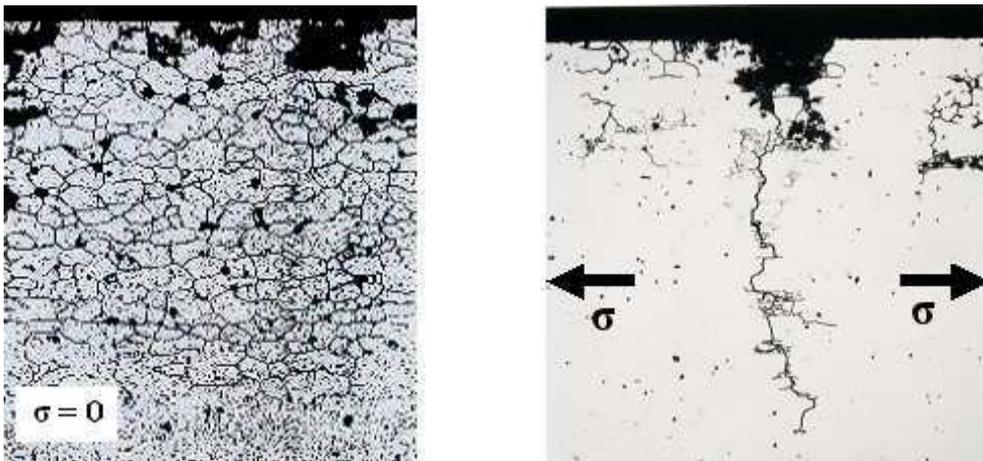


Figure I.18 : Effet d'une contrainte sur la propagation intergranulaire de la corrosion dans un alliage [Reboul, 1992].

I.2.2.1.3 La corrosion feuilletante

La corrosion feuilletante est une forme de corrosion qui concerne certains alliages d'aluminium corroyés et présentant une texture fibrée. Les alliages ayant subi un laminage ou un filage par exemple présentent une structure granulaire orientée et sont sensibles à ce type de corrosion. La corrosion feuilletante, ou exfoliante, se rencontre principalement dans les alliages des séries 2000 et 7000.

Cette forme de corrosion se propage dans une multitude de plans parallèles à la surface et à la direction de laminage. Ces plans corrodés sont séparés par des feuillets de métal non attaqués qui sont repoussés par précipitation des produits de corrosion. En effet, les produits de corrosion occupant un volume supérieur au volume du métal consommé, ils engendrent une pression sur les feuillets de métal intact causant ainsi la formation de cloques ou de feuillets.

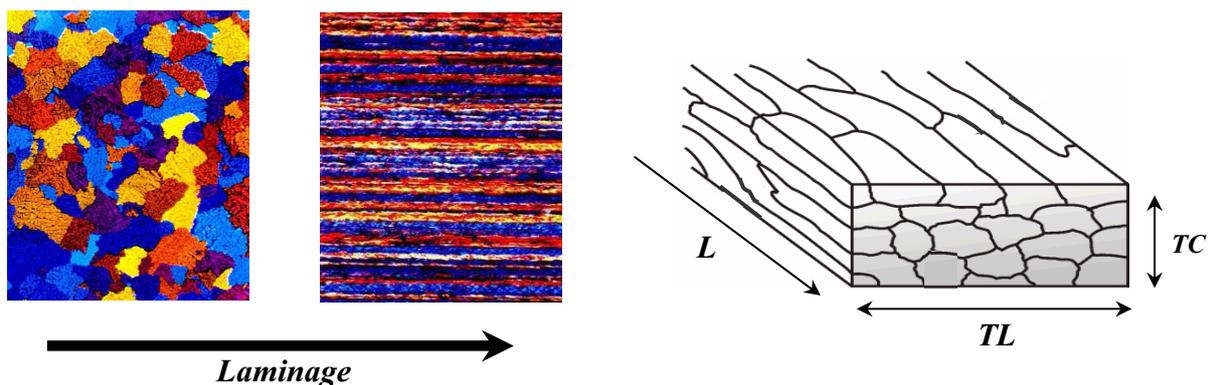


Figure I.19 : Effet du laminage sur la structure d'un alliage

La corrosion feuilletante est généralement intergranulaire (pour les 7000 au cuivre) ce qui laisse penser à une interaction entre joints de grains et matrice. Les mécanismes proposés pour

expliquer ce phénomène d'exfoliation font souvent intervenir une association de corrosion intergranulaire et de corrosion sous contrainte.

I.2.2.2 Mécanismes de la corrosion feuilletante

Le mécanisme de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium n'est toujours pas compris en détail et semble être propre à chaque série d'alliages. Ci-après nous énumérons pour le cas des alliages 7000, les nombreux mécanismes proposés dans la littérature, en les séparant en trois catégories : la corrosion intergranulaire, la composante mécanique et la fragilisation par hydrogène.

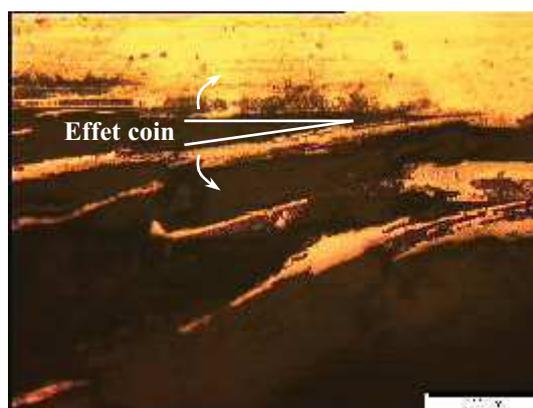


Figure I.20 : Représentation de l'effet coin dû aux produits de corrosion volumineux (micrographie en coupe (plan L/TC) d'un échantillon présentant une corrosion feuilletante)

I.2.2.2.1 Corrosion intergranulaire

Pour les alliages 7000 au cuivre, la corrosion feuilletante est intergranulaire. Selon Reboul et Bouvaist [1979], cette sensibilité est liée à la formation des précipités $MgZn_2$ (phase d'équilibre de la séquence de précipitation) aux joints de grains lors du revenu. Adenis et Guilhaudis [1967] attribuent cette sensibilité à une différence de potentiel de dissolution entre la matrice et les zones contenant ces phases grossières (joints de grains). Deshais considère lui aussi que la PFZ a un caractère anodique vis-à-vis de la matrice, tout comme les précipités aux joints de grains [Deshais, 2000]. Andreatta a montré le caractère anodique des précipités η par rapport à la matrice (cf. tableau I.2).

L'amorce de la corrosion feuilletante se fait en surface du matériau sur des irrégularités ou des ruptures du film passif [Onoro, 1987]. Selon Robinson, cette phase initiale est identique à de la piqûration ([Robinson, 1999]). Andreatta montre un rôle important des intermétalliques au fer, dans la corrosion localisée des alliages 7000 [Andreatta, 2004].

I.2.2.2.2 Effet mécanique

De nombreuses études montrent la présence de cloques, dans les premiers stades de la corrosion feuilletante des alliages 7000, et concluent à l'existence d'une contrainte mécanique (cf. figure I.21). Il est souvent proposé que la force exercée sur les feuillets provient des produits de corrosion formés, plus volumineux que les espèces non corrodées. Pour des stades

de corrosion plus avancés, un soulèvement des feuilletts est observé, souvent appelé effet coin (schématisé figure I.20). Kuntz-Laguerre note que la nature des produits de corrosion diffère selon le milieu : après immersion dans un milieu chloruré neutre, il trouve des hydroxydes d'aluminium, alors qu'après immersion dans une solution acide (test EXCO, cf. §I.2.2.3), il trouve un mélange d'hydroxychlorures d'aluminium plus ou moins hydratés ($\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y^{(3-x-y)+}$) [Kuntz-Laguerre, 1997]. Une autre origine de la contrainte, évoquée certaines fois dans la littérature, est une pression exercée par de l'hydrogène gazeux, provenant de la réaction cathodique et/ou de la recombinaison de l'hydrogène atomique dissous dans l'alliage [Christodoulou, 1980]. Une mesure de force a été effectuée par l'équipe de Robinson dont nous donnons plus de détails ci-après.

D'après Robinson et Jackson [1999], le taux de pénétration de la corrosion est quasi linéaire : lorsque l'effeuillement se produit, le métal sous-jacent est mis en contact avec le milieu corrosif et la vitesse de l'attaque initiale est maintenue.

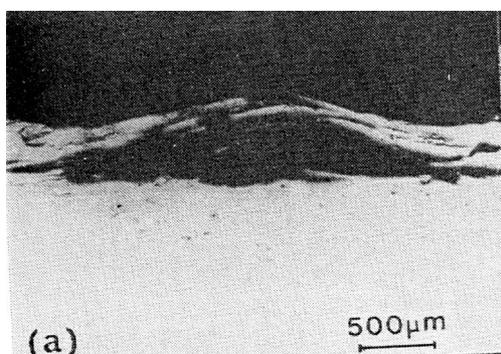


Figure I.21 : cloque observée sur un alliage 7000 (L97) exposé au test EXCO [Robinson, 1982] (plan L/TC)

I.2.2.2.3 Fragilisation par hydrogène

Comme nous l'avons vu au §I.2.2.1 (p32), la fragilisation par hydrogène est le mécanisme généralement proposé pour expliquer la corrosion sous contrainte des alliages 7000 [Gruhl, 1978], notamment dans des conditions de fatigue en milieu chloruré [Burleigh, 1991; Gingell, 1997]. La corrosion feuilletante comme l'on vient de l'évoquer, fait intervenir une composante mécanique, laissant penser à une possible existence de fragilisation par hydrogène. Deux récentes études notent dans le cas d'alliages 2000 et 6000, une fragilisation par hydrogène après immersion dans la solution EXCO [Kamousti, 2006; Petroyiannis, 2004].

- Provenance de l'hydrogène

Généralement dans la littérature, la réaction cathodique est considérée comme étant à l'origine de l'hydrogène atomique, responsable de la fragilisation. En effet, la réduction de l'eau produit de l'hydrogène gazeux, dont une partie peut pénétrer dans le matériau, avant sa recombinaison en H_2 . Kim et al. ont appuyé cette hypothèse en montrant que la CSC est plus rapide après ajout d'un poison de recombinaison de l'hydrogène [Kim, 1988]. Selon Magnin et al., l'hydrolyse des cations provenant de la dissolution ($\text{Al}^{3+} \dots$) joue un rôle dans l'adsorption d'hydrogène par acidification du milieu. En tête de fissure, le milieu étant

désaéré, la réaction d'adsorption de l'hydrogène atomique, devient la principale réaction qui contre balance la dissolution, comme le schématise la figure I.22.a) [Najjar, 1997].

- Mécanisme de la fragilisation

Gruhl, n'ayant pas trouvé de corrélation entre la microstructure des joints de grains (taille, distribution des précipités...) des alliages 7000 et leur sensibilité à la corrosion sous contrainte, conclut à une ségrégation d'hydrogène à l'interface [Gruhl, 1978]. Cette approche a été confortée par Smiyan, qui a mesuré dans un alliage 7000 (V95pchT1, similaire au 7075) une concentration en hydrogène bien supérieure au voisinage des joints de grains en amont de la fissure par rapport à la matrice. Il mesure par spectroscopie de masse combinée à une sonde laser, une concentration élevée en hydrogène ($>1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100\text{mg Al}$) jusqu'à 3mm de la pointe de fissure [Smiyan, 1986]. Cette fragilisation par ségrégation est compatible avec le faciès de rupture intergranulaire fragile souvent observé en CSC, illustré figure I.22.b. Depuis, la diminution d'énergie de cohésion des joints de grains par la ségrégation d'hydrogène a été montrée par des simulations, basées sur le calcul des potentiels interatomiques [Song, 2004]. De plus, plusieurs auteurs rapportent une diffusion bien plus rapide de l'hydrogène le long des joints de grains [Chene, 1990], notamment en regardant l'influence de la taille de grains sur la profondeur de diffusion. Cependant, les variations mesurées par Chene, sont moins importantes que la dispersion des valeurs de coefficient de diffusion apparent à température ambiante, que l'on trouve dans la littérature ($D \sim 10^{-15}$ à $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; [Tahakur, 1997; Kotsikos, 2000; Kamousti, 2006; Takano, 2007]). Pour expliquer la présence d'hydrogène loin du milieu corrosif, Albrecht et al. ont conclu à un transport de l'hydrogène par les dislocations [Albrecht, 1982].

Chene évoque une autre source de fragilisation, qui selon lui est irréversible. Celle-ci consiste en la formation aux environs des précipités intergranulaires d'hydrides de magnésium fragiles et peu stables, qui jouent le rôle d'amorce de fissures [Chene, 1990].

Une autre conséquence souvent rapportée de la présence de l'hydrogène, est l'adoucissement des alliages. Lynch explique cet adoucissement par un déplacement des dislocations facilité en présence d'hydrogène [Lynch, 1988]. Plus récemment, Tanako aboutit à la même conclusion après chargement cathodique par hydrogène du 7075 [Takano, 2007]. Cependant, sur ce même alliage, El-Asmouh montre que pour de fortes concentrations en hydrogène un durcissement est observé [El-Amouh, 2007].

Pour les alliages d'aluminium, le mécanisme de rupture en corrosion sous contrainte n'est pas toujours intergranulaire. En effet, des ruptures transgranulaires peuvent être obtenues lors d'essais de fatigue-corrosion pour des vitesses de propagation de fissures élevées [Kotsikos, 2000]. L'influence de la microstructure sur ce type de fragilisation est abordée dans le § I.3.

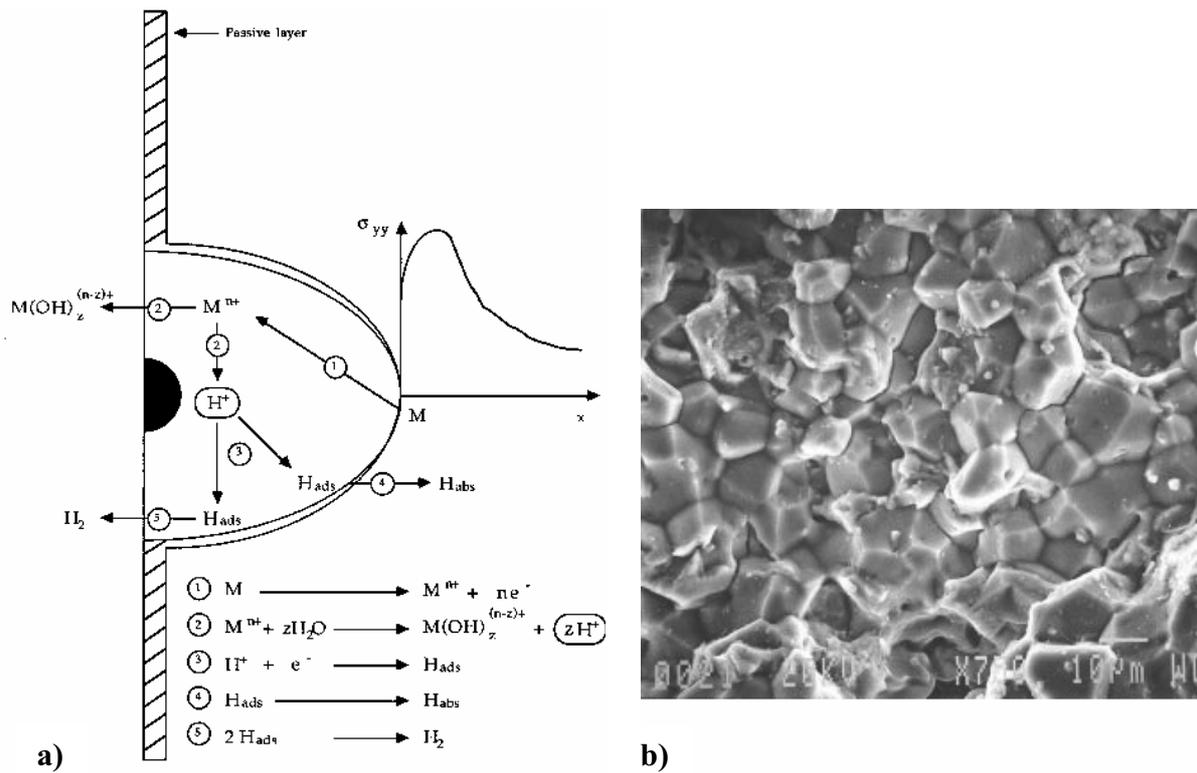


Figure I.22 : a) Représentation schématique du mécanisme de fragilisation par hydrogène [Najjar, 1997]

b) Faciès classique de rupture fragile intergranulaire observé par Kotsikos pour les alliages 7000 [Kotsikos, 2000]

I.2.2.3 Méthodes d'évaluation de la sensibilité à la corrosion feuilletante

Afin de remonter à la sensibilité des alliages à la corrosion feuilletante, des tests sont réalisés en milieu naturel ou en milieu artificiel : les tests accélérés. Les expositions en atmosphère marine sont encore à l'heure actuelle le moyen le plus fiable de connaître la sensibilité des alliages à la corrosion feuilletante (ou autre), mais nécessitent beaucoup de temps. De plus, la variabilité des conditions climatiques et les différences de comportement entre les sites d'exposition, peuvent fausser certaines conclusions. Une instrumentation d'une exposition naturelle (mesure du potentiel, température, conditions atmosphériques : périodes sèches-humides) a été réalisée par Kuntz-Laguerre, qui montre une grande influence des conditions extérieures (humidité, température) [Kuntz-Laguerre, 1997]. Cependant la caractérisation de la sensibilité des matériaux se fait principalement par les tests en laboratoire, dont les plus utilisés sont :

- le MASTMAASIS (Modified Acetic Salt Intermittent Spray, ASTM G85)
- le test EXCO (ASTM G66)

Pour la caractérisation de la corrosion feuilletante des alliages 7000, le test EXCO est le plus utilisé.

I.2.2.3.1 Test EXCO Standard [1974]

Le test EXCO est le test accéléré en laboratoire le plus utilisé pour évaluer la sensibilité à la corrosion feuilletante. Il consiste en l'immersion des échantillons, pendant 48h à 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$), dans une solution de 4M NaCl, 0.5 M KNO₃ et 0.1 M HNO₃ (ASTM G34). Le pH initial, de valeur 0.4, est situé, selon le diagramme de Pourbaix (fig.I.15), en zone de corrosion uniforme. Selon la norme, les échantillons sont des plaques de 5 cm de large sur 10 cm de long. Les résultats sont déterminés par examen visuel en comparant les faciès aux standards exposés dans la norme et classés par sensibilité croissante de la catégorie P puis EA jusqu'à la catégorie ED.

I.2.2.3.2 Méthodes de caractérisation qualitatives et quantitatives de la corrosion

Les résultats du test EXCO se faisant par observations visuelles, ils sont très subjectifs et peuvent être différents d'un laboratoire à un autre. C'est pourquoi d'autres techniques de caractérisation peuvent compléter le test. Les principales techniques de caractérisations sont les suivantes :

- Coupe micrographique
- Mesure de la profondeur d'attaque par montage flexion 4 points [Liddiard, 1960]

Dans cette technique, la mesure de l'épaisseur de métal non affectée est mesurée par la rigidité de la tôle (présentant de la corrosion feuilletante) en flexion 4 points. Cependant, cette méthode n'est pas valide si certaines surfaces sont non attaquées, si la corrosion est sous forme de piqûres localisées ou s'il y a de très grandes cloques.

- Mesure de la force développée par les produits de corrosion (expliquée ci-après)
- Contrôles non destructifs [Kuntz, 1997]
- Suivi du poids des échantillons
- Caractérisation électrochimique lors du test EXCO (impédance électrochimique, bruit électrochimique) [Keddam, 1997; Cao, 2004]

Kuntz-Laguerre [1997] montre qu'il n'est pas possible de distinguer la corrosion intergranulaire de la corrosion feuilletante par les méthodes électrochimiques.

I.2.2.3.3 Quantification par la mesure de force développée par les produits de corrosion

L'équipe de Robinson a mis au point un dispositif permettant la mesure de la force développée par les produits de corrosion pendant un test EXCO. Ils trouvent une force de l'ordre de 1.5% de la limite élastique, mais qui est proche du K_{1SCC} en EXCO [Robinson, 1982].

Les résultats de Mc Naughtan [2003] montrent qu'il existe une très bonne corrélation entre les cotations en EXCO et la force mesurée, comme le montre la figure I.23.

I.2.2.3.4 Quantification par Frankel [Zhao, 2006]

Récemment, Zhao et Frankel ont développé un test, qui a pour but d'être quantitatif, et de remonter à une cinétique de la corrosion feuilletante. Le principe est de réaliser un test potentiostatique de 7h dans une solution 1M NaCl. Le potentiel choisi pour l'essai potentiostatique est un potentiel compris entre les 2 potentiels de rupture, préalablement mesurés. Ces échantillons sont ensuite stockés dans un milieu humide (solution saline saturée), au cours duquel, l'avancée de la corrosion est mesurée sur la tranche de ces échantillons (cf. figure I.24).

Ce test a pour avantage de permettre de remonter à une cinétique de corrosion. Cependant, son utilisation semble difficilement généralisable. Premièrement, les 7000 au cuivre aux états sur-revenus, et les 7000 sans cuivre au pic de dureté comme aux états sur-revenus ne présentent qu'un seul potentiel de rupture [Maitra, 1981; Qingjiang, 2004]. De plus, comme on le voit sur la figure I.24, la solution saline est agressive, permettant le développement de piqûre sur la tranche du matériau. Cette agressivité peut fausser les résultats, augmentant artificiellement la cinétique de corrosion, uniquement sur la tranche de l'échantillon. Le test électrochimique, précédant le stockage, a pour but de démarrer une corrosion localisée (milieu acide chloruré), qui permettra le développement d'une corrosion feuilletante. Néanmoins, on peut se demander si au cours de ce stockage, la concentration en chlorure en fond d'attaque ne diminue pas (à cause notamment de la précipitation d'hydroxychlorures d'aluminium), faussant la cinétique obtenue.

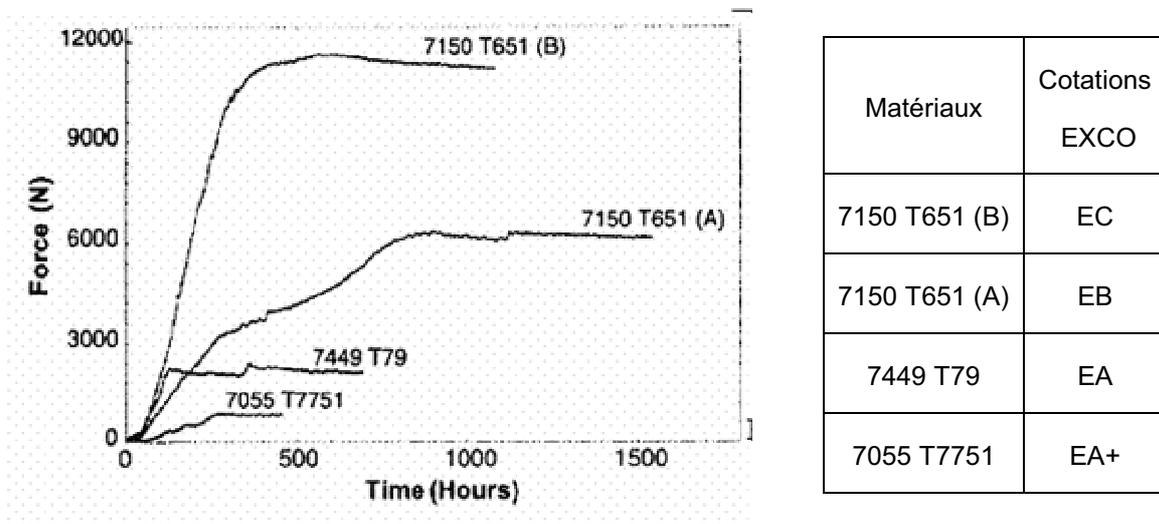


Figure I.23 : force due aux produits de corrosion pour différents alliages et cotations EXCO [McNaughtan, 2003]. Le 7150 T651 (A) et (B) correspondent à deux vitesses de trempe après la mise en solution.

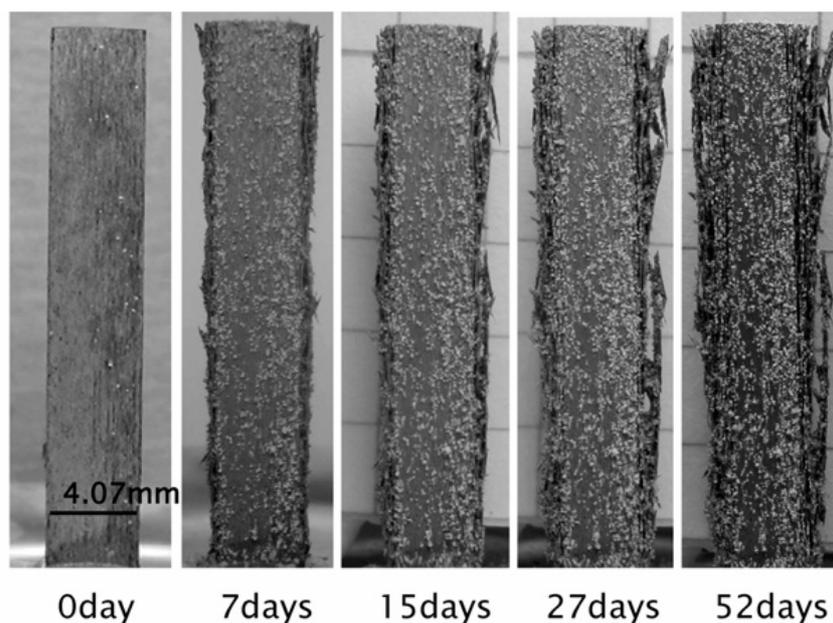


Figure I.24 : Evolution du 7108 T6 après le test potentiodynamique dans un milieu à 96% d'humidité (NaSO_4 à 20°C) de 0 à 52 jours.

I.3 Relations entre microstructure et résistance en corrosion

La sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion structurale est liée à l'hétérogénéité microstructurale de ces derniers. Dans le cas des tôles fortes d'alliages 7000, les mécanismes des principales corrosions observées (corrosion feuilletante et corrosion sous contrainte) ne sont pas encore totalement compris. Cependant, dans les deux cas, la sensibilité à la corrosion dépend fortement de l'état métallurgique. En effet, une simple évolution de la microstructure de l'état T6 à l'état T7 permet d'augmenter significativement la résistance en corrosion.

I.3.1 Effet de la structure granulaire

Une structure avec des grains allongés est un facteur déterminant pour l'apparition de la corrosion feuilletante [Reboul, 1979] tout comme un faible taux de recristallisation [Robinson, 1999]. En effet, Robinson montre que la sévérité de la corrosion feuilletante au sein d'un même matériau est liée au rapport d'élancement des grains. Ainsi, à T/2 (mi-épaisseur) la sensibilité est plus importante, résultant d'une structure granulaire plus allongée. En corrosion sous contrainte, la structure granulaire semble aussi avoir son importance. En effet, le 7050 serait uniquement sensible à la corrosion sous contrainte dans le sens travers court [Burleigh, 1991].

Cette structure granulaire se crée durant le laminage, et dépend notamment de la capacité du matériau à recristalliser. La recristallisation sera d'autant plus faible que les dispersoïdes sont efficaces. Ainsi dans les alliages contenant à la fois du Zr et du Sc, la recristallisation est quasiment nulle dans des conditions industrielles de laminage [Robson, 2004]. L'ajout de ces

éléments peut cependant certaines fois avoir une influence sur la précipitation homogène. Notamment le zirconium qui, durant des traitements de revenu, par la formation de paires « Zr-lacune », réduit la formation de zones GP [Yang, 2007].

I.3.2 Effet de la précipitation

Pendant le revenu durcissant des alliages 7000, la distribution des éléments en solution dans la matrice et aux joints de grains est fortement altérée par la précipitation. La plupart des études ont comparé les microstructures des états T6 et T7, dont la différence de microstructure suffit à désensibiliser l'alliage à la corrosion feuilletante.

I.3.2.1 Influence de la microstructure intragranulaire

De nombreuses études se sont intéressées à la variation de composition de la matrice au cours des traitements de revenu, notamment de celle du Zn, Mg et Cu, afin d'expliquer les différences de comportement en corrosion. En effet, cette variation est directement reliée à la précipitation : nature, taille, et fraction volumique.

A l'état T6, les précipités η' sont dominants [Kanno, 1994]. Ils sont dispersés de façon très homogène et leur taille varie de 2 à 5 nm [Mächler, 1991]. Park et Ardell repèrent également des précipités de type η_1 en grande quantité (longueur caractéristique $l = 11.6$ nm) et des précipités de type η_2 en plus petite quantité ($l = 11.0$ nm). En moyenne, les particules sont petites mais leur densité est importante [Park, 1983].

A l'état T7, les précipités sont généralement beaucoup plus gros et leur densité est plus faible. Ce sont principalement des phases η sous forme de lamelles dont la longueur varie de 10 à 30 nm [Mächler, 1991]. Pour Park, les précipités présents sont surtout de type η_1 ($l = 13$ nm) et η_2 ($l = 13.6$ nm). Quelques précipités η_4 ($l = 20.2$ nm) sont aussi observables. Une précipitation beaucoup plus fine, de η' qui mesure en moyenne 6.5 nm peut également être observée [Park, 1983].

Les plus grandes différences entre les états T6 et T7 (résumées dans le tableau I.3) sont la taille et la nature des précipités majoritaires. Une analyse simple en considérant l'effet Gibbs-Thompson, laisse penser que la matrice des états sur-revenus est moins riche en soluté. Cependant, la nature des précipités, notamment leur éventuelle différence de composition, est un facteur à prendre en compte. La composition de ces précipités nanométriques reste en débat, notamment concernant la phase η' . Une récente étude de Dumont et al. obtient une composition identique de η' par trois techniques expérimentales : 55% Zn, 25% Mg et 20% Al pour l'alliage 7108 (sans cuivre) à l'état T6 [Dumont, 2005]. Dans le cas des 7000 au cuivre, l'incorporation du cuivre dans ces précipités est souvent suggérée, même si aujourd'hui, aucune composition fiable de cette phase (majoritaire d'un état T6) n'est proposée.

Les états T7, obtenus souvent à plus haute température et/ou pour des durées plus longues de revenus, sont composés de précipités plus gros et majoritairement de la phase η . D'après Ramgopal et al., le cuivre et l'aluminium sont très solubles dans η , lui conférant une composition du type $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$. Ils lui attribuent environ 12% Cu pour l'alliage 7150 à l'état T6 [Ramgopal, 2002]. D'autres études tendent à montrer que le taux de Cu des précipités est variable selon les alliages à l'état T6 allant jusqu'à 20% pour le AA7150T6

(riche en cuivre) [Qingjiang, 2004] et que la quantité de Cu contenue dans les précipités augmente au cours du revenu [Tanaka, 2002]. Ainsi, un sur-revenu permettrait surtout d'appauvrir la matrice en cuivre.

	T6	T7
Aspect de la précipitation	Homogène	Hétérogène
Densité de précipitation	Importante	Plus faible
Précipité majoritaire	η' (GP)	η (η_1, η_2, η_4)
Taille	2 à 5 nm	10 à 30 nm
Précipité minoritaire	η_1, η_2	η'
Taille	10 nm	3 à 10 nm
Précipitation aux joints de grains	Petits η très espacés	Forte densité de gros η (30 à 80 nm)

Tableau I.3: Comparaison de la précipitation des états T6 et T7

I.3.2.2 Effet de la microstructure aux joints de grains

Le caractère intergranulaire de la corrosion feuilletante suggère un rôle déterminant de la microstructure des joints de grains. La précipitation de la phase η aux joints intervient notamment pendant la trempe et continue d'évoluer durant les revenus.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la composition de la PFZ, qui varie au cours des traitements thermiques. En effet, la précipitation aux joints de grains crée un appauvrissement en soluté dans cette zone, dont l'importance diffère selon les éléments en solution. Park et al. notent un appauvrissement considérable en zinc après revenu que ce soit à l'état T6 ou à l'état T7 [Park, 1991]. Ils notent en comparaison un appauvrissement beaucoup plus faible pour le magnésium et le cuivre. Nous avons regroupé figure I.25, les profils de concentration d'un joint de grains obtenus par des pointés EDX en MET, pour le 7449 aux états T6 et T7, par Tanaka d'une part et Bellenger d'autre part [Tanaka, 2002; Bellenger, 2002]. Ils retrouvent en accord avec Park, un appauvrissement plus marqué en zinc. Cependant, selon Tanaka le taux d'appauvrissement en cuivre et magnésium est plus important pour un traitement type T7 que pour un traitement type T6 ; évolution non retrouvée par Bellenger. Il est cependant difficile de remonter par ces mesures à la composition de la matrice, ainsi que de mesurer la largeur de la zone de déplétion, à cause de l'influence des précipités durcissants de la matrice. En effet, la taille du faisceau, même avec de très fines lames, ne permet pas de réaliser un pointé uniquement sur la matrice.

Les différences de composition, comme nous l'avons vu au §I.2.1.2, jouent sur le potentiel de corrosion, qui dépend notamment des teneurs en Zn et en Cu. Cependant, contrairement à ce qui est observé pour les alliages 2000, la PFZ dans le cas des alliages 7000 est souvent considérée comme ayant un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice et des précipités intergranulaires. Le comportement anodique de ces derniers est souvent évoqué pour expliquer la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Selon Adler et al., les états sur-revenus sont moins sensibles à la corrosion intergranulaire, grâce à une distance moyenne plus élevée entre deux précipités sur un joint de grains [Adler, 1971].

La taille des précipités aux joints de grains semble aussi avoir son importance : Ramgopal évoque une cinétique de dissolution des précipités grossiers plus lente [Ramgopal, 2001]. De plus, concernant la fragilisation par hydrogène, la taille des précipités jouerait sur l'efficacité

de ces derniers à piéger de l'hydrogène (limitant ainsi la fragilisation). Selon Christodoulou, 200 nm est la taille critique à partir de laquelle les précipités favorisent la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène gazeux, créant des bulles, qui sont observées par MET. Selon lui, l'hydrogène serait moins néfaste pour le comportement mécanique du grain dans ces bulles, que ségrégé à l'interface du joint [Christodoulou, 1980]. Warner et al. remarquent cependant qu'il n'y a pas de relation simple entre la taille des précipités intergranulaires et les résultats du test EXCO [Warner, 1998].

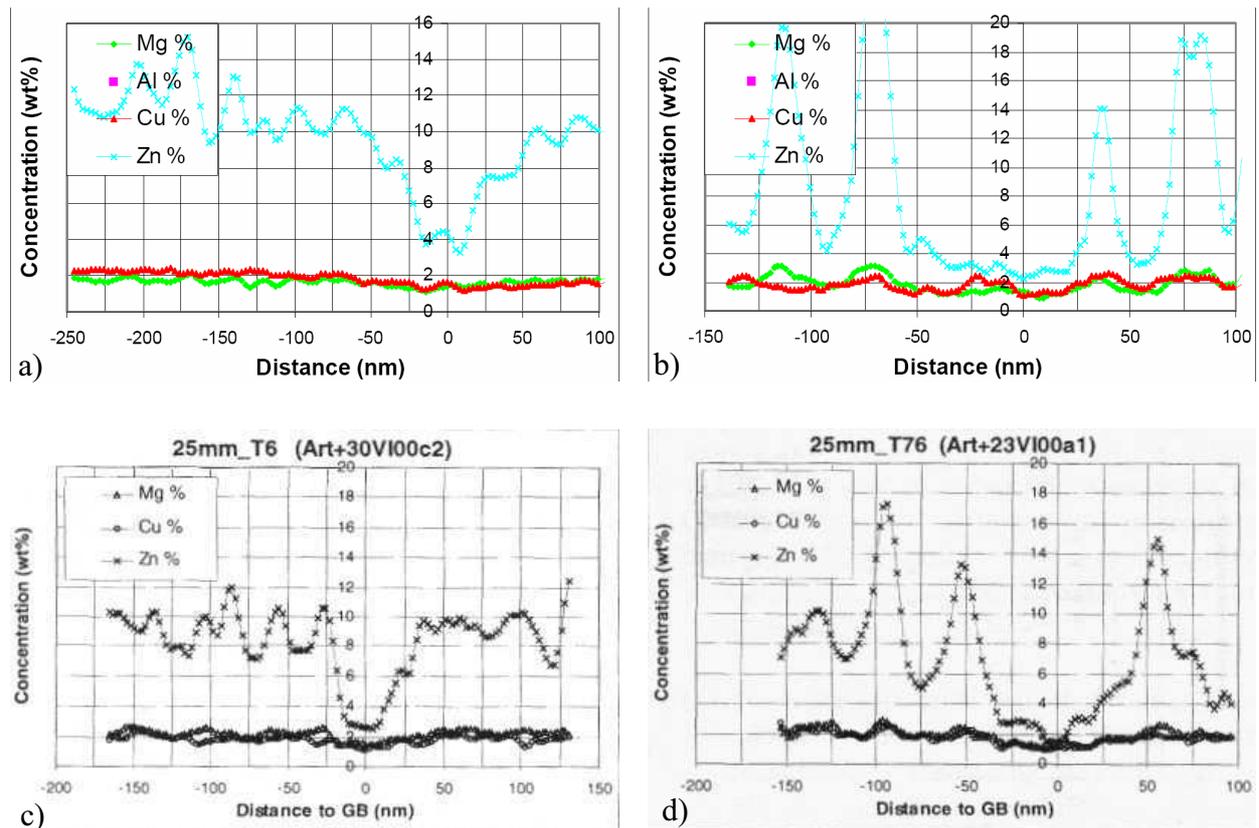


Figure 1.25 : Profils de concentration en soluté, traversant un joint de grain du 7449 des états T6 et T7 : a) et b) [Tanaka, 2002] ; c) et d) [Bellenger, 2002]

De plus la microstructure du joint de grains, joue notamment sur la résistance mécanique du joint. En effet, l'évolution de la précipitation intergranulaire au cours des revenus, diminue la résistance mécanique des joints de grains. Cependant l'évolution de la ténacité de ces alliages au cours d'un revenu est plus complexe. Elle est toujours minimale pour le pic de dureté, pour lequel l'énergie dissipée au cours de la déformation plastique est la plus faible [Dumont, 2001].

I.3.3 Effet de la composition des alliages

La sensibilité à la corrosion structurale dépend directement de la teneur en éléments d'addition. Dans notre cas, le rôle de chaque soluté est encore mal compris. Une étude des résultats publiés par différents auteurs (tableau I.4) révèle les effets des éléments cuivre et zinc en corrosion feuilletante. La composition en magnésium varie peu (~2% at.), puisqu'au

dessus de 2%, la séquence de précipitation, qui mène à la phase stable T, est favorisée. Les résultats EXCO des alliages 7005 T6, 7075 T6 et 7449 T6 sont identiques. Leurs teneurs en cuivre et en zinc étant croissantes, les effets de ces deux éléments semblent contraires (et se compensent). Le résultat de McNaughtan laisse penser que l'augmentation de la teneur en cuivre et la diminution de celle en zinc détériorent le comportement en test EXCO des états T6 [McNaughtan, 2003].

Auteur	Alliage	%wt Cu	%wt Zn	Résultats EXCO (des auteurs)
Oñoro [1987]	7005 T6	0.10	4 à 5	EA
Oñoro [1987]	7075 T6	1.6	5.5	EA
Warner [1998]	7449 T6	1.88	8.325	EA/EB
Naughtan [2003]	7150 T6	2.18	6.51	EC

Tableau I.4: Effet de la composition en cuivre sur le comportement en EXCO à l'état T6

I.3.3.1 Influence du cuivre

I.3.3.1.1 Effet sur le couplage galvanique

Comme nous l'avons vu au §I.2.1.2, l'ajout de cuivre à l'aluminium a tendance à rendre le potentiel de corrosion plus élevé. Ainsi les zones riches en cuivre seront cathodiques par rapport aux zones pauvres. De nombreux auteurs considèrent que pour les états non sur-revenus, le cuivre présent dans la matrice rend cette dernière encore plus cathodique vis-à-vis des précipités des joints de grains, accentuant la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages. Staley, qui a étudié la corrosion intergranulaire, montre une corrélation entre l'augmentation de la teneur en cuivre des alliages et leur résistance à ce type de corrosion [Staley, 1996].

Quingjiang [2004] a étudié, dans les alliages 7000, l'effet du cuivre sur le comportement électrochimique. Il en conclut que la présence de cuivre augmente le potentiel d'abandon dans une solution de chlorure aérée, en facilitant la réduction de l'oxygène. Selon lui cette augmentation du potentiel d'abandon explique la sensibilité plus marquée des alliages à forts taux de cuivre à la corrosion intergranulaire.

Effet sur la cinétique de dissolution

Selon Ramgopal la désensibilisation des états sur-revenus vient d'une incorporation de cuivre de plus en plus importante au sein des précipités intergranulaires, qu'il suppose du type $Mg(Zn,Al,Cu)_2$. Il a étudié l'électrochimie des phases $Mg(Zn,Cu,Al)_2$, réalisées par évaporation à basse température, pour différentes compositions en cuivre [Ramgopal, 2001]. La dissolution de ces phases est étudiée, lorsqu'on leur impose un potentiel au cours du temps, correspondant au potentiel d'abandon mesuré sur le 7150 T6 dans ce même milieu (fig. figure I.26). La dissolution de ces phases, représentatives de la précipitation intergranulaire, est d'autant plus rapide que la concentration en cuivre est faible. Ramgopal et al. supposent que la dissolution des précipités, de par la stoechiométrie $Mg(Zn,Cu,Al)_2$, est limitée par la dissolution de l'espèce la plus lente, qui serait le cuivre (son passage en solution se faisant à potentiel plus élevé).

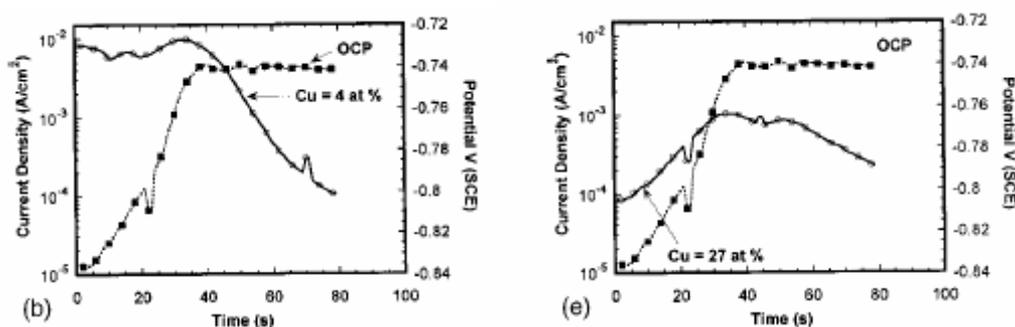


Figure I.26 : Evolution de la densité de courant de dissolution en fonction du temps des phases $Mg(Zn,Cu,Al)_2$, représentatives des précipités intergranulaires, dans un milieu aéré $0.5MNaCl$, lorsqu'on leur impose le potentiel, correspondant au potentiel d'abandon mesuré sur le 7150 T6 dans cette même solution.

Modification locale de l'électrolyte

Ramgopal et al. [2002] ont étudié l'influence de la modification locale de l'électrolyte (notamment en ions cuivre) due à la dissolution des précipités intergranulaires. Pour rendre compte de l'enrichissement en cuivre des précipités au cours d'un sur-revenu, ils ont étudié l'influence de l'augmentation de la concentration en ions cuivre, sur des solutions solides de composition analogue d'une PFZ et de la matrice. Ils montrent que dans un milieu chloruré pauvre en ions cuivre, la phase modèle (représentative d'une PFZ) se dissout à potentiel plus faible que la matrice, expliquant la corrosion intergranulaire d'un état T6. Dans un milieu riche en ions cuivre, représentatif du milieu en fond d'attaque d'un état T7, les comportements de la matrice et de la PFZ sont similaires, limitant la corrosion intergranulaire et donc la corrosion feuilletante.

I.3.3.1.2 Effet du cuivre en CSC

Selon Hardwick et al., l'ajout de cuivre aux alliages 7000 augmente leur résistance en CSC [Hardwick, 1988]. La présence de cuivre, favorisant la précipitation de la phase η' , permettrait d'obtenir des précipités incohérents au pic de dureté. En conséquence, dans les 7000 sans cuivre, au pic de dureté, les précipités durcissants seraient cisailés, menant à une déformation inhomogène, alors que les précipités des alliages 7000 au cuivre seraient contournés, créant une déformation homogène. Or un glissement plan est lié à une déformation hétérogène, et un tel type de déformation permet une plus grande accumulation d'hydrogène et une action de ce dernier plus importante. A l'inverse, si la déformation est répartie de façon homogène, il y a impossibilité d'atteindre une pression locale suffisante pour que la fragilisation se produise.

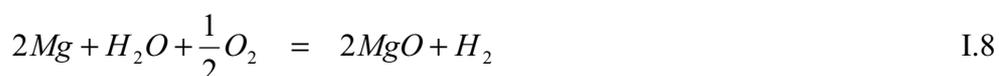
I.3.3.2 Influence du zinc

Contrairement à l'ajout de cuivre, l'ajout de zinc en solution solide dans une matrice aluminium baisse le potentiel de corrosion (cf. I.2.1.2). La présence de zinc dans la matrice va tendre à réduire la différence de potentiel entre les précipités intergranulaires (cf. tableau I.2) et la matrice. Ainsi l'ajout de zinc limiterait la dissolution anodique des joints de grains.

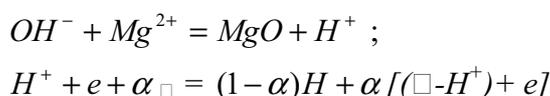
Cependant, Gruhl trouve un effet néfaste du zinc en corrosion sous contrainte. Selon lui, la limite de solubilité de l'hydrogène augmente dans le réseau, avec l'augmentation de la teneur en zinc [Gruhl, 1978].

I.3.3.3 Influence du magnésium

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'étude consacrée au rôle du magnésium dans la tenue en corrosion feuilletante. Cependant, il semble néanmoins avoir un rôle important en corrosion sous contrainte. Scamans conclut notamment que le magnésium facilite la pénétration d'hydrogène dans le réseau [Scamans, 1987]. Selon Polyanskii et al., l'oxydation sélective du magnésium, suivant l'équation I.8, permet la pénétration de l'hydrogène atomique [Polyanskii, 1994]. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats d'analyse Auger de Puiggali, qui montrent la présence d'oxyde MgO dans le film passif, dont la proportion diminue pour des états sur-revenus [Puiggali, 1998].



faisant intervenir une oxydation partiellement en surface du film d'oxyde et partiellement en dessous. Ci-après 2 des 6 étapes intermédiaires proposées par Polyanskii, ayant lieu sous le film d'oxyde :



avec α la probabilité de formation d'une lacune lors du passage d'un atome de magnésium dans le film d'oxyde, \square représente une lacune.

Selon Chene, la présence de magnésium dans la PFZ a un rôle néfaste, puisqu'il favorise la formation d'hydrides de magnésium fragiles (cf. § I.2.2.1) [Chene, 1990].

Assez récemment, Song a montré la diminution d'énergie de cohésion des joints de grains par la ségrégation de magnésium à l'aide de simulations, basées sur le calcul des potentiels interatomiques [Song, 2004].

I.4 Conclusion

La majorité des études menées sur la caractérisation de la sensibilité à la corrosion feuilletante s'appuient sur des observations micro et macro-scopiques. Ainsi, peu d'études ont été menées pour caractériser quantitativement ce mode de corrosion.

Les mécanismes de la corrosion feuilletante restent encore mal compris et ceux proposés font généralement intervenir une association de corrosion intergranulaire et de corrosion sous contrainte. La sensibilité à la corrosion intergranulaire est attribuée au comportement anodique des précipités intergranulaires, et/ou de la PFZ. Concernant l'aspect mécanique, de nombreuses études rapportent une contrainte provenant de la précipitation des produits de corrosion, plus volumineux que les espèces non corrodées, qui permettent le soulèvement de grains non corrodés. Une fragilisation des joints de grains devant les fronts de corrosion a été proposée, qui est souvent reliée à la pénétration et accumulation d'hydrogène dans les alliages.

Concernant les relations entre la microstructure et le comportement en corrosion, il ressort principalement :

- un rôle important de la structure granulaire allongée. La sévérité de la corrosion feuilletante serait directement reliée au rapport d'élongement des grains.
- une désensibilisation pour les états sur-revenus à la corrosion feuilletante, que de nombreux auteurs attribuent à une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire de ces états.

Le rôle des différents éléments de soluté, et de leur redistribution dans les différentes entités microstructurales (matrice, précipités, joints de grains....) reste mal compris, même si de nombreuses études y ont été consacrées, notamment pour la corrosion sous contrainte.

Chapitre II. Alliages et principales méthodes expérimentales.....	51
II.1 Matériaux et traitements thermomécaniques.....	51
II.1.1 Les trois alliages étudiés	51
II.1.2 Etats métallurgiques étudiés.....	54
II.1.2.1 Traitements thermiques industriels	54
II.1.2.2 Traitement de revenu modèle.....	54
II.1.2.3 Différentes vitesses de trempé	55
II.1.2.4 Traitement thermique RRA (<i>Retgression and Reageing</i>).....	57
II.2 Principales méthodes expérimentales.....	59
II.2.1 Observations de la microstructure et de la morphologie de la corrosion	59
II.2.1.1 Observations optiques et attaque métallographique.....	59
II.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) conventionnel et FEG	59
II.2.1.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	60
II.2.2 Caractérisation métallurgique et mécanique	60
II.2.2.1 Microanalyse X : EDS et Microsonde de Castaing.....	60
II.2.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	60
II.2.2.3 Diffusion centrale des rayons X.....	61
II.2.2.4 Sonde atomique tomographique	73
II.2.2.5 Précipitation de surface.....	75
II.2.2.6 Essais de microdureté	76
II.2.3 Caractérisation électrochimique et tenue en corrosion	77
II.2.3.1 Test EXCO Standard [ASTM-G34, 1974].....	77
II.2.3.2 EXCO interrompu	77
II.2.3.3 Mesure simultanée du courant et du potentiel à l'abandon.....	77
II.2.3.4 Caractérisations électrochimiques	79
II.2.3.5 Procédures de préparation aux observations post-corrosion.....	79

Chapitre II. Alliages et principales méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les trois alliages que nous avons étudiés, et les traitements thermomécaniques que nous leur avons fait subir afin d'obtenir un panel d'états métallurgiques.

Puis, nous présenterons les principales méthodes expérimentales, utilisées pour :

- les observations métallurgiques et post-corrosion (Microscopie Optique, MEB, MET)
- la caractérisation métallurgique et mécanique (DSC, sonde tomographique, SAXS, traction...)
- la caractérisation du comportement en corrosion (caractérisation électrochimique, test EXCO,...)

II.1 Matériaux et traitements thermomécaniques

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi de travailler avec trois alliages différents, et une multitude de traitements thermomécaniques, visant à permettre l'identification du rôle des différents paramètres microstructuraux dans le mécanisme de la corrosion feuilletante de ces alliages.

II.1.1 Les trois alliages étudiés

Nous avons étudié trois alliages industriels laminés 7000 au cuivre, qui sont le 7150, 7449 et PA (alliage en cours de développement par Alcan). Ce sont trois générations différentes d'alliages notamment utilisés en tant que tôles fortes pour les voilures d'avions. Le tableau II.1 récapitule les compositions (% massique) et les traitements thermomécaniques effectués avant leur livraison.

La teneur en magnésium peut être considérée comme constante d'un alliage à l'autre alors que la teneur en cuivre varie inversement à la teneur en zinc : la première diminue lorsqu'on passe du 7150 au PA alors que la seconde augmente.

		7150	7449	PA
Tôle		818343	261782/1/1	990691
Composition (%wt)	Si	0,05	0,04	0,04
	Fe	0,08	0,07	0,04
	Cu	2,2	1,87	1,58
	Mg	2,17	2,1	2,03
	Zn	6,22	8,5	10,34
	Ti	0,04	0,019	0,033
	Zr	0,09	0,11	0,11
	Sc			0,071
Epaisseur finale (mm)		23,9	24	25
Homogénéisation			48h à 470°C	19h à 463°C
Mise en Solution		2h30 à 478°C	6h à 473°C	3h à 471°C
Trempe		Horizontale, par aspersion (avancée 45 m/min)		
Traction		2.25%	2%	1,70%
Maturation		5 jours		
Revenu (état livré)		T651	T351	TAF : 6h à 120°C

Tableau II.1: Compositions nominales et traitements thermomécaniques des alliages étudiés effectués au CRV (Centre de Recherche de Voreppe)

Au cours de ce manuscrit, nous utiliserons les notations décrites figure II.1 pour les directions principales de la tôle (L : Laminage, TL : Travers Long et TC : Travers Court). Sur ce même schéma, nous avons défini les trois plans caractéristiques de la tôle.

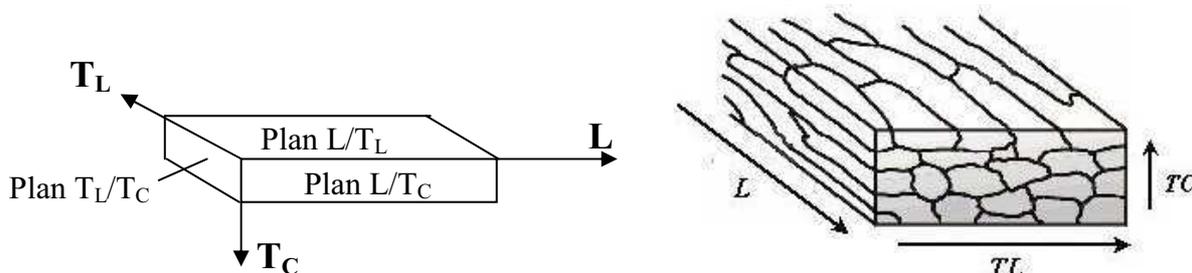


Figure II.1 : Définition des directions principales de la tôle

Le tableau II.2 donne les compositions moyennes obtenues à la microsonde de Castaing pour chaque alliage à l'état métallurgique fourni par le CRV.

	Mg	Zn	Cu	Zr	Al
7150	2.05	6.42	1.92	0.11	89.49
7449	2.25	8.60	1.80	0.11	87.24
PA	2.01	10.26	1.62	0.10	86.41

Tableau II.2: Compositions moyennes obtenues à la microsonde de Castaing

L'analyse a été effectuée sur les éléments Mg, Zn, Cu et Zr. Les autres éléments d'addition (Fe, Si, Sc et Ti) sont présents en quantité trop faible pour être déterminés de façon discriminante. La teneur en aluminium a été déterminée par complément à 100%. Les valeurs obtenues sont voisines de celles de la composition nominale donnée dans le tableau II.1.

Ces mesures ont également permis de mettre en évidence une répartition non homogène des éléments d'addition majeurs dans l'épaisseur de tôle, conséquence des procédés de mise en forme. La figure II.2 illustre, dans le cas du zinc, un enrichissement du $\frac{1}{4}$ et du $\frac{3}{4}$ de tôle et un appauvrissement au cœur de 5% en moyenne par rapport à la composition nominale. Ce profil de concentration dans l'épaisseur est retrouvé pour le cuivre et le magnésium. Il s'agit d'une hétérogénéité résultant de macroségrégations issues de la solidification. En conséquence, durant toute la thèse, les échantillons ont été prélevés dans une zone homogène de 7 cm autour du quart de tôle.

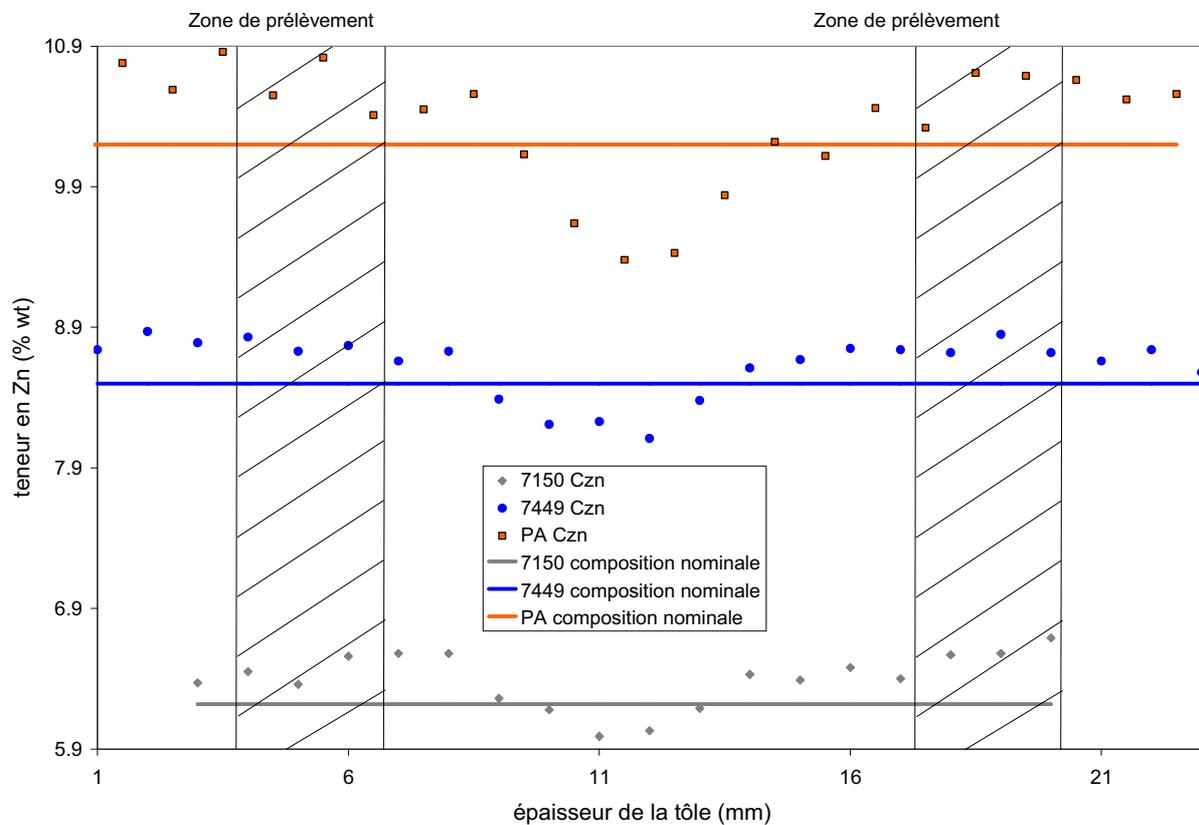


Figure II.2 : Evolutions de la teneur en zinc dans l'épaisseur de tôle (plan L/T_C) du 7150, 7449 et PA, comparées avec les teneurs nominales des alliages respectifs.

II.1.2 Etats métallurgiques étudiés

II.1.2.1 Traitements thermiques industriels

Pour les trois alliages, nous étudierons deux états de revenu différents, un état au pic de durcissement (T651) et un état sur-revenu (T7651), sauf pour le 7150 pour lequel aucun traitement industriel T7651 existe. Les traitements thermiques des 3 alliages, menant à ces deux états métallurgiques, sont décrits dans le tableau II.3.

On notera que pour ces états métallurgiques industriels, la trempe et le détensionnement ont été effectués au CRV avant la livraison.

	Revenu	Montée 1 ^{er} palier	1 ^{er} palier	Montée 2 ^{ème} palier	2 ^{ème} palier
7150	T651	30°C/h	24h à 120°C	15°C/h	12h à 156°C
7449	T651	30°C/h	48h à 120°C		
	T7651	30°C/h	6h à 120°C	15°C/h	25h à 150°C
PA	T651	30°C/h	12h à 135°C		
	T7651	30°C/h	96h à 135°C		

Tableau II.3: Détails des traitements de revenu des alliages

II.1.2.2 Traitement de revenu modèle

On observe que pour les trois matériaux les temps et les températures de traitement thermique conduisant à un même état (T651 par exemple) ne sont pas les mêmes, ce qui peut compliquer dans certains cas leur comparaison. Ainsi, un traitement thermique modèle a été choisi :

Mise en solution à 470°C pendant 6h, suivie d'une trempe à l'eau froide (échantillon de ~24 mm d'épaisseur), puis d'une maturation de 4 jours à température ambiante. Ensuite un revenu bi-palier : 22h à 120°C et 35h à 150°C avec respectivement des rampes de montée de 30 et 15°C/h. On notera que ce traitement ne comporte pas de détensionnement après la trempe.

Pour remonter à l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux au cours du revenu, des essais de microdureté ont été réalisés. La figure II.3 regroupe ces résultats pour les trois matériaux. L'évolution de la microdureté, que l'on peut assimiler en première approximation à la limite d'élasticité, est similaire pour les trois matériaux. Nous retrouvons bien un pic de dureté, classique pour les alliages à durcissement structural, qui est obtenu après environ 35h de traitement pour les trois matériaux. On peut observer que dans le cas du 7150, le pic est obtenu plus tard, mais la dureté à 35h est très proche de cette valeur maximale. Dans la suite du manuscrit, ce revenu au pic sera appelé « **Pic** ». De même, nous définissons un état sur-revenu (64h de traitement thermique), que l'on nommera par la suite « **Sur** ».

Comme attendu, le maximum de caractéristiques mécaniques est d'autant plus élevé que la teneur en éléments d'addition (et notamment le zinc) est élevée. Cependant, cette différence disparaît pour des états très sur-revenus.

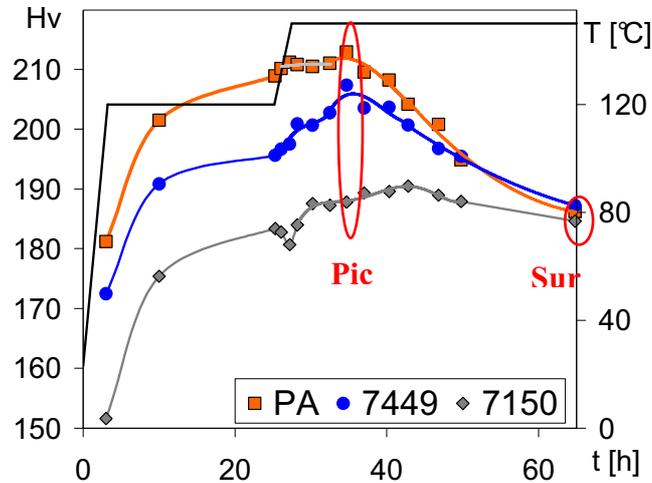


Fig. II.3: Evolution de la microdureté des trois matériaux durant le traitement thermique modèle et définition des états « Pic » et « Sur ».

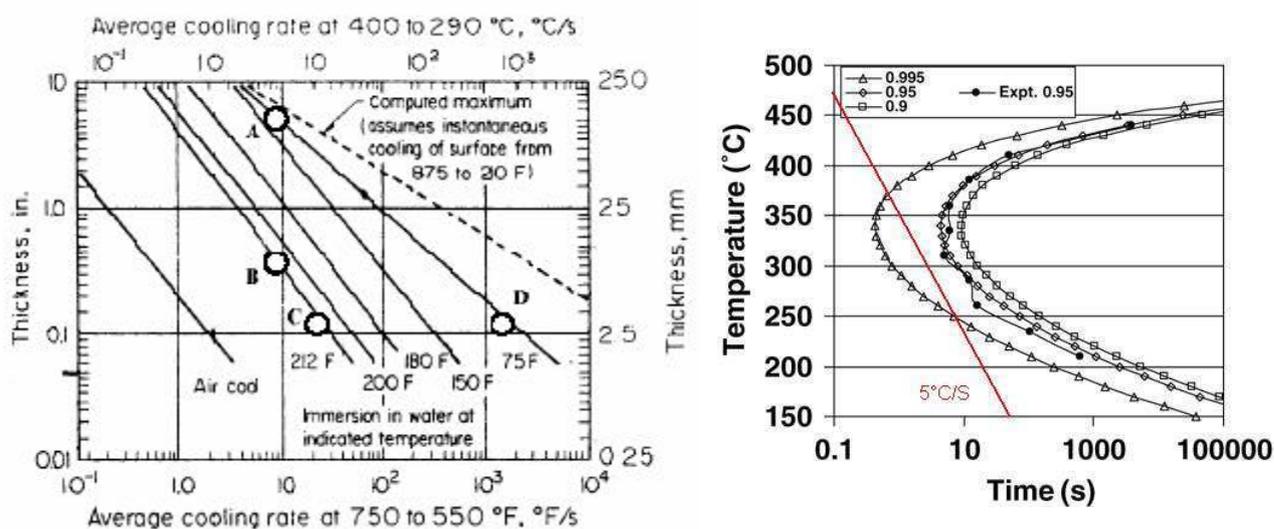
II.1.2.3 Différentes vitesses de trempe

Différentes trempes, après la mise en solution, ont été effectuées sur un alliage 7449 afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la sensibilité à la corrosion feuilletante. Ketcham montre qu'une trempe rapide après la mise en solution permet d'augmenter la résistance à la corrosion intergranulaire d'alliages 2000, très sensibles à cette corrosion ([Ketcham, 1963]). Selon lui, une trempe rapide diminue la précipitation intergranulaire, qui est l'origine de l'hétérogénéité électrochimique à la base de la Corrosion Intergranulaire (CI). En effet, la vitesse de trempe, si elle est supérieure à la vitesse de trempe critique, permet de contrôler l'ampleur de la précipitation hétérogène, et donc essentiellement la précipitation intergranulaire.

Nous avons donc réalisé différentes trempes, pour le 7449 qui se présente sous forme de tôles fortes de 23.5 mm d'épaisseur. Nous avons refait une mise en solution puis des trempes par immersions différentes :

- trempe lente : immersion dans de l'eau chaude (à 80°C)
- trempe normale : immersion dans de l'eau à 20°C (trempe industrielle)
- trempe rapide : la vitesse de trempe a été artificiellement augmentée en diminuant l'épaisseur de la tôle (23.5 mm → 5 mm)

Ces trempes ont été réalisées au CRV, par G. Pouget et C. Henon. Ces trois trempes entraînent des vitesses de refroidissement différentes au cœur de la tôle. Nous avons estimé la vitesse de refroidissement théorique à 1/2 épaisseur.



a) 80°C~180°F et 20°C~75°F

b)

Figure II.4 : a) Influence de l'épaisseur et de la température sur la vitesse moyenne de trempe à mi-épaisseur, pour des tôles d'aluminium [Dumont, 2001] ; b) diagramme TTP (Temps Températures Propriétés) selon la vitesse de trempe, prédit par un modèle non-isocinétique à partir de données expérimentales obtenues sur l'alliage 7010 T76 [Flynn, 2004].

- Trempe lente → ~5°C/s
- Trempe normale → ~50°C/s
- Trempe rapide → ~500°C/s

Ces trois ébauches trempées différemment ont ensuite été détensionnées (à 3%) puis revenues à un état T651 (48h à 120°C). A noter que l'échantillon correspondant à la trempe rapide n'a pas pu être détensionné. En effet, la diminution d'épaisseur n'a pas été prise en compte et lors du détensionnement, ce sont les têtes de l'éprouvette qui se sont déformées (menant à leur rupture), et non la partie utile. Ce non-détensionnement peut avoir une influence sur sa cinétique de revenu (comme nous le verrons au § III.2.4), qui peut être plus lente que celle des autres. Ainsi l'alliage 7449 trempe rapide n'est probablement pas réellement à l'état T651 mais plutôt à un état légèrement sous-revenu.

La trempe la plus lente (~5°C/s) a été reportée sur le diagramme TTP (Temps Températures Propriétés) (figure II.4.b), prédit à partir de résultats expérimentaux menant à 0.95% du $\sigma_{0.2}$ sur le 7010 T7651 (alliage Al-Zn-Mg-Cu) [Flynn, 2004]. Il semblerait donc que cette trempe lente n'aura que peu d'influence sur la limite élastique, et donc sur la précipitation durcissante. Cependant, le comportement lors de la trempe des alliages étudiés, plus chargés que le 7010, peut être différent. Nous regarderons l'impact de la trempe sur la précipitation durcissante dans le chapitre III.

La même procédure a été appliquée sur le PA, mais cette fois-ci suivie d'un revenu à l'état Pic qui ne présente pas de détensionnement (décrit précédemment). Par la suite, les trempes rapide, normale et lente seront respectivement citées sous les abréviations TR, TN, et TL.

Alliage	7449		
Épaisseur (mm)	23,5	5	
Mise en solution	6h à 471°C		
Trempe	lente (eau 80°C) ~5°C/s	normale (eau 20°C) ~50°C/min	rapide (eau 20°C) ~500°C/min
Détensionnement	3%		Rupture éprouvette
Revenu	Montée à 30°C/h puis 48h à 120°C		

Tableau II.4: Matériaux et traitements du 7449 T651 avec différentes trempes

II.1.2.4 Traitement thermique RRA (*Retrogression and Reaging*)

Ce traitement thermique tri palier, qui a été développé pour obtenir un compromis entre les propriétés mécaniques et la tenue en corrosion sous contrainte, a été étudié au cours de la thèse. Nous avons utilisé le traitement T77 proposé par Alcan [Tanaka, 2006] pour l'alliage PA. Le détail du traitement de RRA effectué sur le PA est décrit dans la figure II.6.a). Nous avons notamment caractérisé le comportement électrochimique des états après réversion et après réversion et revenu, qu'on notera par suite respectivement R185 20mn et RRA185 20mn. Nous noterons que l'état métallurgique avant la réversion est un état sous revenu, mais dont la limite élastique est proche de celle du pic de dureté [Tanaka, 2006].

Les évolutions de la microdureté en fonction de la durée de réversion à 185°C (trait plein) et après réversion de ces mêmes durées et revenu de 6h à 120°C (trait en pointillé) sont regroupés figure II.5. Ces évolutions sont similaires à celles généralement observées, présentées figure I.12 ([Danh, 1983; Kanno, 1994]), et confortent le choix d'une réversion de 20 min, proposée par Tanaka, optimisant la dureté [Tanaka, 2006].

De plus, afin de comprendre le mécanisme opérant au cours des traitements thermiques RRA du PA, l'influence de nombreux paramètres de traitement (états métallurgiques initiaux, températures de réversion...) a été étudiée. Les différents paramètres utilisés sont regroupés figure II.6.b).

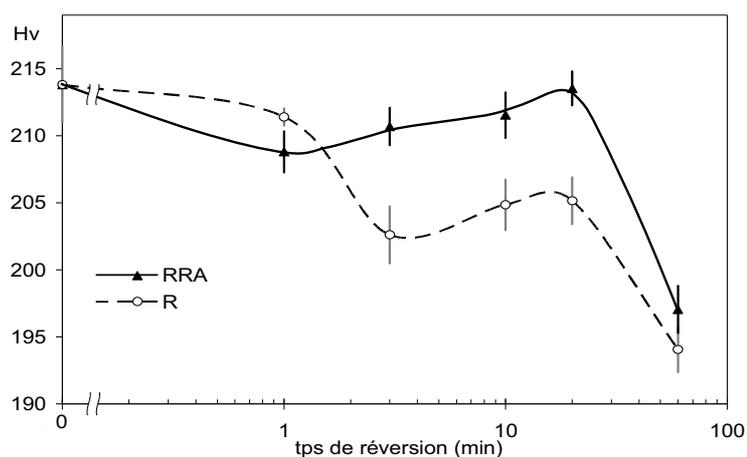


Figure II.5 : Evolutions de la microdureté au cours d'une réversion à 185°C (trait plein) et après une réversion à ces mêmes durées, et revenu 6h à 120°C (trait en pointillé), à partir de l'état initial PA TAF.

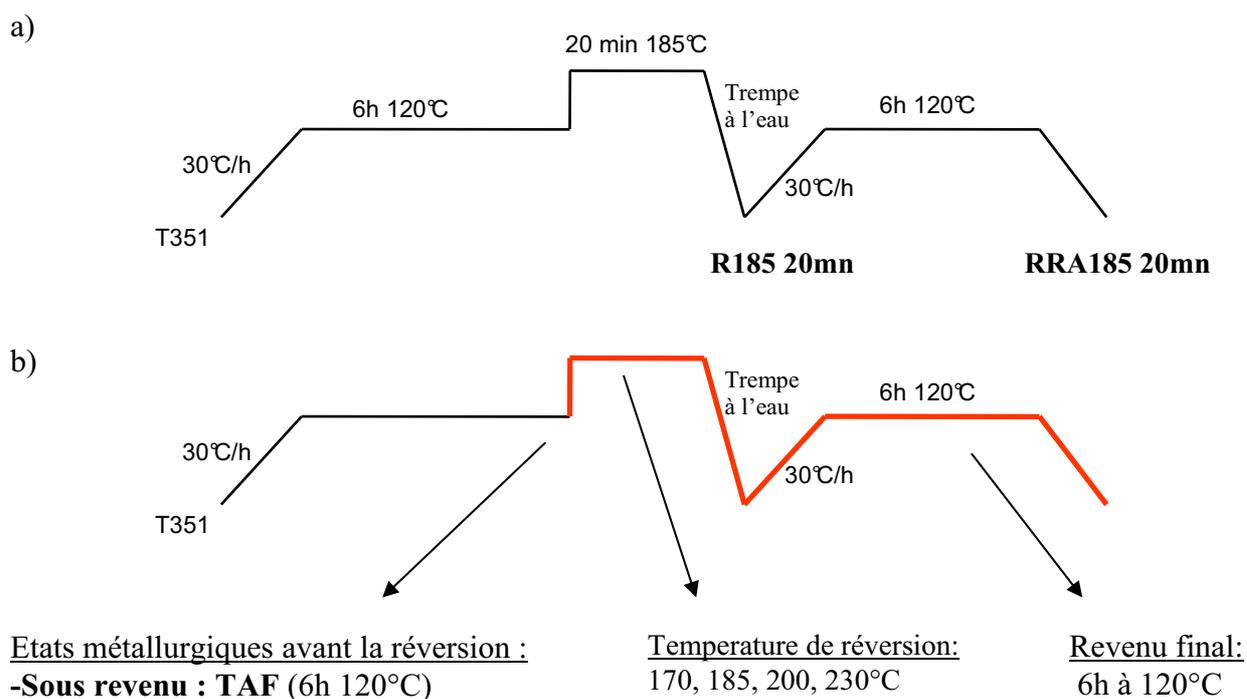


Figure II.6 : a) Détails du traitement thermique RRA (T77) réalisé sur le PA

b) Différents paramètres de traitements thermiques RRA, utilisés pour la compréhension du mécanisme.

II.2 Principales méthodes expérimentales

Nous avons divisé les principales techniques expérimentales en trois groupes ; celles utilisées pour les observations de la microstructure et post-corrosion, celles permettant la caractérisation métallurgique et mécanique, et celles utilisées pour la caractérisation du comportement en corrosion.

II.2.1 Observations de la microstructure et de la morphologie de la corrosion

II.2.1.1 Observations optiques et attaque métallographique

La microscopie optique a notamment été utilisée pour déterminer la structure granulaire. Deux attaques métallographiques ont été réalisées : une attaque colorante (oxydation anodique) et une attaque préférentielle des joints de grains.

- Attaque colorante

Elle consiste en une oxydation anodique de surface polie (jusqu'à $1\mu\text{m}$ au diamant) dans une solution 1.18% d' HBF_4 . L'échantillon est relié à l'anode d'un générateur de tension, face à une cathode d'aluminium raffiné. L'attaque dure environ 1min30 sous une tension de 30V. L'observation est ensuite réalisée en lumière polarisée.

- Attaque préférentielle des joints de grains

Les joints et sous-joints de grains sont révélés par une attaque de 3 à 5 minutes dans une solution d'acide orthophosphorique chauffée à 50°C . Les proportions de la solution sont 10 mL d' H_3PO_4 dilué à 85% pour 90 mL d'eau. Cette attaque, révélant les précipités η , est réalisée sur des états très sur-revenus, pour lesquels la précipitation intergranulaire est très développée. Afin d'obtenir une évaluation de la fraction recristallisée des alliages, les zones non fibrées de plusieurs micrographies ont été reportées sur des calques pour ensuite subir un traitement d'image avec le logiciel Image Tool. Les calculs statistiques ont été effectués sur au moins une dizaine de photos.

II.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) conventionnel et FEG

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage comme outil de caractérisation de la microstructure (notamment pour la quantification des intermétalliques), ainsi que pour réaliser des observations après des tests de corrosion (en surface, ou sur des coupes).

L'observation et l'étude quantitative des intermétalliques ont été réalisées en utilisant le contraste de phases, obtenu en électrons rétrodiffusés. Le logiciel Image Tool a ensuite permis de calculer statistiquement des fractions surfaciques d'intermétalliques pour les trois nuances étudiées.

Les observations fines, typiquement la caractérisation de la précipitation intergranulaire (100nm), ont été effectuées à l'aide d'un MEB FEG (à canon à effet de champ), qui permet d'augmenter la résolution et de travailler à plus faible tension 5kV (diminuant la poire d'interaction lorsque l'on veut utiliser le contraste de phase). La préparation de ces échantillons consiste en un polissage mécanique jusqu'à $\frac{1}{4}\mu\text{m}$, et suivi d'un polissage 30 secondes à la silice colloïdale, pour éviter une dissolution trop importante des précipités aux joints de grains.

II.2.1.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée comme outil de caractérisation de la précipitation durcissante et intergranulaire. Les lames minces ont été prélevées dans le plan L-T_L et ont été réalisées selon la séquence suivante : découpe à la scie diamantée, affinement par polissage mécanique jusqu'à 100-150 μm avec des papiers abrasifs SiC, prélèvement de disques de 3mm de diamètre par découpe abrasive ultrasonore, attaque électrochimique à l'amincisseur à double jet Ténupol dans une solution 1/3 acide nitrique (à 67%) et 2/3 méthanol, la tension étant fixée à 20V et la température à -20°C. Les échantillons ont été observés sur un microscope de type JEOL 3010 fonctionnant à 300kV.

Des observations ont été aussi réalisées après immersion de la lame dans un milieu corrosif (chlorures et nitrates), pour identifier les sites de dissolution préférentielle.

II.2.2 Caractérisation métallurgique et mécanique

Diverses techniques d'analyse ont été mises à contribution pour faire une caractérisation métallurgique complète des alliages, allant du grain aux précipités durcissants.

II.2.2.1 Microanalyse X : EDS et Microsonde de Castaing.

Ces deux types de spectromètres de rayons X (EDS : Electron Dispersive Spectroscopy et microsonde de Castaing) ont été utilisés pour la caractérisation de la composition des alliages, et celle d'autres phases (comme la précipitation de surface, cf. §). La réalisation de ces analyses, sur des phases de petite taille, nécessite de choisir la tension d'accélération, afin d'obtenir un compromis entre un fort taux d'excitation et un faible volume analysé. L'EDS a notamment permis la réalisation de cartographies X sur des zones ayant été corrodées.

II.2.2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage permet de mesurer les libérations ou absorptions d'énergie qui ont lieu dans un échantillon lorsqu'on lui fait subir un cycle thermique. On peut ainsi obtenir des informations sur plusieurs types de transformations de la microstructure des matériaux métalliques : les transformations de phases (exothermique pour une précipitation, endothermique pour une dissolution), ainsi qu'à la restauration et la recristallisation (exothermique).

La DSC a été utilisée dans l'objectif :

- de remonter à la nature des précipités formés durant les traitements thermiques et de donner des informations relatives sur leur fraction volumique ;
- d'étudier la cinétique de précipitation des différents alliages.

On dispose de deux fours indépendants dans lesquels on place d'une part l'échantillon, et d'autre part un échantillon de référence ayant la même capacité calorifique que l'échantillon mais ne présentant pas de transformations dans la gamme de températures utilisée (Aluminium pur dans notre cas, fourni par le constructeur) (cf. figure II.7). On enregistre la différence de flux de chaleur ΔQ nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon et la référence, température imposée par le cycle thermique. Cette méthode est rapide et nécessite une faible masse d'échantillon (quelques milligrammes suffisent) mais elle

a aussi un inconvénient : il est nécessaire d'étalonner la tête d'analyse thermique sur la totalité de l'intervalle de températures (de l'ambiante à 500°C dans notre cas).

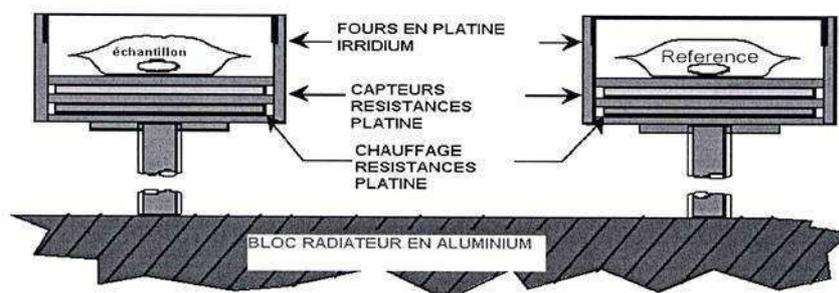


Figure II.7 : Schéma de l'appareillage de DSC utilisé

Dans cette étude, les essais ont été réalisés sur l'appareil Perkin-Elmer Pyris Diamond avec des échantillons pesant environ 50 mg. Le calibrage a été réalisé avec les références d'indium et de zinc.

Nous avons réalisé deux types de mesures, avec des vitesses de montée constantes :

- la première, avec de faibles vitesses de montée (10°C/min), utilisée sur des états mûrés, permet de remonter à la séquence de précipitation des alliages;
- la seconde, avec de grandes vitesses de montée (350°C/min), évite la précipitation en cours de montée (ou la limite fortement), permettant une caractérisation (nature, stabilité thermique..) de la précipitation existante les températures de dissolution des phases.

II.2.2.3 Diffusion centrale des rayons X

La diffusion centrale des rayons X est une technique permettant la détermination des principales caractéristiques d'une distribution de particules : taille, forme, fraction volumique. Ces particules, si elles ont un fort contraste de densité électronique avec le milieu environnant, donnent sous un faisceau de rayons X un signal caractéristique de diffusion. Ce mécanisme est souvent comparé à la diffusion des phares de voitures dans le brouillard (illustrée figure II.8).

Cette technique est particulièrement bien adaptée pour caractériser la précipitation des alliages 7000. En effet, elle permet avec des RX de longueur d'onde $\sim 1 \text{ \AA}$ d'étudier des objets faisant quelques Angströms à plusieurs centaines Angströms. Cette gamme de rayons comprend notamment le rayon de transition cisaillement / contournement, correspondant au pic de durcissement, qui est autour de 30 \AA .

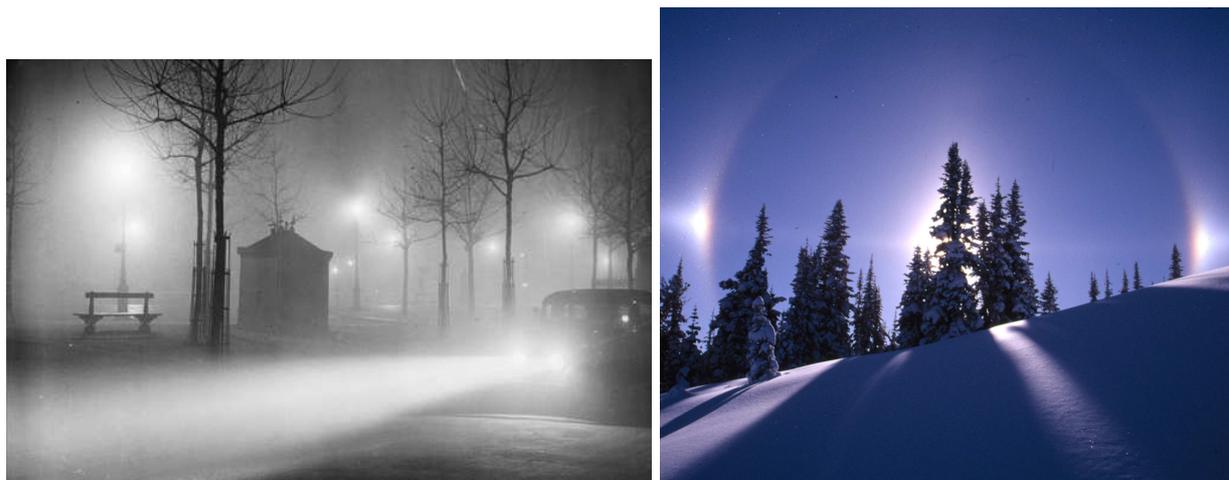


Figure II.8 : Phénomène de diffusion souvent observé : diffusion des gouttelettes d'eau (brouillard), par les phares de voitures et autres sources lumineuses ; et diffusion par le soleil de cristaux de glaces vraisemblablement orientés (Canada, photo A.Deschamps).

II.2.2.3.1 Théorie générale

Glatter et Kratky ont réalisé une synthèse des principes généraux, techniques et applications du SAXS, disponible dans l'ouvrage Small-Angle X-ray Scattering [Glatter, 1982].

La diffusion aux petits angles (ou diffusion centrale) consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X (ou de neutrons) sur un échantillon et à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ . L'angle de diffusion est caractérisé par le vecteur de diffusion q défini par :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{II.1}$$

avec λ la longueur d'onde.

La diffusion Centrale des Rayons X repose sur la différence de densité électronique existant entre une ou plusieurs phases et le milieu qui les entoure (Glatter et Kratky, 1982).

En effet, une expérience de diffusion centrale de rayons X consiste à mesurer dans le réseau réciproque la transformée de Fourier de la densité électronique de l'échantillon. Ainsi, la distribution angulaire de l'intensité diffusée sera d'autant plus large que les précipités sont petits, rendant possible l'évaluation de la taille caractéristique des zones où la densité électronique est différente de celle de la matrice, c'est-à-dire les précipités.

La théorie quantique de la diffusion démontre que lorsque la diffusion est faible (approximation de Born au 1^{er} ordre), l'amplitude diffusée F est la transformée de Fourier de la densité de diffuseurs $\rho(\vec{r})$, soit :

$$F(q) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad \text{et} \quad I(q) = |F(q)|^2 \quad \text{II.2}$$

Dans le cadre d'une première hypothèse, qui considère que l'intensité diffusée par les électrons d'un atome est constante dans toutes les directions, l'intensité diffusée à un vecteur d'onde q , est la somme des réponses de tous les électrons du volume V analysé, et s'écrit :

$$I(q) = \iiint \tilde{\rho}^2(r) e^{-iqr} dV \quad \text{II.3}$$

où $\tilde{\rho}^2(r)$ est la fonction d'auto-corrélation du rayon r , définie par :

$$\tilde{\rho}^2(r) = \iiint \rho(r) \rho(r + dr) dV \quad \text{II.4}$$

On introduit généralement une nouvelle fonction d'auto-corrélation qui rend compte de l'écart à la valeur moyenne de la densité électronique :

$$\gamma(r) = \tilde{\rho}^2(r) - \bar{\rho}^2 \quad \text{II.5}$$

Pour un système isotrope, l'intensité de diffusion de précipités aux petits angles se simplifie :

$$I(q) = \int \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad \text{II.6}$$

La transformée de fourrier inverse de l'intensité donne :

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Iq^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad \text{II.7}$$

α) Invariant Q_0

L'expression ci-dessus devient particulièrement simple pour $r = 0$. Dans ce cas la fonction d'auto-corrélation n'est sensible qu'à la densité électronique de chaque site, et non pas à la répartition spatiale des atomes des différentes espèces. On appelle intensité intégrée l'invariant suivant :

$$Q_0 = 2\pi^2 \gamma(0) = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad \text{II.8}$$

Dans le cadre d'un modèle à deux phases, c'est-à-dire une seule phase précipitée, de fraction volumique f_v , comprise dans une matrice de densité respective ρ_p et ρ_m , l'invariant Q_0 s'exprime de la manière suivante :

$$Q_0 = 2\pi^2(\rho_p - \rho_m)^2 f_v (1 - f_v) \quad \text{II.9}$$

Ainsi, pour une fraction volumique donnée, Q_0 reste invariant quelles que soient la forme et la taille des précipités.

β) Rayon de Guinier

Guinier a montré que pour de faibles valeurs de q , l'intensité peut être décrite par une relation valable pour toutes les morphologies de précipités, appelée approximation de Guinier :

$$I(q) = (\rho_p - \rho_m)^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{II.10}$$

R_g , communément appelé rayon de Guinier, est un rayon de giration de la particule, défini comme étant la moyenne des carrés de la distance du centre de gravité, où ce sont les électrons qui jouent le rôle des masses. De manière générale, le rayon de giration est relié au rayon « réel » des précipités par la relation :

$$R_g = \sqrt{\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}} \quad \text{II.11}$$

Dans le cas d'une répartition monodisperse de particules de forme connue, alors les relations entre le rayon de Guinier et la taille des particules se simplifient. Les équations II.12 et II.13 décrivent respectivement ces relations dans le cas de sphères (de rayon R) et de fines plaquettes (rayon R et épaisseur a) :

$$R_g = R\sqrt{\frac{3}{5}} \quad \text{II.12}$$

$$R_g = R\sqrt{\frac{2 + \left(\frac{a}{R}\right)^2}{5}}, \text{ Gomiero 1990, selon [Nicolas, 2002]} \quad \text{II.13}$$

Notons que ces relations cessent d'être valables dans le cas de distributions en taille de précipités de largeur finie, ce qui est rencontré en pratique en métallurgie.

γ) Le comportement de Porod

Aux grandes valeurs de q , l'intensité dépend essentiellement de la structure fine des particules, et a un comportement asymptotique en q^{-4} (loi de Porod) :

$$I(q) = \frac{K}{q^4} + I_{Laue} \quad \text{II.14}$$

avec $K=Q_0S/\pi V$, S et V étant respectivement la surface et le volume des particules.

Le terme de Laue dans l'équation II.14 regroupe à la fois la diffusion provenant de la solution solide désordonnée (le Laue à proprement parler) et la composante incohérente du signal diffusé, lié notamment à la fluorescence éventuelle de certains éléments (comme le Fe dans le cas du rayonnement $\text{CuK}\alpha$). Ces deux termes restent constants en fonction de q .

II.2.2.3.2 Présentation de la ligne du laboratoire

La figure II.9 décrit les principaux éléments de l'installation de diffusion centrale du laboratoire SIMAP.

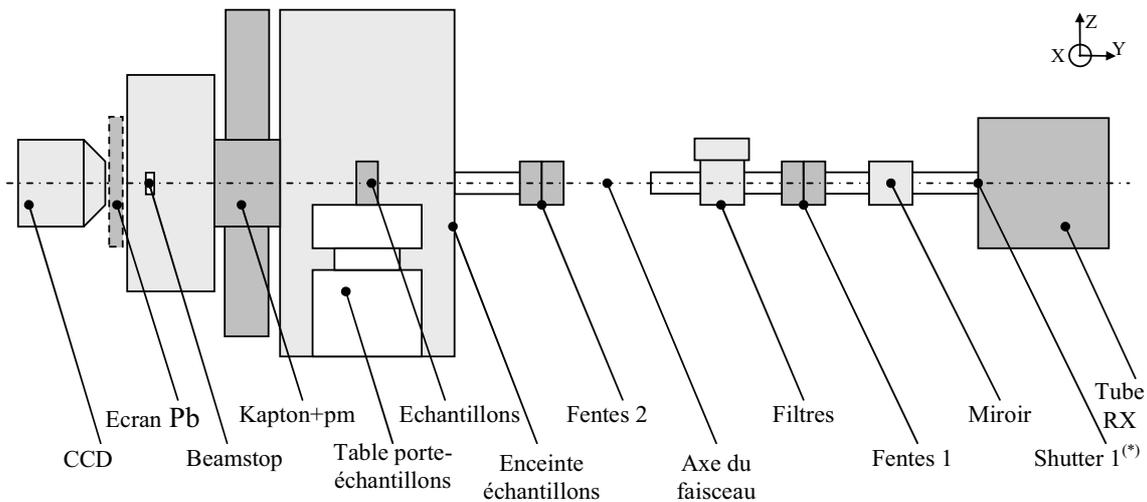


Figure II.9 : Schéma de l'installation de SAXS du laboratoire SIMAP

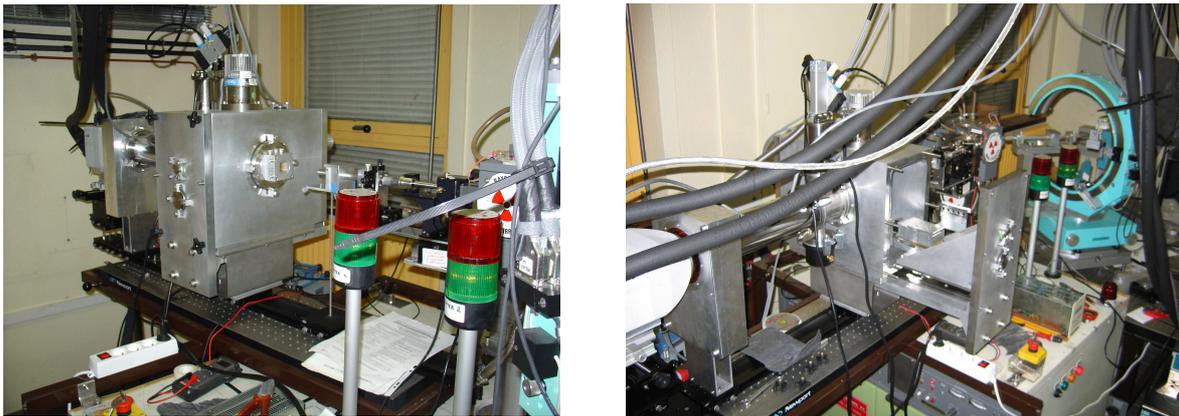


Figure II.10 : Photos de la ligne de rayon X du laboratoire

Une partie de nos mesures a été réalisée à partir de la source de rayons X du laboratoire (Figures II.9 et II.10). Le générateur de Rayons X est constitué d'une anticathode en Cuivre (de type anode tournante) maintenue sous une tension de 40 kV. Un miroir multi-couches est

placé en sortie de la source, permettant de rendre le faisceau monochromatique à la K_{α} du cuivre, ainsi que de le focaliser sur l'échantillon. Les rayons X "indésirables" sont constitués principalement de la raie K_{β} du cuivre et le rayonnement de Brehmstrahlung, lors de l'impact des électrons sur l'anticathode. Le faisceau est limité par des fentes collimatrices qui lui donnent une taille de 1 mm par 0.8 mm au niveau de l'échantillon.

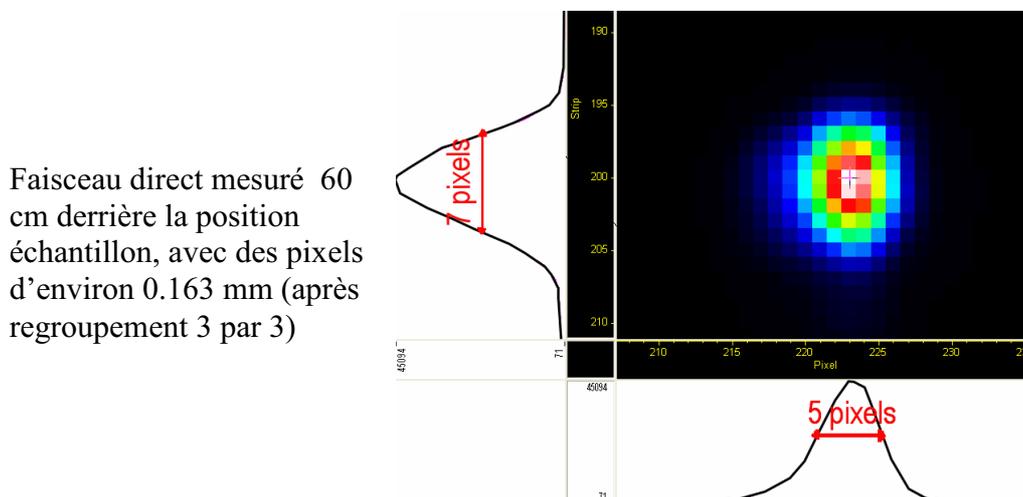


Figure II.11 : Image CCD du faisceau direct

L'intensité du faisceau X incident est mesurée à l'aide d'un mécanisme rétractable, constitué d'un kapton et d'un photomultiplicateur. Le kapton est un film polymère, permettant de diffuser le faisceau vers le photomultiplicateur, situé en dessous (cf. figure II.12). Le beamstop (« puits ») utilisé en condition normale est d'environ 5 mm de diamètre.

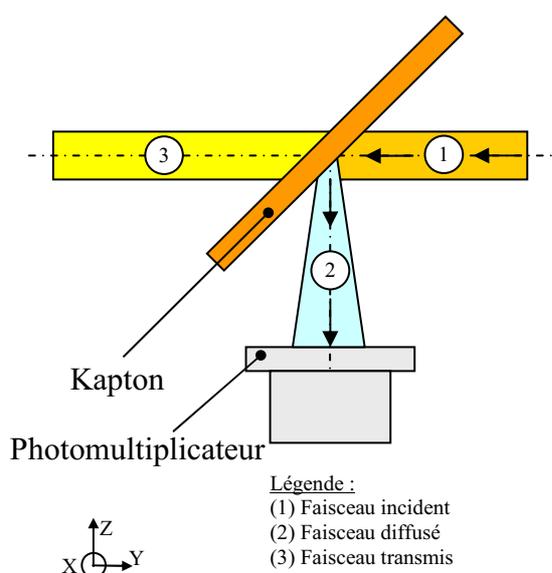


Figure II.12 : Kapton et photomultiplicateur

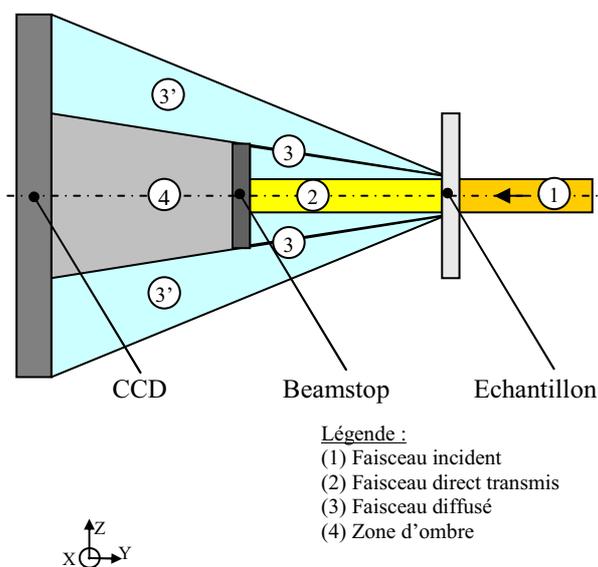


Figure II.13 : Beamstop et faisceau diffusé

II.2.2.3.3 Présentation de la ligne ESRF

Certaines mesures ont été réalisées sur la ligne BM02 (D2AM) (ESRF), située après un élément de courbure. Nous avons réalisé sur cette ligne, les mesures de diffusion anormale (ASAXS). En effet, l'optique de D2AM a été conçue pour permettre des mesures anormales ; elle permet de réaliser des changements d'énergie, en ne modifiant que très peu les réglages du faisceau. Cette ligne est composée de trois cabines : une cabine optique qui permet de rendre le faisceau de rayons X monochromatique et focalisé sur l'échantillon ; une cabine expérimentale dans laquelle se situe l'expérience de diffusion centrale avec le porte échantillon et le détecteur CCD qui recueille le signal diffusé ; et une cabine de contrôle (cf. figure II.14).

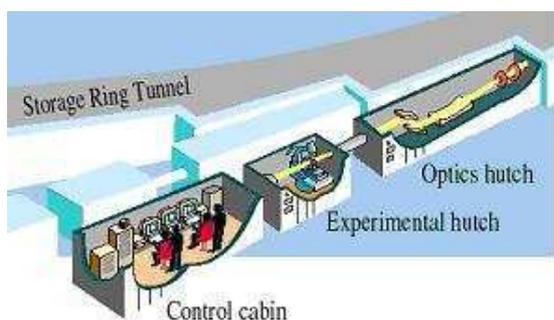
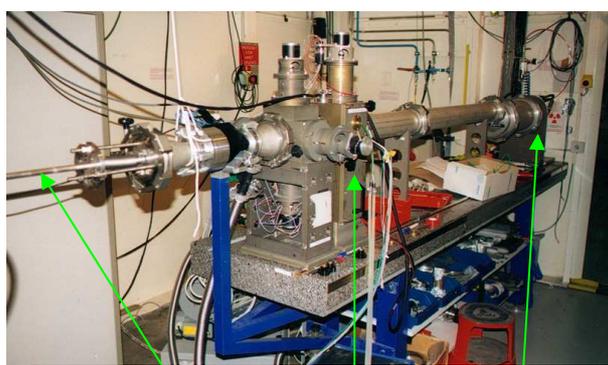


Figure II.14 : Descriptif de la ligne



Faisceau de rayons X Echantillon camera CCD

Figure II.15 : Montage expérimental de la ligne D2AM.

Le détail de la cabine expérimentale est présenté figure II.15. Le faisceau monochromatique est focalisé sur l'échantillon (taille environ $100\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$). Deux photomultiplicateurs (PM0 et PM1) sont utilisés pour calculer la transmission de l'échantillon et pour normaliser le signal lors de l'interprétation des données. Un puits en plomb est placé devant le détecteur pour arrêter le faisceau transmis, beaucoup plus intense que le signal de diffusion centrale.

Le signal diffusé est recueilli par un détecteur CCD placé à une distance contrôlée de l'échantillon. Cette distance est choisie en fonction de la gamme de vecteurs de diffusion à explorer. Les différentes expériences ont conduit à une gamme explorée de 10^{-2} à 0.3 \AA^{-1} .

II.2.2.3.4 Préparation des échantillons et dispositif SAXS in-situ

α) Préparation des échantillons

L'épaisseur des échantillons doit être ajustée pour avoir un signal diffusé suffisant et pour limiter l'absorption de ce signal par l'échantillon, optimum obtenu pour une transmission de 0,37. Cette transmission constitue le meilleur compromis pour avoir suffisamment d'interactions rayons X - électrons afin de générer un signal intense et pour que ce signal ne soit pas trop absorbé par l'échantillon lui-même. La relation entre transmission aux rayons X et épaisseur se fait par l'intermédiaire du coefficient d'absorption massique des différents éléments d'alliage :

$$tr = \frac{I_{diffusée}}{I_{incidente}} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{alliage} \rho_{alliage} e\right) \quad \text{II.15}$$

Avec e l'épaisseur de l'échantillon et $\rho_{alliage}$ sa masse volumique. A la longueur d'onde de la K_{α} du cuivre ($\lambda=1.5406\text{\AA}$, $E=8.478\text{KeV}$), on obtient les épaisseurs optimales suivantes (<http://csrri.iit.edu/cgi-bin/>) :

	7150	7449	PA
$\rho_{alliage}$, mesurée par Alcan à l'état T651	2.828	2.861	2.9
$\mu_{alliage}$ (mm^{-1})	13.500	13.701	13.951
Epaisseur optimale (μm)	74.1	73.0	71.7

Tableau. II.5: Tableau permettant le calcul de l'épaisseur optimale des trois alliages à la K_{α} du Cu

Pour les expériences de ASAXS, réalisées aux environs des seuils du cuivre et du zinc, les longueurs d'atténuation des trois alliages en fonction de l'énergie sont reportées figure II.16. Pour les différentes énergies utilisées, les longueurs d'atténuation des 3 alliages sont similaires. Ceci nous a permis de choisir une épaisseur visée de 95 μm .

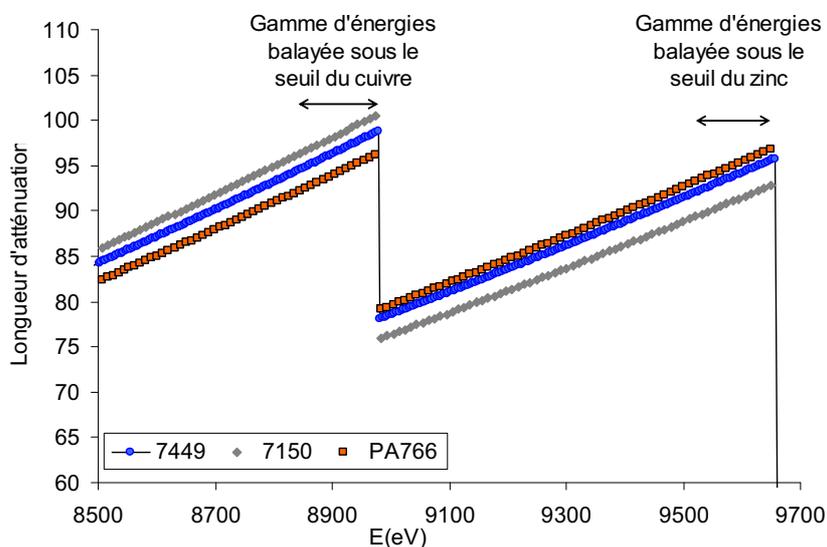


Figure II.16 : Evolution des longueurs d'atténuation des trois alliages

Pour parvenir à ces épaisseurs, les échantillons sont tout d'abord polis mécaniquement jusqu'à 100 μm environ (130 μm pour les essais d'ASAXS). Ils sont ensuite électropolis dans une solution composée de 1/3 d'acide nitrique concentré à 68% et de 2/3 de méthanol, de façon à éliminer les zones écrouies par le polissage mécanique. Cette solution est refroidie à -20°C environ et l'électropolissage est effectué à une tension de 15V.

β) Traitements thermiques in-situ

Un four a été spécialement développé (année 2000) au laboratoire pour permettre des expériences de chauffage in-situ sous un faisceau de rayons X. Ce four est cylindrique et se positionne autour du faisceau de rayons X (cf. figure II.17).

Le chauffage s'effectue grâce à une résistance chauffante et est contrôlé par deux thermocouples situés sous l'échantillon. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau à température contrôlée.

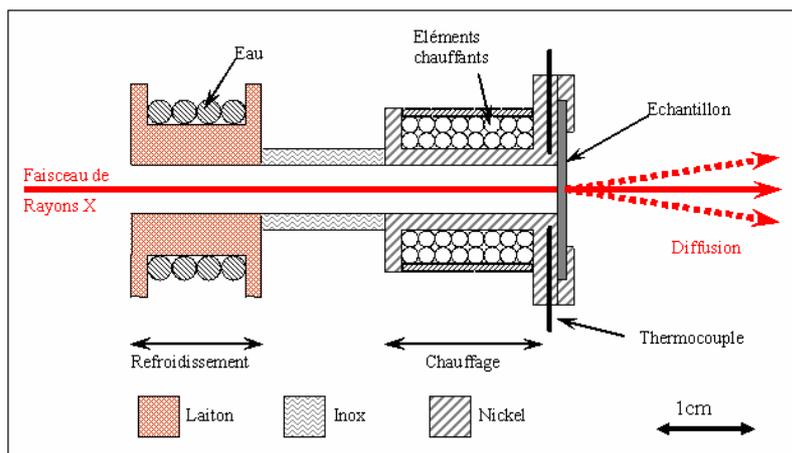


Figure II.17 : Représentation schématique du four dédié à la caractérisation in situ sous le faisceau d'électrons.

II.2.2.3.5 Correction des données brutes

La figure II.18 représente le type de signal recueilli sur le détecteur CCD. Plusieurs étapes sont nécessaires pour corriger ce signal brut afin de le convertir en intensité absolue.

- **Correction des défauts du détecteur** : L'acquisition d'un signal de diffusion isotrope, grâce à la fluorescence d'un échantillon de fer pur, à la $K\alpha$ du cuivre, permet de corriger le signal de l'efficacité des pixels du détecteur (« flat » du détecteur). De plus, une acquisition sans faisceau est effectuée pour permettre de corriger les fichiers du bruit thermique et du bruit de lecture du détecteur (« dark » du détecteur).
- **Moyenne radiale** : On effectue une moyenne de toutes les intensités à une certaine distance du faisceau transmis (moyenne radiale) pour obtenir un spectre $I=f(q)$.
- **Soustraction du bruit de fond** : On soustrait ensuite le bruit de fond (mesure du faisceau direct sans échantillon) pour supprimer les diffusions parasites. Celles-ci sont essentiellement dues à un nettoyage non parfait du faisceau, à la diffraction des fentes et à la diffusion d'autres éléments traversés par le faisceau (fenêtres de kapton, ...)
- **Normalisation de l'intensité** : L'intensité corrigée par les trois étapes précédentes, $I_{\text{corrigée}}$, peut ensuite être normalisée de la manière suivante :

$$I_{norm}(q) = \frac{I_{corrige}(q)}{f_{corr} \cdot tr \cdot e \cdot r_e^2 \cdot d\Omega} \quad \text{II.16}$$

Avec $d\Omega$, l'angle solide de détection,
 r_e le rayon de l'électron ($r_e = 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm),
 e l'épaisseur de l'échantillon et tr sa transmission.
 f_{corr} est un facteur de correction obtenu à partir de la mesure de la diffusion
d'un échantillon étalon. Ici, nous avons utilisé les résultats de M. Nicolas
[Nicolas, 2002].

- **Soustraction du « Laue »** : L'intensité ainsi obtenue est corrigée de la diffusion de la solution solide désordonnée et de la fluorescence du fer. Ce terme représente la pente de la courbe en $Iq^4 = f(q^4)$ (cf. équation II.12.).

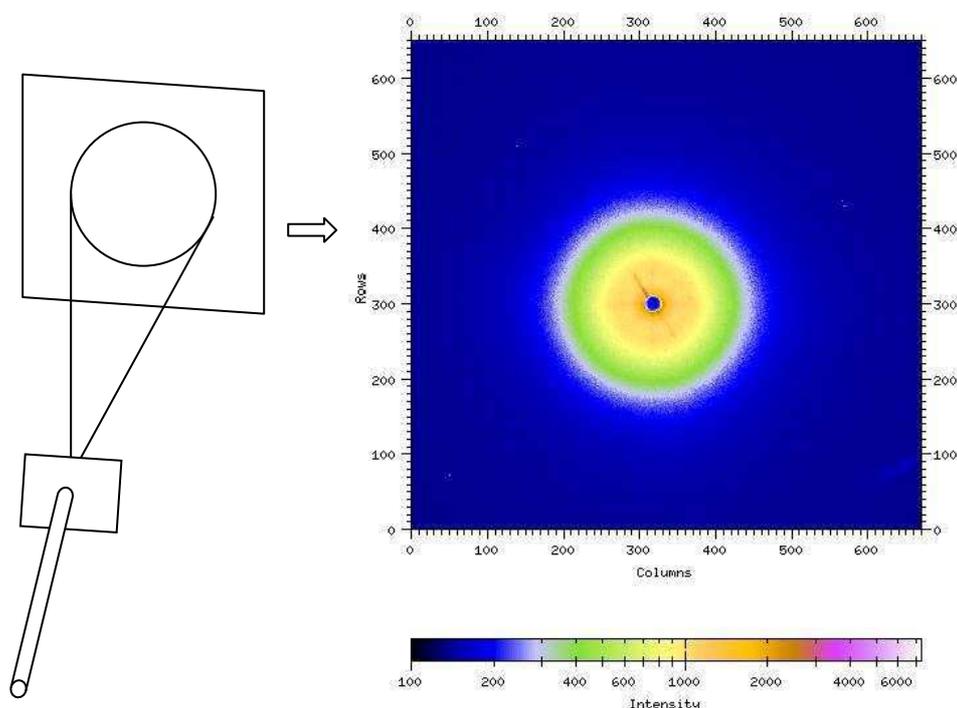


Figure II.18 : Exemple de signal recueilli sur le détecteur CCD

II.2.2.3.6 Exploitation des résultats

Le signal ainsi corrigé et calibré peut être exploité en déterminant le rayon moyen de la distribution et l'intensité intégrée Q_0 . Cette interprétation utilise deux types de représentations complémentaires dont on peut tirer différentes informations : Les représentations en $Iq^2 = f(q)$ (plot de Kratky) et en $\ln(I) = f(q^2)$ (représentation de Guinier).

α) Rayon moyen

Le rayon de Guinier peut être aisément mesuré par la pente de la partie linéaire de la représentation de Guinier, comme illustré sur la figure II.19. Cette approximation, valable en théorie pour les vecteurs de diffusion $q \ll R_g^{-1}$ est valable en pratique dans une portion bien plus importante du spectre de diffusion. Généralement, la représentation de Guinier a été appliquée à des valeurs de q comprises entre $1.5R_g^{-1}$ et $2.5R_g^{-1}$.

La procédure de détermination du rayon de Guinier s'effectue en plusieurs étapes :

- On estime une première valeur de R_g à l'aide du maximum de la courbe en $Iq^2=f(q)$.
- Une première régression linéaire de la représentation en $\ln(I)=f(q^2)$ est conduite dans la gamme $[1.5R_g^{-1} ; 2.5R_g^{-1}]$, ce qui affine l'estimation de R_g .
- Cette méthode est reconduite jusqu'à ce que la convergence soit obtenue.

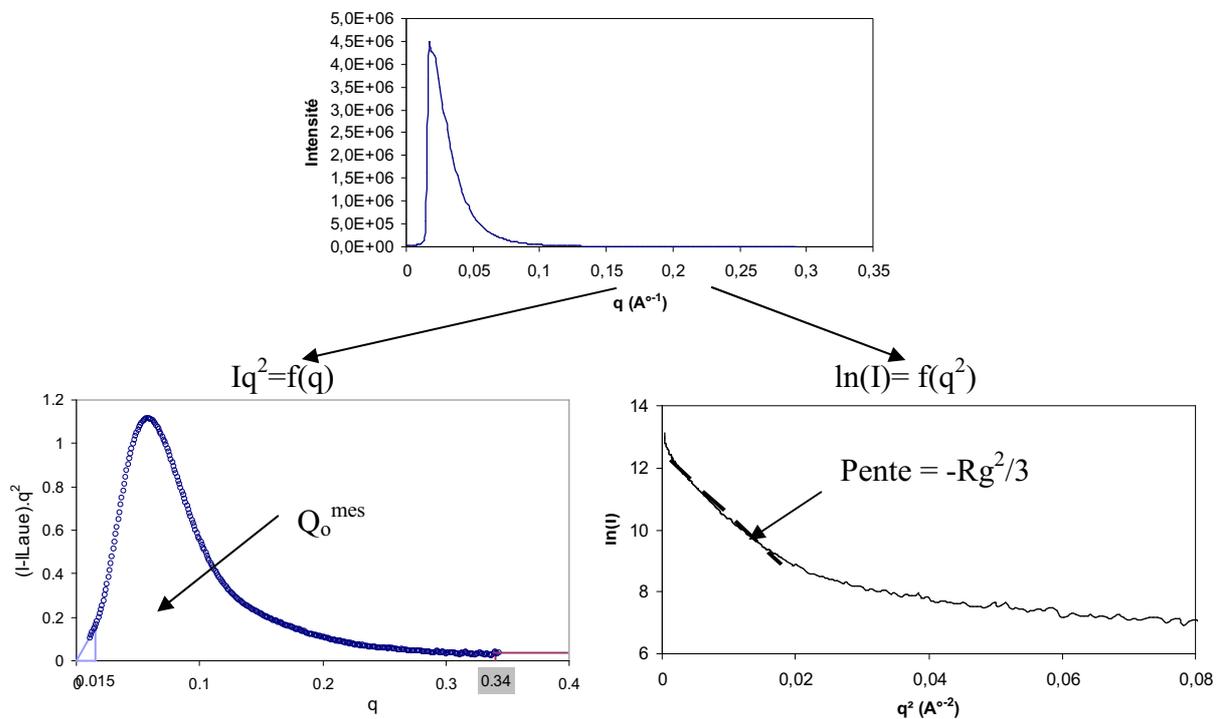


Figure II.19 : Interprétation des courbes obtenues en SAXS : détermination de l'intensité intégrée Q_0 et du rayon de Guinier R_g

Comme nous l'avons vu au § II.2.2.3.1. β), le rayon de Guinier n'est qu'une borne supérieure du rayon moyen. Afin de remonter notamment au rayon moyen, une modélisation du signal a été effectuée, que nous décrivons dans le chapitre III.

β) Intensité intégrée Q_0

L'intensité intégrée correspond à l'aire sous la courbe $Iq^2=f(q)$, de zéro à l'infini. Les expériences de diffusion centrale permettent d'accéder à une partie de cette intensité intégrée,

entre deux bornes q_0 et q_c . L'intensité intégrée mesurée doit être complétée de la manière suivante :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} Iq^2 dq = \int_0^{q_0} Iq^2 dq + \int_{q_0}^{q_c} Iq^2 dq + \int_{q_c}^{\infty} Iq^2 dq \quad \text{II.17}$$

Le premier terme couvre une gamme de q depuis zéro jusqu'au premier point considéré comme correct, q_0 . Une bonne approximation consiste à considérer cette aire comme l'aire d'un triangle de base q_0 et de hauteur $I(q_0)q_0^2$. Le deuxième terme correspond à l'intensité intégrée mesurée Q_{mes} . Le dernier terme permet de compléter l'intégrale à l'infini à l'aide du comportement de Porod en K/q^4 (équation II.17).

L'intensité intégrée totale peut donc s'écrire :

$$Q_0 = \frac{I(q_0)q_0^3}{2} + Q_{mes} + \frac{K}{q_c} \quad \text{II.18}$$

L'intensité intégrée totale est déterminée en utilisant l'aire sous la courbe en $Iq^2=f(q)$ (cf. figure II.19), complétée jusqu'à 0 et jusqu'à l'infini.

γ) Calcul du terme de contraste : passage de l'intensité intégrée à la fraction volumique

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la différence de densité électronique $\Delta\rho$ entre les précipités et la matrice (équation II.10). Celle-ci se décompose de la manière suivante :

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i f_i C_i^p - \sum_i f_i C_i^m}{V_{at}} \quad \text{II.19}$$

i représente les différentes espèces en présence ; V_{at} est le volume atomique (supposé être le même dans la matrice et le précipité, ce qui est une bonne approximation dans notre cas), f_i sont les facteurs de diffusion aux rayons X de l'élément i ; C_i^p et C_i^m sont respectivement les concentrations atomiques en élément i du précipité et de la matrice.

Dans le cas où la longueur d'onde utilisée est éloignée des seuils d'absorption des espèces présentes dans l'échantillon, les facteurs de diffusion sont égaux aux numéros atomiques. Cependant, lorsque l'on s'approche d'un seuil d'absorption, le facteur de diffusion est modifié de la manière suivante :

$$f_i = (Z_i + f'_i) + if''_i \quad \text{II.20}$$

Avec Z_i le numéro atomique, et f'_i et f''_i les facteurs correctifs de ce numéro atomique pour l'énergie considérée (facteurs consignés dans des tables [Cromer et Liberman, 1970], <http://csrri.iit.edu/cgi-bin/>).

Dans le cadre de la thèse, que ce soit sur la ligne du laboratoire, ou la ligne D2AM de l'ESRF, nous avons travaillé proches du seuil du cuivre et du seuil du zinc. La figure II.20 montre la variation des facteurs correctifs du zinc et du cuivre aux alentours de ces 2 seuils, calculée avec un élargissement du seuil à 2eV.

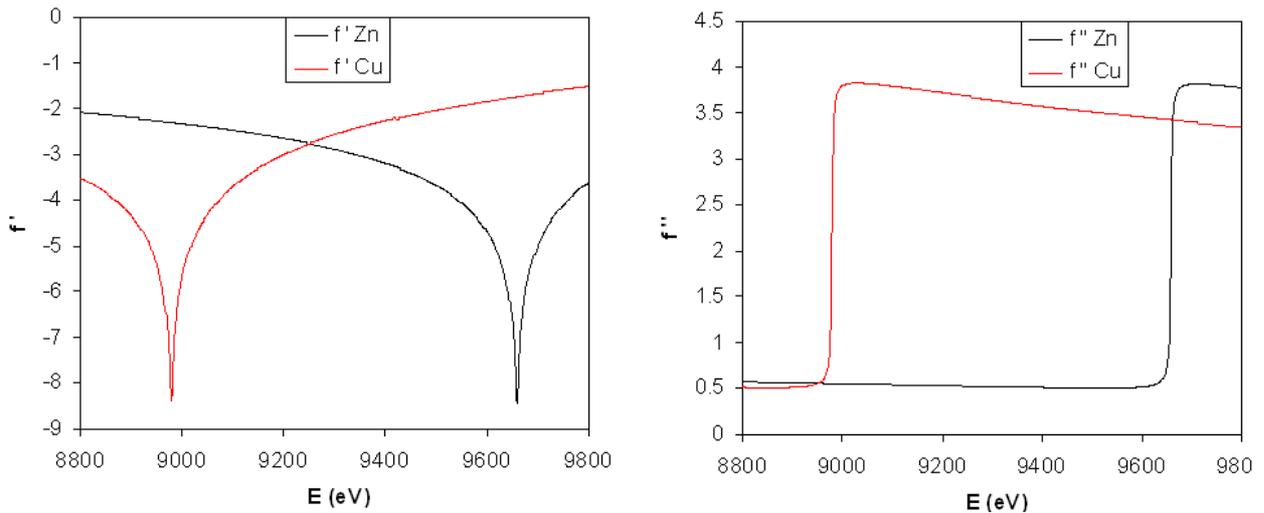


Figure II.20 : Evolution des facteurs correctifs du cuivre et du zinc en fonction de l'énergie aux alentours des seuils de ces deux éléments : à droite f'_{Cu} et f'_{Zn} ; à gauche f''_{Cu} et f''_{Zn}

Ainsi, le calcul de la fraction volumique (via l'équation II.9), nécessite des hypothèses sur les compositions, qui peuvent être partiellement levées lorsque des mesures anormales (modification du contraste) sont faites. Le détail de l'interprétation se fera dans la section résultats du chapitre III.

II.2.2.4 Sonde atomique tomographique

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Rouen, des mesures de sonde atomique tomographique ont été réalisées par W. Lefebvre afin de déterminer la composition des matrices des trois alliages à deux états métallurgiques et d'estimer celle des précipités. Le but de ces mesures était notamment de quantifier l'évolution de la composition de la matrice au cours d'un sur-revenu, et d'appréhender l'influence de la composition globale des alliages sur la composition de la matrice au pic de dureté.

On peut voir sur la figure II.21 le principe de la sonde atomique tomographique [Blavette, 1994] :

- Tout d'abord on fabrique une pointe très fine du matériau, par polissage électrolytique à partir d'un bâtonnet de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ de section : le rayon de pointe obtenu est de l'ordre de 10 à 50 nm.

- La pointe est mise dans le vide (10^{-8} Pa) sous une tension de 5 à 20 kV. On superpose à cette tension des pulses de 1 à 5 kV d'une durée de 10 ns environ (durée de montée <1 ns). La tension totale (continue + impulsionnelle) appliquée correspond au champ moyen d'évaporation. Les mesures ont généralement été réalisées avec une fraction d'impulsion effective d'environ 18%. À chaque pulse, une "couche" d'atomes est arrachée de la pointe.
- La température d'analyse est impérativement inférieure à 80K, afin d'éviter la diffusion des atomes en surface. Les sondes tomographiques permettent généralement de travailler à des températures comprises entre 15 et 80K. La majorité des expériences a été réalisée à une température basse de 40K, pour limiter l'évaporation préférentielle de certains atomes (notamment le magnésium et le zinc dans notre cas). F. De Geuser montre l'influence de la température sur l'évaporation préférentielle du magnésium dans un alliage AlMgSi [De Geuser, 2005]. Pour les températures inférieures à 40K, les échantillons subiraient alors de fréquentes ruptures.
- La nature des atomes arrachés est obtenue par spectrométrie de masse à temps de vol entre la pointe et un détecteur 2D.
- Chaque atome arrivant sur le détecteur cause une décharge d'électrons sur plusieurs anodes. La position de l'atome dans la pointe est déterminée à partir de la répartition de ces décharges dans le détecteur 2D (cf. [Bemont, 2003]).

À partir de ces mesures, on peut reconstruire le volume de l'échantillon en 3D avec un contraste chimique, et ainsi déterminer la composition, la taille et la fraction volumique d'éventuels précipités. Lors de cette reconstruction, de nombreuses erreurs peuvent biaiser les résultats, notamment la surestimation de l'aluminium à cause d'effets de grandissements locaux dus à la différence de champ d'évaporation entre la matrice et les précipités [Lefebvre, 2007].

Le protocole de détermination de la composition de la matrice (décrit en Annexe A.1) a dû être un peu modifié pour nos mesures.

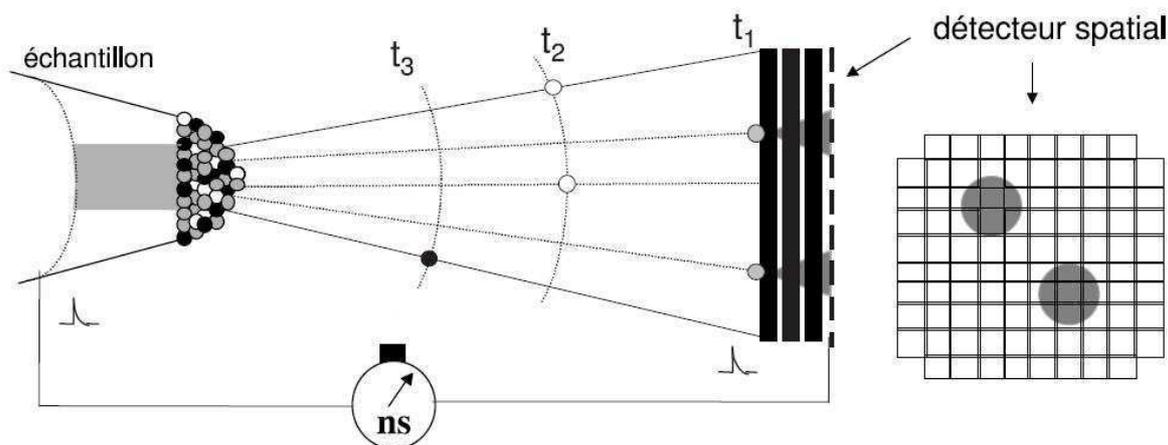


Figure II.21 : Principe de sonde tomographique

II.2.2.5 Précipitation de surface

Dans le but de réaliser des phases modèles de composition proche des précipités d'équilibre de chaque alliage, nous avons réalisé de la précipitation de surface.

II.2.2.5.1 Réalisation des phases modèles

La précipitation de surface a été réalisée sur des échantillons polis miroir (pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm). Le traitement thermique a été choisi pour limiter au maximum les sites de germination de la précipitation, afin d'obtenir de grandes phases. Les travaux de F. Godard sur l'alliage 7010, montrent que la précipitation sur les dislocations et sur les sous-joints de grains apparaît pour des températures inférieures à 350°C (figure II.22). Le traitement thermique choisit consiste en une mise en solution à 470°C pendant une heure, suivit une rampe à -10°C/h jusqu'à 350°C , suivit d'un palier de 10h à 350°C , puis d'une trempe. Ce traitement thermique a été réalisé sous balayage d'azote pour limiter l'oxydation.

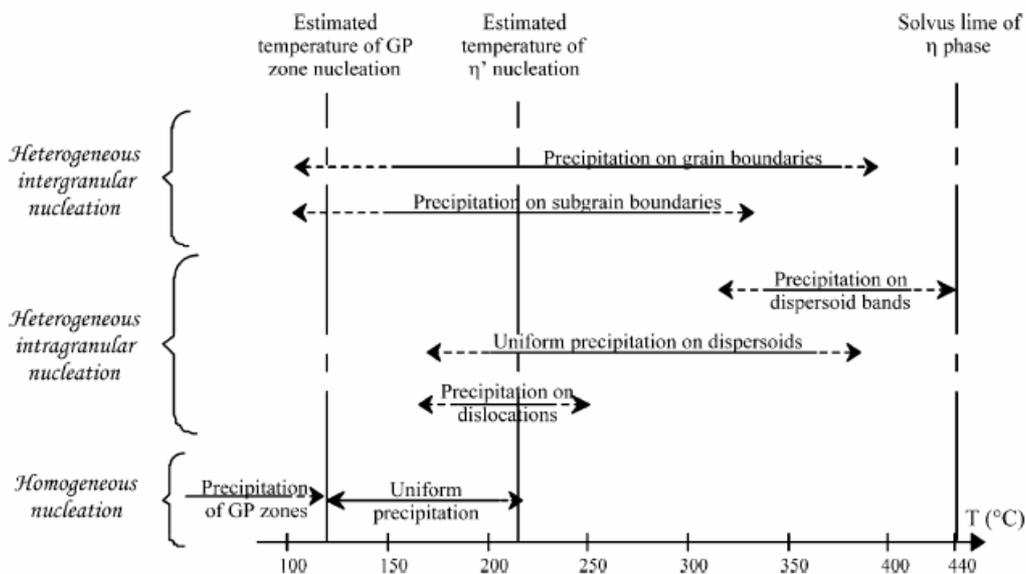


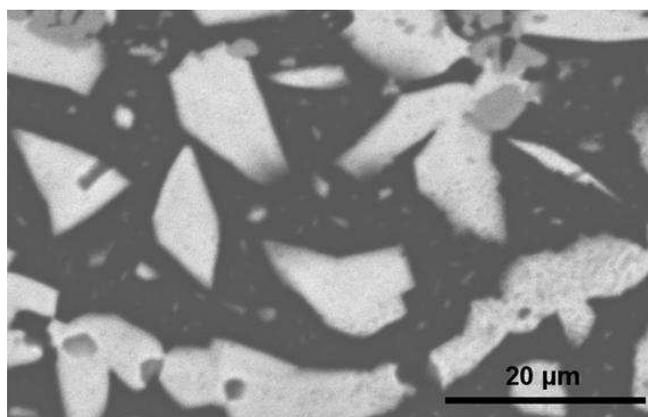
Figure II.22 : Domaines d'activation des différentes phases des alliages 7000 [Godard, 2002]

II.2.2.5.2 Taille des phases et analyse de la composition

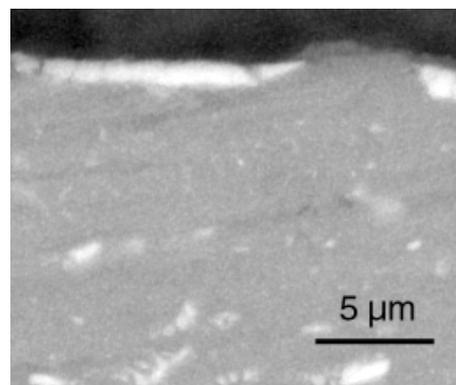
On peut observer sur la figure II.23.a) la microstructure obtenue par précipitation de surface. Comme attendu, des phases micrométriques sont obtenues, avec cependant, comme le montre la coupe transverse (figure II.23.b), une faible épaisseur d'environ $2\mu\text{m}$.

L'analyse des compositions a été réalisée par EDS (Electron Dispersive Spectrometry). Nous avons choisit une tension d'accélération de 12kV pour ces analyses. En effet, comme le montre la figure II.23.d), les compositions mesurées dépendent fortement de la tension d'accélération. Ces variations, notamment de la composition en aluminium proviennent certainement d'un volume d'analyse trop important. Pour connaître la taille de la poire d'interaction (volume d'analyse), nous avons réalisé une simulation de Monte-Carlo, qui

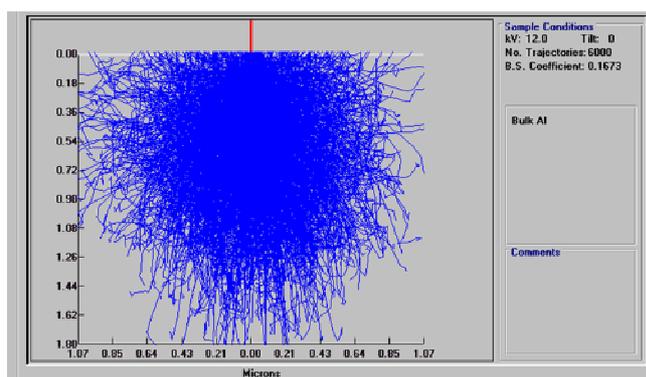
calcule les trajectoires électroniques sur une cible d'aluminium. Même si la simulation surestime le volume analysé, au vu de la composition des précipités, elle nous permet d'avoir une bonne idée du volume analysé. Le volume d'émission de rayon X pour une tension d'accélération de 12kV, illustré figure, est d'environ $2\mu\text{m}^3$.



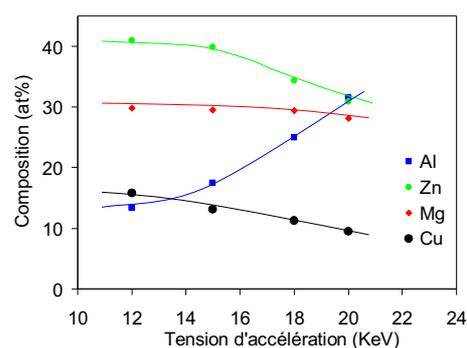
a)



b)



c)



d)

Figure II.23 : microstructure de précipitation de surface obtenue sur le 7449 a) de face, b) coupe transverse ; c) volume d'analyse pour une tension d'accélération de 12 kV calculé par simulation de Monte Carlo ; d) influence de la tension d'analyse sur les compositions mesurées

II.2.2.6 Essais de microdureté

Nous avons caractérisé les propriétés mécaniques de nos matériaux par microdureté Vickers. Cette technique, de par sa grande simplicité et rapidité, et de par la faible quantité de matériau qu'elle requiert, est bien adaptée à une approche systématique et qualitative des phénomènes métallurgiques. Les échantillons sont préalablement polis (jusqu'à une granulométrie $1\mu\text{m}$), pour éviter au maximum l'écaillage en surface. Les tests de microdureté sont effectués avec un poids de 500 g. 10 essais sont effectués à la fois, sur lesquels les deux valeurs extrêmes sont retirées pour le calcul de la moyenne. La déviation standard σ est généralement de l'ordre de 2 HV.

$$HV = 189 \times 10^3 \frac{F}{d^2} \text{ et incertitude } \Delta HV = 189 \times 10^3 \left(\frac{2.F}{d^3} \Delta d_i \right)$$

avec : F : force appliquée (valeur de la masse) en Newton.

d : diagonale de l’empreinte en microns.

Nous considérerons une relation de proportionnalité entre la dureté et la limite élastique en traction, ce qui pour les alliages 7000 est une bonne approximation [Deschamps, 1997].

II.2.3 Caractérisation électrochimique et tenue en corrosion

II.2.3.1 Test EXCO Standard [ASTM-G34, 1974]

Le test EXCO est le test accéléré en laboratoire le plus utilisé pour évaluer la sensibilité à la corrosion feuilletante. Il consiste en l’immersion des échantillons, pendant 48h à 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$), dans une solution de 4M NaCl, 0,5M KNO₃ et 0,1M HNO₃ (ASTM G34). Le pH initial, de valeur 0,4, est situé, selon le diagramme de Pourbaix (figure I.12), en zone de corrosion uniforme. Durant l’immersion, le pH augmente jusqu’à environ 3,5. Selon la norme, les échantillons sont des plaques de 5 cm de large sur 10 cm de long. L’épaisseur n’est pas fixée. Dans cette étude, elle sera telle que le quart de l’épaisseur de la tôle initiale se retrouve en surface et soit attaqué. Le rapport du volume de la solution sur la surface exposée des échantillons est de 10 mL par cm², ce qui est en accord avec l’intervalle de 10 à 30 mL/cm² autorisé par la norme. Les résultats sont déterminés par examen visuel en comparant les faciès aux standards exposés dans la norme et classés par sensibilité croissante de la catégorie P (piqûres) puis EA jusqu’à la catégorie ED.

II.2.3.2 EXCO interrompu

Afin de suivre l’évolution de la corrosion feuilletante, des essais EXCO interrompus ont été effectués. Les éprouvettes sont retirées à différents temps d’immersion, rincées à l’eau et cotées. Les durées d’immersion sont les suivantes :



II.2.3.3 Mesure simultanée du courant et du potentiel à l’abandon

II.2.3.3.1 Introduction

Cette technique a été introduite la première fois, dans l’étude de la corrosion, par Dawson et ses collaborateurs [Dawson, 1992]. Historiquement, les mesures simultanées (au potentiel d’abandon) du courant et du potentiel ont été utilisées pour calculer la fonction de transfert, baptisée "impédance de bruit électrochimique", en régime libre (par opposition aux régimes forcés sinusoïdaux imposés dans la spectrométrie d’impédance électrochimique).

Cette méthode peut s'utiliser sous différentes configurations. La première dite de potentiel libre [Mayet, 1995] consiste à mesurer simultanément les fluctuations de potentiel entre un échantillon et une électrode de référence et celles du courant entre deux échantillons identiques en court-circuit. La seconde [Mansfeld, 1993] consiste à mesurer le potentiel libre de corrosion par rapport à une électrode de référence et le courant nécessaire pour maintenir une différence de potentiel nulle (à l'aide d'un potentiostat) entre deux échantillons identiques.

Au cours de ce travail de thèse, nous utilisons la configuration en potentiel libre qui nous semble la plus proche des conditions réelles de corrosion localisée.

II.2.3.3.2 Description du dispositif de mesure

Le principe de la méthode ZRA (*Zero Resistance Ammeter*) consiste à mesurer simultanément les évolutions temporelles du potentiel d'abandon de deux échantillons de même nature par rapport à une électrode de référence et du courant de déséquilibre entre ces deux échantillons (figure II.24). L'un sera qualifié électrode de travail (équipé d'une caverne artificielle) et l'autre appelé contre-électrode.

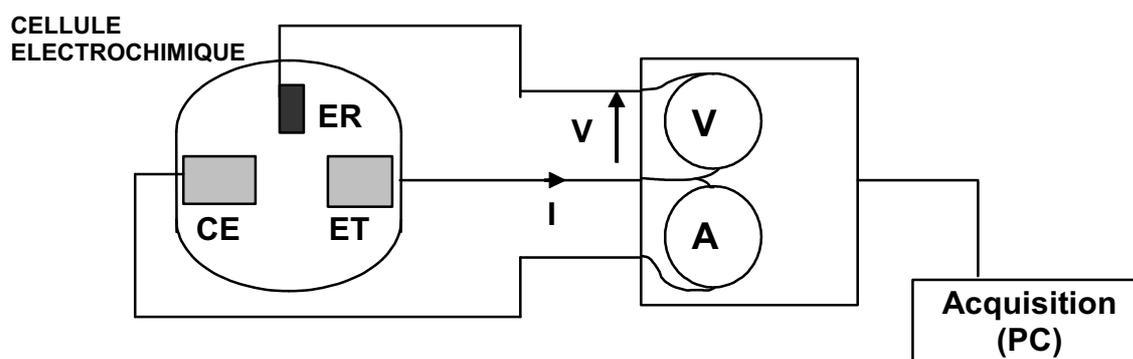


Figure II.24 : Schéma de la méthode expérimentale de mesure du courant et de potentiel en circuit ouvert.

Les deux échantillons sont reliés par un ampèremètre d'impédance 1Ω pour le calibre choisi. Cette valeur est très faible devant celle de l'interface alliage/solution.

L'impédance d'entrée du dispositif de mesure du potentiel est de l'ordre de $10^{13}\Omega$, ce qui limite le courant débité à des valeurs inférieures au pA (sous 3 V). La mesure de bruit en tension est par conséquent très peu perturbatrice. La dérive de l'offset est inférieure à $100\mu\text{V}$ et la précision des mesures supérieure à $\pm 0,1\%$. Les instruments de mesure ont été réalisés par Alpes Instruments (Meylan, 38) et sont pilotés avec l'environnement d'acquisition et de traitement du signal Mustig de Grésilog.

Le dispositif de mesure est équipé de composants électroniques à faible niveau de bruit et les signaux sont filtrés par un filtre anti-repliement avant l'échantillonnage. La fréquence de coupure de ce filtre est égale à $(f_e / 2,35)$, où f_e est la fréquence d'échantillonnage. Pour l'ensemble des tests réalisés, cette fréquence d'échantillonnage a été fixée à 18,75 Hz et l'amplitude du bruit à hautes fréquences est alors inférieure ou égale à 1 nA. La fréquence de coupure correspondante est donc égale à 8 Hz, fréquence jugée suffisante pour l'étude des transitoires. La cellule électrochimique est de plus installée dans une cage de Faraday pour

réduire les bruits parasites provenant de l'extérieur, et de réduire ainsi l'amplitude du bruit en tension à environ $1\mu\text{V}$, mais ne change quasiment rien en intensité. De plus amples détails sont disponibles dans les thèses de G. Berthomé et T.M. Souier [Berthomé, 2002; Souier, 2007].

L'électrolyte et le dispositif de caverne seront décrits dans le chapitre IV.

II.2.3.4 Caractérisations électrochimiques

De nombreuses mesures électrochimiques ont été réalisées, visant à obtenir une caractérisation classique des matériaux (potentiel de piqûre, potentiel d'abandon), ainsi que de leur comportement en corrosion (essais potentiostatiques, galvanostatiques (cf. IV)). Pour tous ces essais, la préparation des échantillons est identique : ce sont des disques de 15 mm de diamètre (ou 30 mm pour certains essais) et d'au moins 1 mm d'épaisseur qui sont polis à la pâte diamantée $3\mu\text{m}$, nettoyés aux ultra-sons dans l'éthanol, puis rincés à l'eau déionisée. Ils sont laissés au repos à température ambiante dans l'atmosphère du laboratoire pendant 24 heures avant de commencer les expériences afin de laisser croître le film passif.

II.2.3.4.1 Mesure des potentiels d'abandon

Les mesures de potentiels d'abandon ont été réalisées selon la norme standard ASTM G69 dans une solution contenant 1M de NaCl et de l'eau oxygénée à 30%. L'addition d'eau oxygénée, en tant qu'oxydant permet d'obtenir des mesures stables et reproductibles en une heure [Reboul, 1979; Nisancioglu, 1978].

II.2.3.4.2 Mesure des potentiels de piqûre

Des courbes de polarisation anodique ($i = f(E)$) ont été obtenues pour chaque échantillon en polarisant un spécimen à partir de son potentiel d'abandon jusqu'à un potentiel plus noble que son potentiel de piqûre. Quand le courant devenait supérieur à I_{max} (de 2.5 à 10 mA), le balayage retour a été enclenché. Les courbes ont été enregistrées pour une vitesse de balayage de 20mV/min. L'électrolyte utilisé est une solution contenant 1M de NaCl préalablement désaérée (bullage d'azote) pendant au moins deux heures. L'échantillon est laissé au contact de la solution pendant trente minutes au potentiel d'abandon pour démarrer l'expérience avec un potentiel stable. La contre-électrode est en platine et l'électrode de référence utilisée est l'électrode standard au calomel.

II.2.3.5 Procédures de préparation aux observations post-corrosion

Après les essais électrochimiques, visant à mesurer la susceptibilité à la corrosion feuilletante (test EXCO, essais galvanostatiques et à potentiel libre (décrits chapitre IV)), la même procédure a été suivie :

Une fois les échantillons retirés de la solution, ils sont cotés visuellement (selon la norme du test EXCO), puis rincés à l'eau déionisée, avant d'être séchés à l'air libre. Le rinçage à l'eau

déionisée permet par dilution, de limiter la précipitation de produits de corrosion lors du séchage, pouvant modifier la morphologie de corrosion.

Pour effectuer des observations en coupe, les échantillons, une fois séchés, sont enrobés dans une résine pour éviter la décohésion des feuillets lors du polissage.

Les observations fines des faciès en fond d'attaque, sont réalisées par MEB FEG. Le polissage final s'effectue à la pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm , et non à la silice colloïdale, qui pourrait par une action mécano-chimique modifier la morphologie. Les observations se faisant sous un vide secondaire, il est nécessaire de désenrober les échantillons et d'enlever les feuillets et produits de corrosion de la surface.

Lorsque les observations sont réalisées plusieurs jours après les essais électrochimiques, les échantillons, une fois préparés, sont stockés sous vide primaire.

L'ensemble des mesures électrochimiques de susceptibilité à la corrosion sera décrit en détail dans la partie résultats (chapitre IV). En effet, la mise au point des ces essais a fait partie intégrante de ce travail de thèse.

Chapitre III. Étude métallurgique.....	83
III.1 Structure granulaire et particules intermétalliques.....	83
III.1.1 Structure granulaire	83
III.1.2 Particules intermétalliques	84
III.2 Microstructure de précipitation intragranulaire	85
III.2.1 Séquence de précipitation.....	85
III.2.1.1 Etude par DSC	85
III.2.1.2 Identification de la séquence de précipitation : observations en MET	86
III.2.1.3 Comparaison des trois alliages.....	88
III.2.2 Microstructure de précipitation : influence de la composition nominale.....	89
III.2.2.1 Etude de la précipitation par SAXS	89
III.2.2.2 Caractérisation de la précipitation aux états Pic et Sur par MET	95
III.2.2.3 Caractérisation de la précipitation aux états Pic et Sur par DSC	96
III.2.3 Composition des précipités et des matrices aux états Pic et Sur.....	98
III.2.3.1 Caractérisation par sonde atomique tomographique.....	99
III.2.3.2 Caractérisation par ASAXS	104
III.2.3.3 Confrontation des méthodes	110
III.2.4 Etats industriels T651 et T7651	110
III.2.5 Influence de la trempe sur la précipitation intragranulaire	115
III.2.5.1 Caractérisation par DSC	115
III.2.5.2 Conclusion	115
III.2.6 Evolution de la microstructure au cours du traitement thermique RRA	116
III.2.6.1 Evolution générale de la précipitation	116
III.2.6.2 Influence de la température de réversion	117
III.2.6.3 Observations en Microscopie électronique à transmission	120
III.2.6.4 Mesures d'ASAXS.....	121
III.3 Microstructure de précipitation intergranulaire	122
III.3.1 Caractérisation de la microstructure de précipitation.....	122
III.3.1.1 Comparaison des trois alliages et influence du sur-revenu.....	122
III.3.1.2 Précipitation intergranulaire des états industriels T651 et T7651	124
III.3.1.3 Influence de la trempe au pic de dureté	124
III.3.2 Composition de la précipitation intergranulaire et des PFZ.....	126
III.3.2.1 Composition des PFZ.....	126
III.3.2.2 Phases modèles par précipitation de surface.....	126
III.3.3 Bilan sur la microstructure intergranulaire.....	128
III.4 Discussion	128
III.4.1.1 Evolution de la composition en cuivre.....	128
III.4.1.2 Différences de propriétés mécaniques des trois alliages.....	129
III.4.1.3 Evolution de la composition des précipités au sein d'une même population.....	130
III.5 Bilan sur la caractérisation métallurgique.....	132

Chapitre III. Étude métallurgique

Dans cette partie, nous avons cherché à caractériser la précipitation structurale de ces trois alliages. Tout d'abord, nous étudierons la précipitation intragranulaire, en déterminant notamment la séquence de précipitation de ces alliages. Nous caractériserons ensuite la précipitation des différents états métallurgiques étudiés, introduits dans le chapitre précédent. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la précipitation intergranulaire.

III.1 Structure granulaire et particules intermétalliques

III.1.1 Structure granulaire

La structure granulaire de chacun des alliages a été caractérisée en microscopie optique. Les trois alliages de notre étude présentent des grains allongés dans la direction de laminage. Leur structure est mixte, composée majoritairement de grains restaurés et de quelques grains recristallisés (cf. figure III.1). La fraction recristallisée est constante dans l'épaisseur, à l'exception des bords et du centre des tôles, où elle est à chaque fois plus élevée. La figure III.1, en bas à gauche, montre, dans le cas du 7449, l'importance du niveau de recristallisation aux bords de tôles. Cette hétérogénéité de structure granulaire peut avoir deux origines : la macroségrégation qui mène à un appauvrissement en soluté, et notamment en anti-recristallisant au centre de la tôle (cf. chapitre I) ; ou la différence de chemin de déformation selon l'épaisseur lors du laminage. Nous nous limiterons donc ici à la caractérisation de la zone de prélèvement présentée au chapitre II, à plus ou moins 2 mm du quart de tôle. Comme le montre la figure III.1, les trois alliages présentent une structure fibrée, mais avec pour le 7150 et le 7449 des zones recristallisées non négligeables (~10%).

Pour le PA, la dimension des sous-grains est inférieure à 5 μm , alors qu'en moyenne, celle-ci est plus importante pour les deux autres matériaux. Plusieurs paramètres sont susceptibles d'être à l'origine de la différence de fraction recristallisée entre les trois alliages.

Il y a d'abord les conditions opératoires du laminage à chaud. En effet, la température de laminage et le taux de déformation influent particulièrement sur l'énergie stockée, et donc sur la recristallisation.

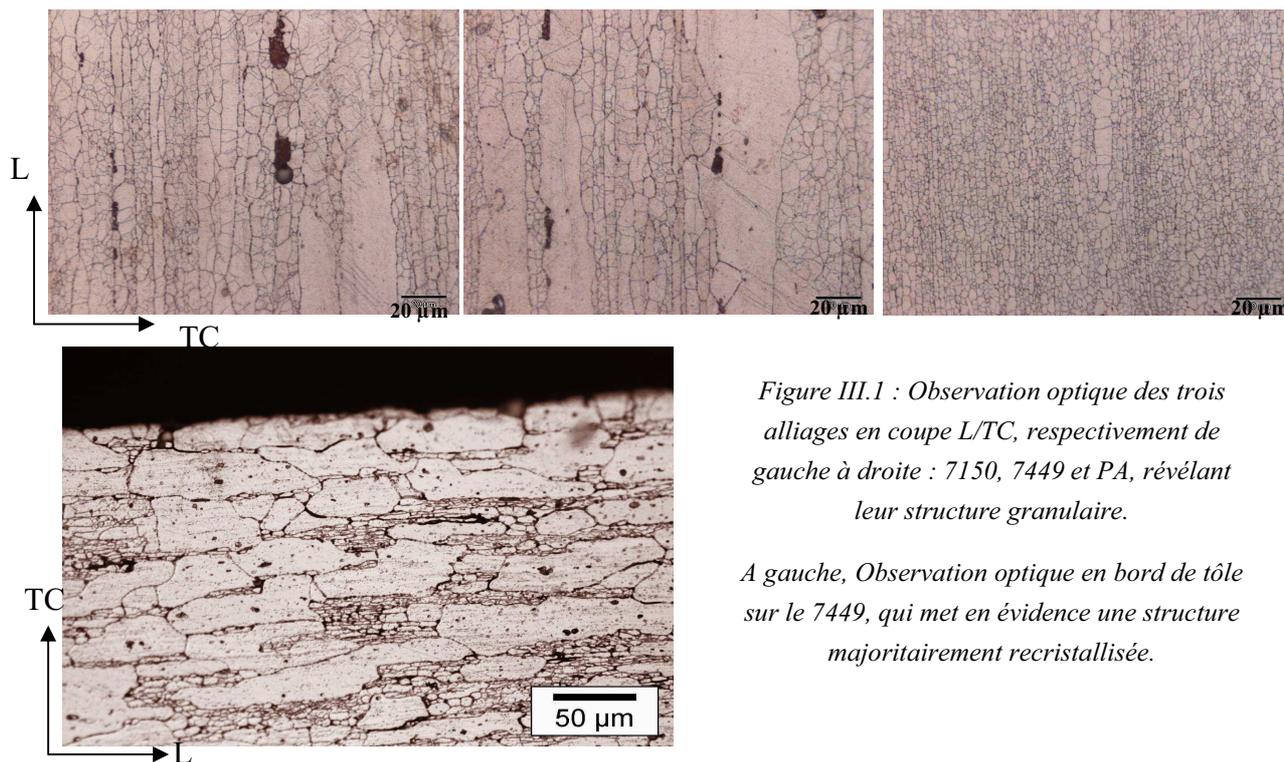


Figure III.1 : Observation optique des trois alliages en coupe L/TC, respectivement de gauche à droite : 7150, 7449 et PA, révélant leur structure granulaire.

A gauche, Observation optique en bord de tôle sur le 7449, qui met en évidence une structure majoritairement recristallisée.

Il y a aussi le rôle joué par les anti-recristallisants, tels que les dispersoïdes Al_3Zr et $Al_3(Zr, Sc)$. Ces particules ralentissent les processus de restauration et de recristallisation en exerçant une force d'ancrage sur les joints de grains (effet Zener). Le 7150 et le 7449 ont respectivement 0.09% wt et 0.106% wt de Zr contre 0.1% wt de Zr et 0.097% wt de Sc pour le PA. De plus, nous avons vu dans la bibliographie du chapitre I, que les dispersoïdes $Al_3(Zr, Sc)$ sont particulièrement efficaces dans leur effet anti-recristallisant, ce qui pourrait expliquer la faible fraction recristallisée du PA. Ceci est notamment lié au fait que la ségrégation du scandium et inverse à celle du Zr, supprimant les zones sans antirecristallisant.

Enfin, un dernier paramètre joue sur la structure granulaire. Il s'agit des intermétalliques. En effet, ces particules servent de germes pour la recristallisation selon un mécanisme de type PSN, comme nous l'avons vu au chapitre I. Toutefois, l'efficacité de ces particules en tant que germe est à la fois fonction de leur fraction volumique et de leur taille. Les alliages étudiés présentent notamment des intermétalliques grossiers à base de fer et de silicium, dont la solubilité est très faible dans l'aluminium. Le taux de fer et de silicium est moins élevé dans le PA, que dans les deux autres alliages, pouvant accentuer cette différence de structure granulaire.

III.1.2 Particules intermétalliques

Des observations MEB en électrons rétrodiffusés en contraste chimique, font apparaître deux familles d'intermétalliques présentes dans les trois alliages (figure III.2). Des analyses EDX montrent que les parties blanches de la figure, correspondent à la phase Al_7Cu_2Fe , et que les zones en gris foncé sont reliées à la phase Mg_2Si . De façon générale, les phases sont alignées suivant la direction de laminage et se présentent sous forme d'amas très élancés ou de petits précipités de forme globulaire. Les fractions surfaciques de ces trois types de particules sont

reportées dans le tableau III.1 pour les trois alliages étudiés. Elles ont été estimées par analyse d'image sur le logiciel *Image Tool*.

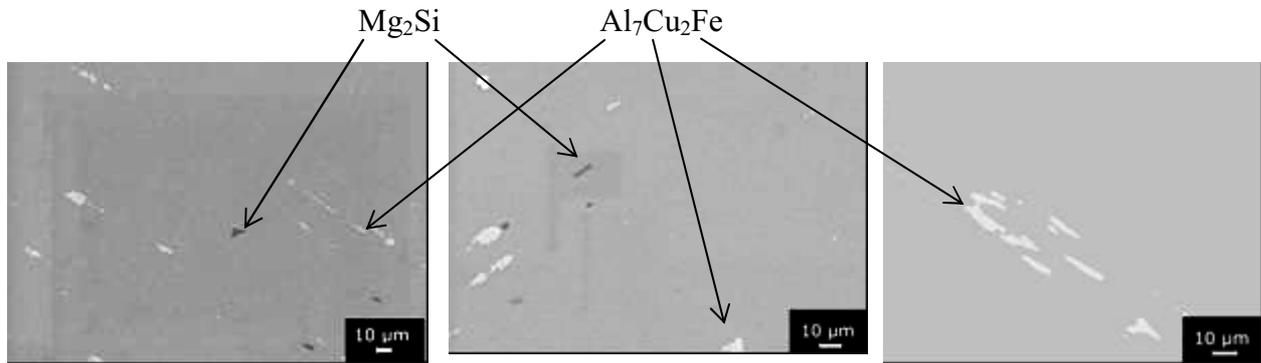


Figure III.2 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés des trois alliages, respectivement de gauche à droite : 7150, 7449 et PA.

	7150	7449	PA
$f_{\text{surf}}^{\text{Mg}_2\text{Si}}$ (en %)	0.10 (± 0.07)	0.14 (± 0.11)	0.18 (± 0.10)
$f_{\text{surf}}^{\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}}$ (en %)	0.43 (± 0.16)	0.39 (± 0.19)	0.26 (± 0.11)
$f_{\text{surf}}^{\text{totale}}$ (en %)	0.53	0.53	0.44

Tableau III.1 : Fractions surfaciques de particules intermétalliques dans les alliages étudiés

Comme le laissait présager la composition nominale en fer des trois nuances, le PA contient moins de particules $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ que les deux autres alliages. Néanmoins, il semble contenir plus de Mg_2Si mais l'incertitude sur cette donnée est du même ordre que la différence entre les alliages, ce qui ne permet pas de conclure. Les fractions surfaciques totales des trois alliages sont similaires, même si celle du PA est inférieure par rapport aux deux autres alliages.

III.2 Microstructure de précipitation intragranulaire

Dans cette partie, nous avons cherché à caractériser la précipitation structurale de ces trois alliages. Dans un premier temps, nous déterminerons leur séquence de précipitation. Nous caractériserons ensuite la microstructure de précipitation des différents états métallurgiques étudiés. Dans la perspective d'identifier la composition des précipités nanométriques, ainsi que celle des matrices, nous avons utilisé plusieurs techniques complémentaires : MET, DSC, (A)SAXS, et sonde atomique tomographique.

III.2.1 Séquence de précipitation

III.2.1.1 Etude par DSC

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre I, la séquence de précipitation des alliages étudiés est la suivante :

solution solide sursaturée \rightarrow zones GP \rightarrow η' (précipités métastables) \rightarrow transformation de η' en η (stables)

La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour caractériser la séquence de précipitation de ces alliages lors des traitements de revenu. Ainsi, les thermogrammes ont été

effectués sur des états T3 (maturés 5 jours à l’ambiante), correspondant à l’état de départ des traitements de revenu de ces alliages. Pour se rapprocher des conditions de traitement de revenu, nous avons choisi une rampe de montée relativement lente de 10°C par minute. La figure III.3 montre le thermogramme obtenu pour le 7150. Celui-ci est composé de trois zones : un premier pic endothermique, suivi d’une région exothermique correspondant à la précipitation des différentes phases, elle-même suivie par une grande zone endothermique. Le premier pic endothermique correspond à la dissolution de la précipitation déjà présente dans le matériau, qui dans notre cas est une fine précipitation de zones GP s’étant formées au cours de la maturation. Cette dissolution n’est pas observée lors des traitements de revenu (comme nous le verrons au §III.2.2.1.1, pour lesquels la rampe initiale de montée en température est beaucoup plus faible (~0,5°C/min).

Après cette région endothermique, on peut distinguer une région exothermique en quatre pics. Ces différents pics révèlent les différentes étapes de la précipitation.

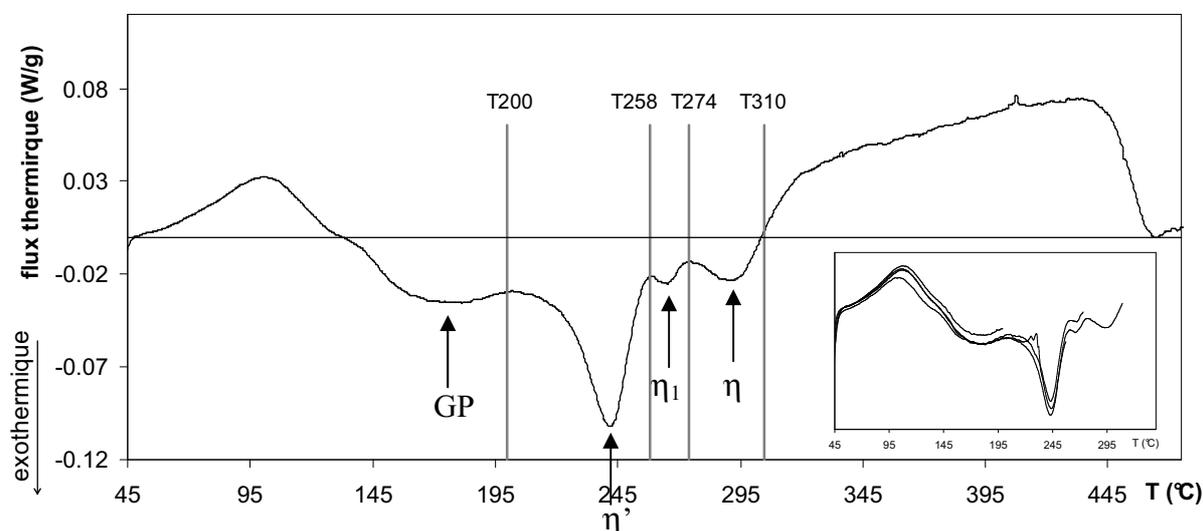


Figure III.3 : Thermogramme réalisé sur le 7150 T3, avec une rampe de 10°C/min. La séquence de précipitation présente 4 évènements, traduits par 4 pics exothermiques (cf. flèches). Des scans interrompus (en bas à droite), suivis de trempes ont été réalisés, pour déterminer la séquence

III.2.1.2 Identification de la séquence de précipitation : observations en MET

Afin d’attribuer l’origine de chaque pic à un phénomène métallurgique, et donc de mieux comprendre la séquence de précipitation des alliages, nous avons effectué des thermogrammes que nous avons interrompu aux températures schématisées par les traits verticaux sur la figure III.3, c’est-à-dire 200, 258, 274 et 310°C. Les quatre thermogrammes sont regroupés en bas à droite de la figure. Une fois la température cible atteinte, les échantillons sont ensuite trempés à environ 200°C/min, qui est la vitesse maximale de refroidissement de la DSC. On appellera ces quatre échantillons : T200, T258, T274 et T310. Des lames MET ont été extraites des échantillons, puis observées en imagerie et diffraction.

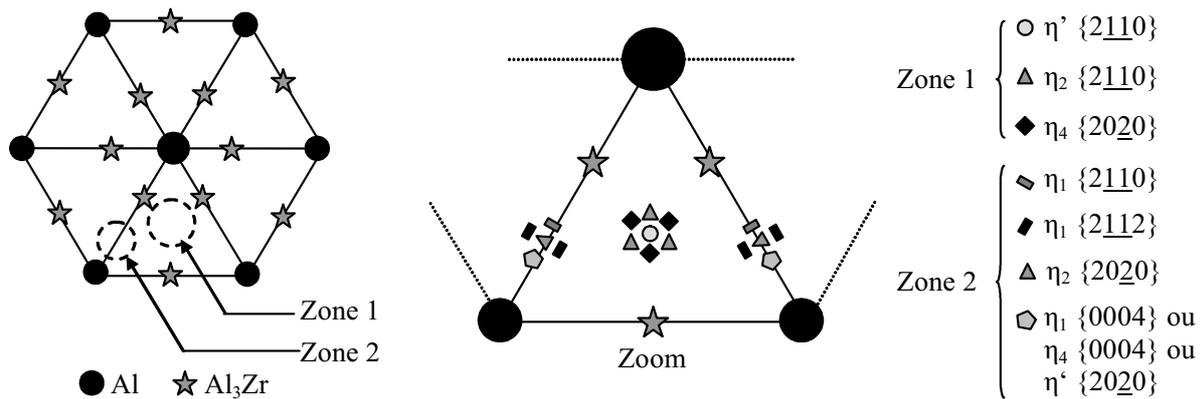


Figure III.4 : Représentation schématique des taches des diffraction provenant des précipités η et η' dans l'axe de zone $\langle 111 \rangle_{Al}$

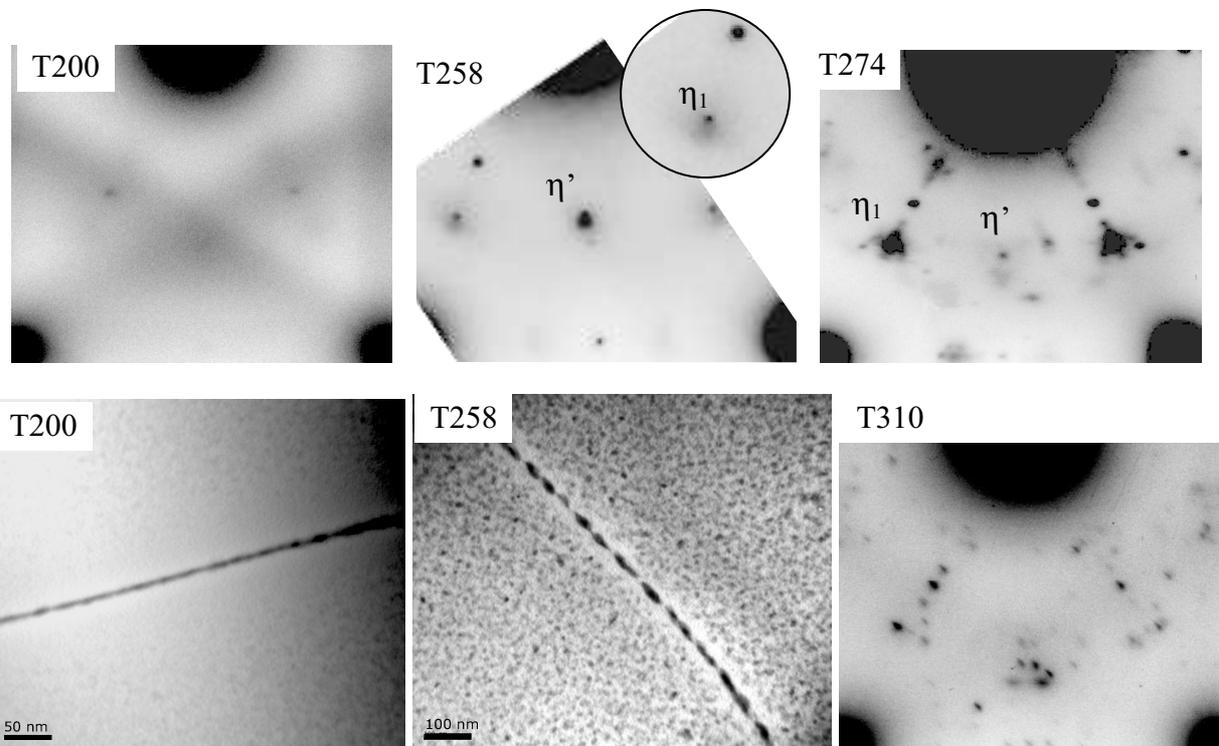


Figure III.5 : Clichés de diffraction et imageries des différents états du 7150 : T200, T258, T274 et T310, correspondant aux différents pics exothermiques visibles sur le thermogramme des états T3 (figure III.4) .

La caractérisation des phases présentes a été réalisée sur les diagrammes de diffraction d'axe de zone $\langle 111 \rangle_{Al}$. Dans cette orientation, la diffraction simultanée des différentes familles de précipités, ainsi que la double diffraction, forment un diagramme complexe. On peut voir figure III.4 une schématisation des différentes taches de diffraction provenant des précipités η' et η [Deschamps, 1997]. Les différents clichés de diffraction obtenus pour les quatre échantillons, ainsi que les observations en imagerie des états T200 et T258 sont regroupés figure III.5 .

Sur le cliché T200, aucune phase η et η' n'est observée. On peut donc attribuer le premier pic exothermique à la précipitation des zones GP.

L'analyse du clichés de diffraction de l'échantillon T258, montre principalement la présence de précipités η' , même si un léger pic de η_1 est observé dans le zoom de ce cliché. On peut donc conclure que le pic exothermique de 200°C à 258°C révèle la précipitation de η' .

La comparaison des observations en imagerie directe montre qu'entre 200°C et 258°C une précipitation aux joints de grains (η_2) s'est développée. Ainsi aucun des pics exothermiques ne provient uniquement d'une précipitation hétérogène aux joints de grains, dont la fraction volumique est trop faible pour être observée.

Les clichés MET du T274 révèlent une forte présence de η_1 et une faible présence de η' , laissant penser que le pic entre 258°C et 274°C pourrait correspondre à la transformation de η' en η_1 . Le dernier pic exothermique serait donc dû à la précipitation de η (η_2, η_4) rendant le cliché de diffraction très complexe

III.2.1.3 Comparaison des trois alliages

Afin de voir l'influence de la composition, notamment en zinc et cuivre, sur la séquence de précipitation, des thermogrammes à partir des états T3 ont été réalisés pour les trois nuances (figure III.6).

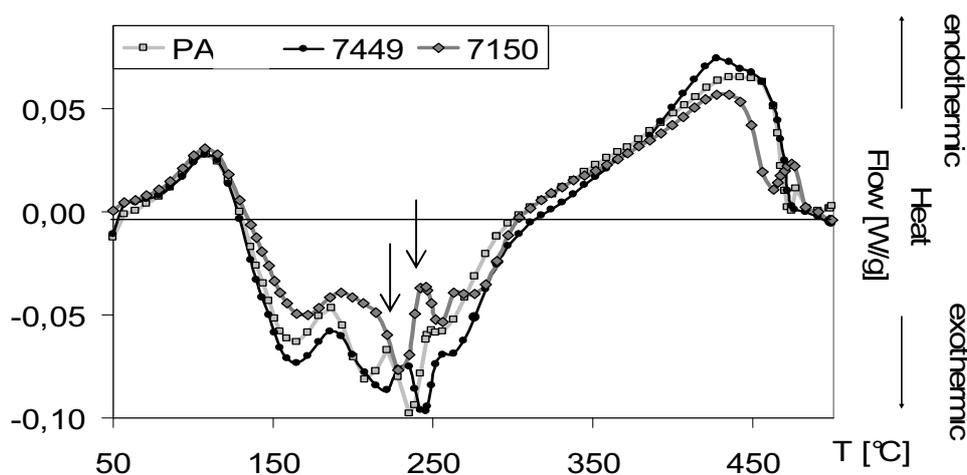


Figure III.6 : Thermogrammes obtenus pour les 3 alliages pour des états initiaux T3, avec une rampe de 10°C/min. La principale différence est la différence de température de transformation $\eta' \rightarrow \eta$, qui est plus élevée dans le cas du 7150.

Les thermogrammes obtenus pour les trois matériaux présentent la même séquence de régions endothermiques et exothermiques. La principale différence entre les trois alliages se situe au niveau des pics exothermiques, et notamment lors de la transformation des précipités η' en précipités d'équilibre η . En effet, la phase η' du 7150 est plus stable que celles des deux autres alliages et se transforme en η_1 à plus haute température. Le 7150 est l'alliage le plus chargé en cuivre. Il semble donc que le cuivre, intégré aux précipités, les stabilise, ce qui rejoint la thèse évoquée dans la littérature [Livak, 1984].

III.2.2 Microstructure de précipitation : influence de la composition nominale

Afin de comprendre l'influence de la composition nominale des alliages en cuivre et en zinc, nous avons comparé la précipitation durcissante des trois alliages. Cependant, dans un premier temps, la comparaison de la précipitation des trois matériaux n'a pas été réalisée sur les traitements thermiques industriels. En effet, pour s'affranchir des différences de température de revenus de ces traitements thermiques industriels, nous avons choisi de travailler sur le traitement thermique modèle, introduit au chapitre II.

III.2.2.1 Etude de la précipitation par SAXS

Nous avons étudié l'évolution de la précipitation au cours d'un revenu, par la diffusion centrale des rayons X, qui nous permet de remonter à des informations statistiques sur la population de précipités.

III.2.2.1.1 Evolution de la précipitation au cours d'un revenu

La figure III.7 présente pour le 7449 l'évolution de la taille des précipités (R_g), de l'intensité intégrée Q_0 et de la densité de précipités, mesurés *in situ* par SAXS durant le traitement thermique modèle.

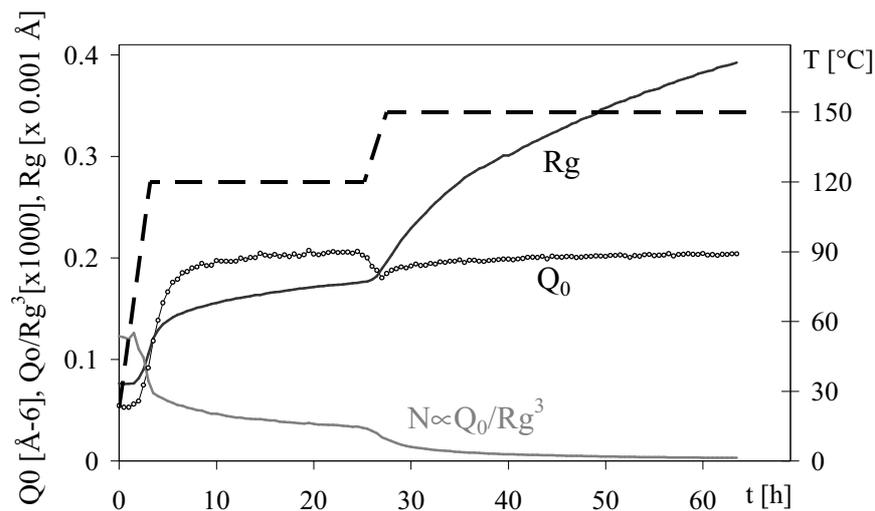


Figure III.7 : Evolution du rayon de Guinier (R_g), de l'intensité intégrée (Q_0) et de la densité de précipités (N) au cours du traitement thermique modèle pour le 7449

- Rayon de Guinier

En première approximation, nous pouvons assimiler le rayon des précipités au rayon de Guinier. L'état initial T3, présente des précipités de faible rayon (environ 6Å), correspondant aux zones GP, apparues au cours des quatre jours de maturation. Une estimation du nombre moyen d'atomes contenus dans ces zones GP sphériques, peut être calculée par le rapport entre leur volume et le volume atomique de l'aluminium. En prenant un rayon de Guinier de 6Å et le paramètre de maille de l'aluminium pur ($a = 4,04\text{Å}$), on trouve que les zones GP sont constituées de 50 à 60 atomes environ.

La taille des précipités augmente continuellement au cours du revenu, avec une vitesse de croissance variable au cours du traitement. Le rayon moyen est quasiment constant pendant les premières heures de la rampe, et augmente à partir d'une température de 75°C environ.

Au palier à 120°C, le rayon de Guinier se stabilise, augmentant alors légèrement (entre 14 et 18 Å environ). Au milieu de la deuxième rampe de température (140°C), la croissance des précipités accélère brusquement, puis ralentit progressivement au cours du maintien à 150°C. Au bout de 65 heures de revenu, le rayon de Guinier atteint environ 40 Å.

- Fraction volumique précipitée

La mesure de l'intensité intégrée nous renseigne sur la fraction volumique de précipités (cf. chapitre I). En effet, si nous considérons en première approximation que la composition des précipités est constante au cours du revenu et donc que la fraction volumique précipitée est proportionnelle à l'intensité intégrée, alors on peut observer une alternance de phases de dissolution (décroissance de Q_0) et de précipitation (augmentation de Q_0). Durant les rampes, l'augmentation de température déstabilise une partie des précipités, en raison de l'augmentation du rayon critique. Pendant cette période, le rayon moyen ne semble pas être modifié, résultant de la dissolution de certains précipités, et de la croissance d'autres. Ensuite, une brusque croissance de la fraction volumique, rapidement suivie d'une augmentation du rayon de Guinier, révèle l'établissement d'un régime de croissance.

L'arrivée au palier ralentit ensuite progressivement la croissance de la fraction volumique précipitée, celle-ci devenant quasiment constante, alors que le rayon de Guinier continue à croître : c'est un régime de coalescence.

- Densité de précipités

Une autre manière de mettre en évidence l'évolution de la précipitation consiste à regarder la densité de précipités N . Pour le système Al-Zn-Mg-Cu étudié, où l'anisotropie de précipités est faible, le rapport Q_0/Rg^3 donne, à une constante près, une bonne approximation de cette densité. Ainsi, l'évolution de cette densité au cours du traitement de revenu diminue continuellement au cours du revenu.

Au tout début du traitement, il y a une densité de précipités élevée. Celle-ci diminue fortement durant la première rampe, pour chuter d'environ 60%. Une fois le palier atteint, la densité continue de diminuer beaucoup plus lentement. Cette diminution du nombre de précipités provient de la coalescence de ces derniers au cours du palier. Les mêmes évolutions sont observées au cours de la seconde rampe et, lors du palier de température. Cependant, cette évolution de densité n'a de sens que si la composition des précipités est constante au cours du traitement thermique.

III.2.2.1.2 Comparaison des trois alliages

Les figures III.8.a et b décrivent les évolutions des rayons de Guinier et des intensités intégrées mesurés au cours du revenu. Pour les trois alliages, les évolutions de ces deux grandeurs sont similaires, comme décrites précédemment pour le 7449.

Durant le palier à 120°C, les trois matériaux ont des rayons de Guinier très proches, même si celui du 7150 est légèrement supérieur à celui des deux autres. Durant le second palier, les cinétiques de précipitation des divers matériaux diffèrent plus nettement. Cette fois-ci, à temps de revenu donné, le rayon du 7150 est inférieur à celui du 7449, lui-même plus petit que celui du PA.

A l'état « Pic », défini au chapitre précédent, correspondant au pic de dureté des trois alliages (35h de revenu), le rayon mesuré, presque égal pour les trois alliages, est d'environ 28 Å. Ce

résultat montre clairement que l'augmentation des propriétés mécaniques avec le taux de zinc, dans les trois alliages, n'est pas reliée à un rayon critique de transition cisaillement/contournement plus faible. Ainsi, la différence de composition ne semble pas modifier l'efficacité des précipités vis-à-vis du cisaillement par les dislocations. Et en continuant ce raisonnement, il semblerait donc que les phases précipitées au pic de dureté soient de même nature pour les trois nuances.

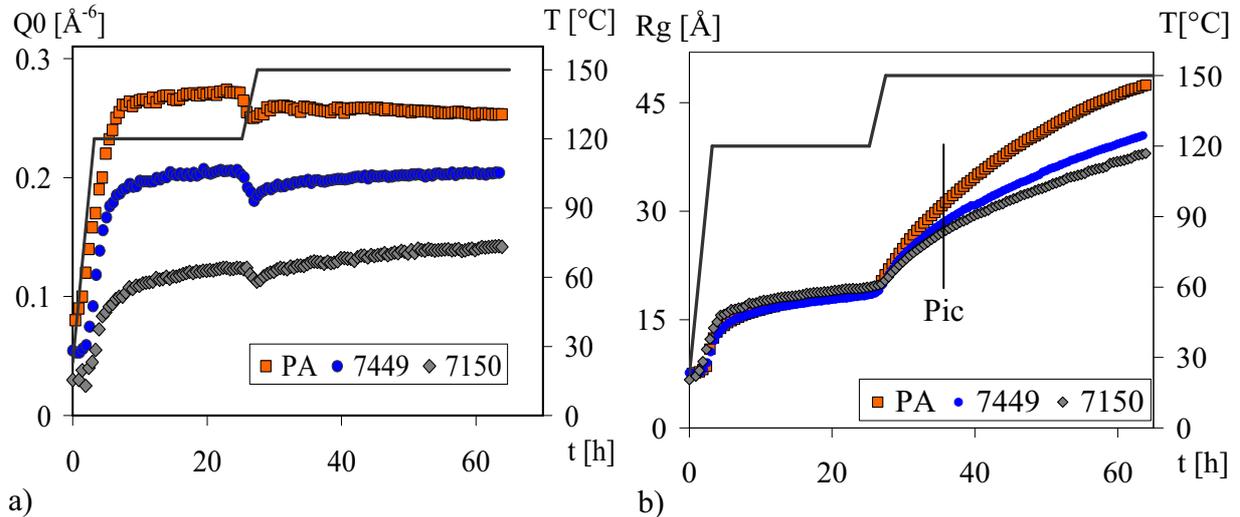


Figure III.8 : Evolutions pour les trois alliages a) des rayons de Guinier et b) des intensités intégrées mesurées par SAXS in situ au cours du traitement thermique modèle

a) Différence de fraction volumique

L'augmentation de la limite d'élasticité lorsque le taux de zinc augmente, ne trouvant pas son origine dans une différence de rayon critique de transition cisaillement/contournement, provient certainement d'une différence de fraction volumique précipitée. En effet, en approximant l'équation III.1 à une relation de proportionnalité entre la fraction volumique précipitée et l'intensité intégrée, et en considérant la composition des entités diffusantes (les précipités) identique d'un alliage à l'autre, alors la fraction volumique précipitée serait croissante du 7150 au 7449 puis au PA, soit à mesure que le taux de zinc augmente. Ainsi, avec ces considérations, la fraction volumique précipitée du PA serait deux fois plus importante que celle du 7150.

$$Q_0 = 2\pi^2 \Delta\rho^2 f_v (1 - f_v) \quad \text{III.1}$$

Cependant, la relation entre l'intensité intégrée et la fraction volumique dépend directement du contraste de densité électronique entre les précipités et la matrice. Dans le système quaternaire étudié Al-Zn-Mg-Cu, on distingue deux couples d'éléments, au sein desquels on peut considérer la densité électronique identique : Al et Mg, ayant un faible facteur de diffusion, et le couple Zn et Cu, dont le facteur de diffusion est plus important. Si l'on se réfère à la littérature, la composition des phases η est de type $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$, avec une substitution du zinc par le cuivre et l'aluminium, qui est variable selon la composition de

l'alliage [Ramgopal, 2001; Qingjiang, 2004] et au cours du revenu [Tanaka, 2002]. Ainsi, une différence de composition des précipités entre les trois alliages, peut modifier le contraste électronique $\Delta\rho$, et donc la relation entre la fraction volumique et l'intensité intégrée.

Si l'on fait l'hypothèse que les précipités du 7150, le moins chargé en zinc, incorporent plus d'aluminium que ceux du PA, alors le contraste électronique $\Delta\rho$ serait plus faible pour cet alliage que pour le PA. En conséquence, la différence de fraction volumique entre ces deux alliages serait plus faible que celle des intensités intégrées. Nous ne pouvons donc pas conclure à ce stade.

De même, nous retrouvons dans les trois cas, une intensité intégrée plus importante lors du palier à 120°C, que lors du second palier. Cette différence est certainement due à une fraction précipitée plus importante au premier palier qu'au second. En effet, d'un point de vue thermodynamique, la teneur des éléments en solution solide à l'équilibre dans la matrice est d'autant plus faible que la température est basse, et donc la fraction volumique précipitée résultante est d'autant plus élevée. Mais tout comme précédemment, la possible évolution de composition des phases diffusantes entre ces deux paliers, notamment entre les précipités η' et η , ne nous permet pas de conclure.

b) Différence de régime de coalescence

Au cours des paliers, un régime de coalescence LSW est observé pour les trois alliages. Ce régime est décrit dans le cas d'un binaire dilué par la loi LSW introduite dans le chapitre I. Kuehmann et Voorhees ont développé un modèle dans le cas de système multi composants, dans lequel le régime suit la loi suivante :

$$R_g^3(t) - R_{g0}^3 = \frac{8 \cdot \gamma \cdot v_p}{9 \cdot R \cdot T \cdot \Lambda} \cdot t = k_{KV} \cdot t \quad \text{III.2}$$

où γ est l'énergie d'interface précipité-matrice, v_p le volume molaire des précipités et Λ un coefficient dépendant des coefficients de diffusion des différents solutés, des concentrations des différents solutés à l'interface et loin de celles-ci, ainsi que des dérivées secondes des énergies libres de Gibbs [Kuehmann, 1996]. L'évolution de R_g^3 durant le palier à 150°C pour les trois matériaux est décrite figure III.9.a), et les différents facteurs k_{KV} sont regroupés dans le tableau figure III.9.b). La vitesse de coalescence augmente du 7150 au PA. Ceci peut être expliqué par une composition des précipités différente, influençant le coefficient de diffusion, l'énergie d'interface et la concentration d'équilibre en soluté.

Le deuxième tableau III.9.c), donnant les coefficients de diffusion dans l'aluminium, montre que la diffusion du cuivre est plus lente que celle du Mg et Zn. Ainsi, le PA, contenant le moins de cuivre et le plus de zinc, aura certainement une incorporation de cuivre dans les précipités plus faible que les deux autres alliages. La coalescence de ces précipités sera plus rapide, moins limitée par la diffusion du cuivre.

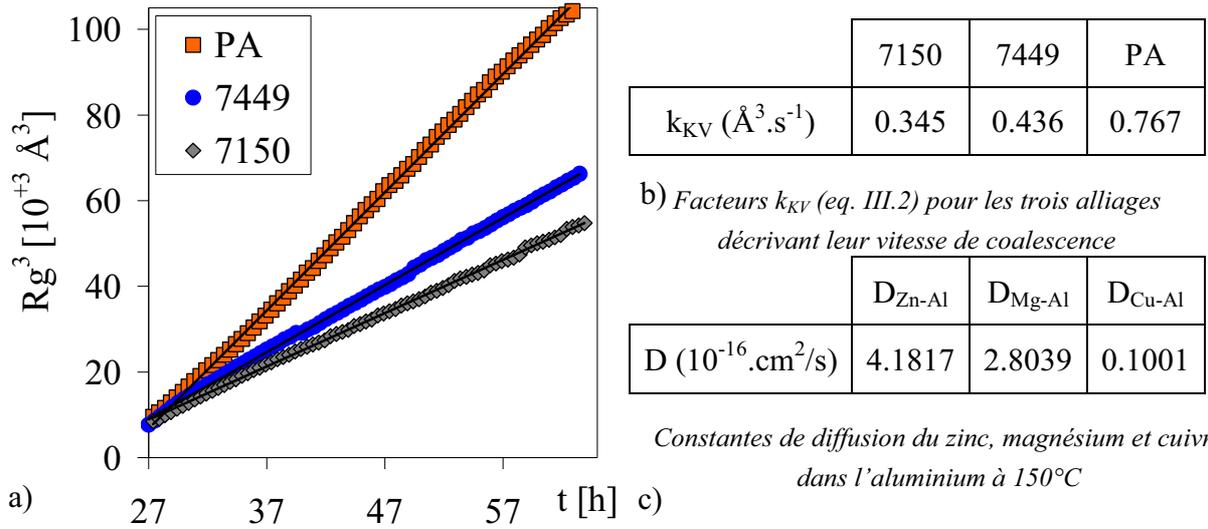


Figure III.9 : a) Evolution de Rg^3 et b) les pentes des droites durant la coalescence à 150°C, montrant une nette différence de vitesses de coalescence des 3 alliages ; c) Les constantes de diffusion des différents éléments de soluté.

III.2.2.1.3 Du rayon de Guinier à une distribution en taille de précipités

a) Modélisation du signal de diffusion

Considérons des précipités sous forme d'ellipsoïdes de révolution, dont la distribution en taille suit une loi log-normale. Ces précipités peuvent être définis par le rapport d'élongement $AR=R_a/R_b$ (figure III.10), le rayon médian R_m et l'écart type S de la distribution.

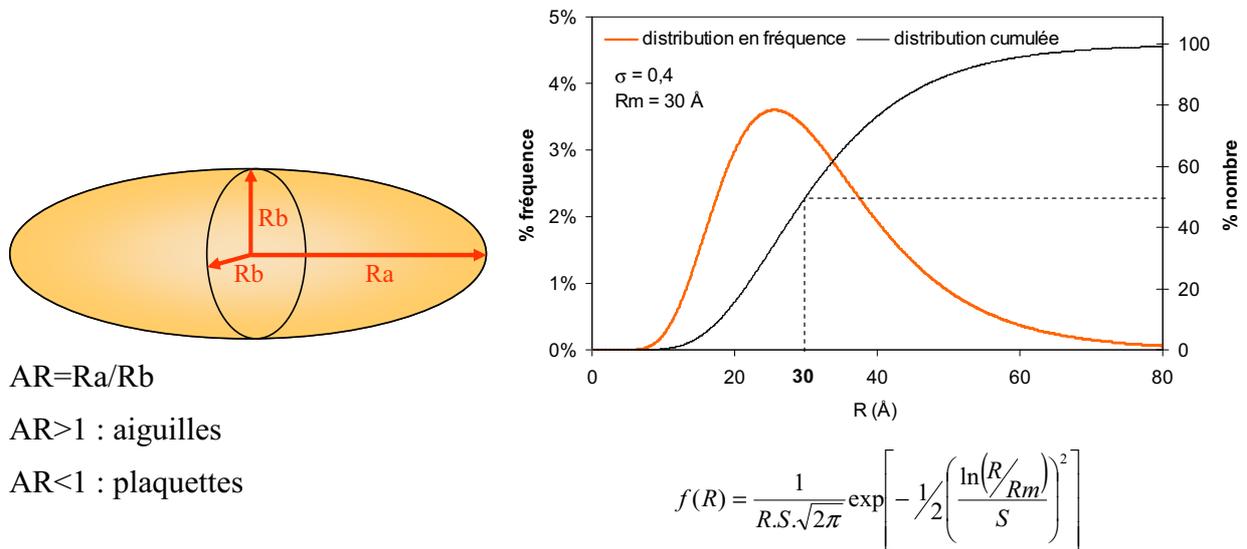


Figure III.10 : Schéma des ellipsoïdes de révolution à gauche, et description de la distribution log-normale à droite

Nous noterons que pour des écarts types de distribution assez faibles, le rayon médian est très proche du rayon de maximum de probabilité.

Comme nous le verrons par la suite, à partir des observations MET et des résultats de sonde atomique, les précipités des trois alliages sont sous forme de plaquettes, et donc nous prendrons un rapport d'élanement AR (*Aspect Ratio*) inférieur à 1.

Dans le cas d'ellipsoïdes de révolution, avec Ra le demi axe de rotation et Rb l'autre demi axe [Feigin, 1987], la diffusion à l'angle de diffusion q est décrite pas la relation:

$$I(q, R) = (\Delta\rho)^2 \int_0^1 f^2 \left[qR_b \left(1 + x^2 \left[\left(\frac{R_b}{R_a} \right)^2 - 1 \right] \right)^{1/2} \right] dx \quad \text{III.3}$$

$$\text{avec, } f(z) = 3V_{ell} \frac{\sin z - z \cos z}{z^3} \quad \text{et} \quad V_{ell} = \frac{4\pi}{3} R_b R_a^2$$

Cette intégrale suppose une orientation aléatoire des ellipsoïdes, ce qui est dans notre cas une bonne hypothèse, puisqu'on moyenne l'information de plusieurs grains.

A partir cette formule analytique de la diffusion d'une ellipsoïde (équation III.3) dans un milieu infiniment dilué, on peut obtenir l'intensité diffusée des particules de rayon R au vecteur de diffusion q : I(q,R). Ce rayon correspond à un rayon équivalent de sphère de même volume que l'ellipsoïde considérée.

$$\text{L'intensité à un vecteur q s'écrit donc : } I(q) = \int_0^{\infty} I(q, R) \cdot f(R) \cdot dR \quad \text{III.4}$$

Ensuite, à l'aide d'algorithmes d'optimisation, on ajuste les données expérimentales par l'intensité simulée, à partir des paramètres R, S, et AR.

b) Validation

La validation du modèle et la vérification de sa pertinence sur la précipitation des alliages 7000, a été réalisée sur le 7108 étudié par M. Nicolas au cours de sa thèse, pour les états métallurgiques T6, T7, T7++ [Nicolas, 2002]. La figure III.11 montre la comparaison des distributions obtenues par le fit du signal de diffusion, aux distributions en taille obtenues par M. Dumont à partir des observations MET.

Pour les trois états métallurgiques, le fit du signal de diffusion donne des résultats cohérents avec ceux des observations MET. Il permet donc d'obtenir des informations statistiques sur la distribution en taille des précipités.

c) Utilisation du modèle sur les états au pic de dureté

A l'aide du modèle, les informations statistiques sur la distribution en taille des précipités ont été obtenues pour les trois alliages à l'état Pic. Celles-ci sont regroupées dans le tableau III.2 .

Les rayons médians obtenus sont à chaque fois supérieurs au rayon de Guinier, mais semblent cohérents. En effet, le 7150 Pic présente un rayon de Guinier et un rayon médian plus faibles que ceux des deux autres alliages. Outre ces faibles différences, nous retrouvons des distributions en taille de précipités similaires pour les trois alliages au pic de dureté, avec

cependant des petites dissimilarités sur la forme des précipités. Le rapport d'élongement est plus grand du 7150 au PA, traduisant peut-être une influence de la composition sur la forme des précipités. Cette différence est néanmoins faible, et ne sera pas exploitée.

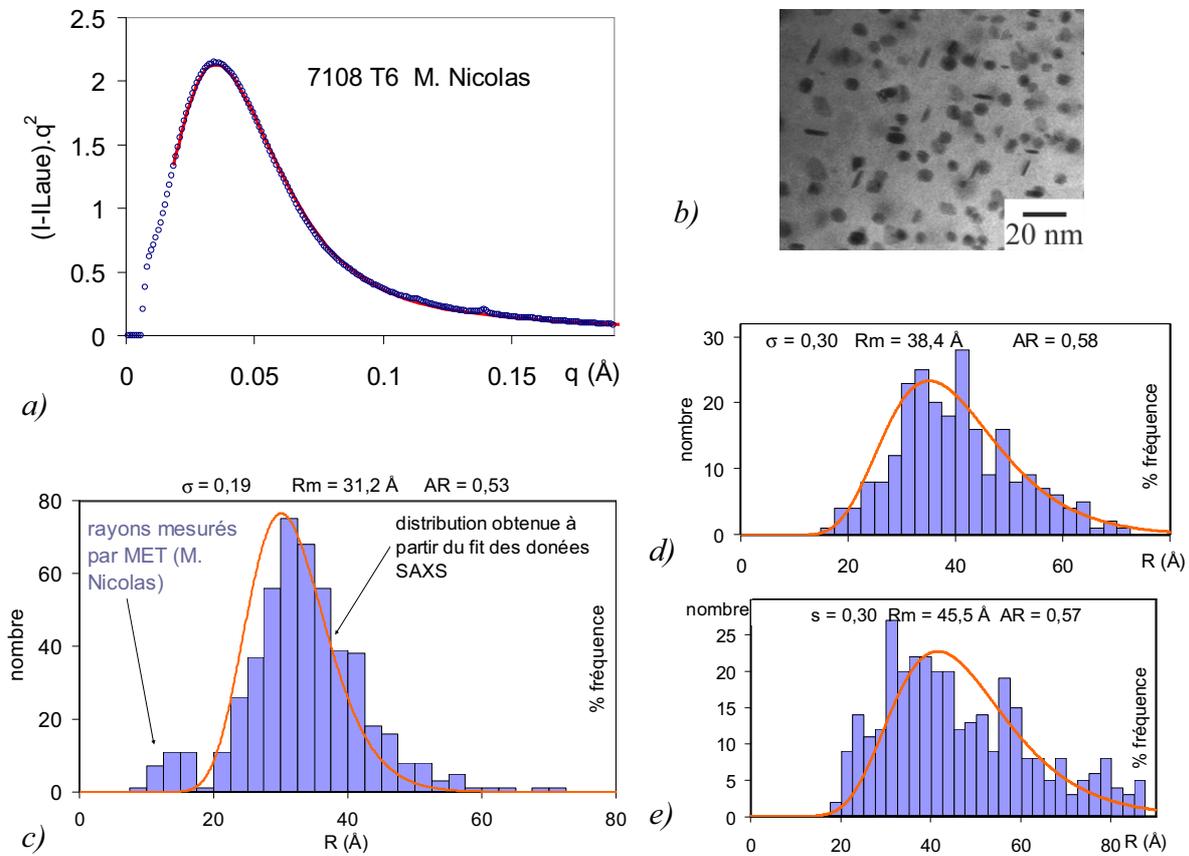


Figure III.11 : a) Données brutes de SAXS du 7108 (M. Nicolas) ; b) Observations MET de la précipitation du 7108 T6 ; c) d) e) Comparaisons entre les distributions obtenues à partir des micrographies MET, et les distributions obtenues par le fit, respectivement des états T6, T7 et T7++

	Rg (Å)	Rm (Å)	S	AR
7150 Pic	25,7	36,5	0,10	0,41
7449 Pic	28,6	39,4	0,11	0,36
PA Pic	28,6	38,8	0,14	0,33

Tableau III.2 : Rayon médian, écart type relatif, et rapport d'élongement des précipités des trois alliages à l'état Pic

III.2.2.2 Caractérisation de la précipitation aux états Pic et Sur par MET

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffusion centrale des rayons X, nous avons effectué des observations MET de la précipitation intragranulaire. La figure III.12 présente les

différentes micrographies obtenues pour les trois alliages au pic de dureté (état Pic) et le 7449 sur-revenu (Sur). Les observations montrent une précipitation au pic de dureté similaire pour les trois alliages, ce qui confirme les résultats de diffusion aux petits angles. La microstructure observée au pic de dureté, notamment pour le 7449 et le PA, montre majoritairement une précipitation très fine, avec la présence de précipités plus gros, peu nombreux.

La taille moyenne des précipités de l'état sur-revenu du 7449, observée figure III.12.d) est bien plus importante que celle de l'état revenu au pic. La taille semble cependant supérieure à celle obtenue par diffusion centrale de rayons X, qui donne un rayon de Guinier d'environ 42 Å. Cette différence provient certainement d'une épaisseur de lame trop grande. En effet, la forte densité de précipités ne permet pas de distinguer les précipités de petite taille, qui sont vraisemblablement majoritaires dans la distribution en taille.

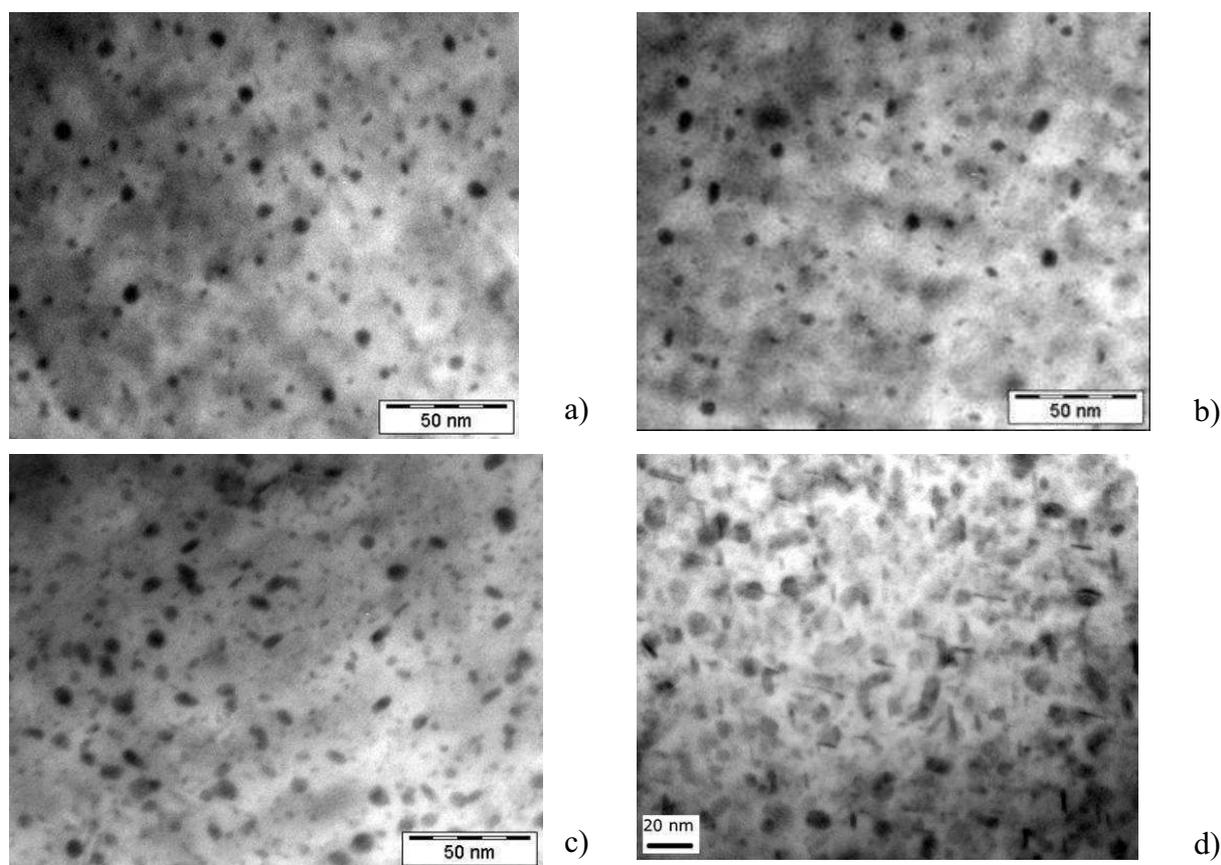


Figure III.12 : Micrographies MET respectivement des états a) 7150 Pic, b) 7449 Pic, c) PA Pic et d) 7449 Sur

III.2.2.3 Caractérisation de la précipitation aux états Pic et Sur par DSC

Pour compléter la caractérisation des états Pic et Sur, nous avons effectué des thermogrammes en DSC avec une grande vitesse de montée (350°C/min), qui permet de limiter au maximum les transformations structurales en cours de chauffage. Les thermogrammes des trois matériaux aux deux états métallurgiques Pic et Sur sont regroupés figure III.13.a et b.

Pour les deux états métallurgiques, deux pics endothermiques sont observés. Ces derniers peuvent correspondre à la dissolution de deux phases différentes ; certainement η' entre 200

et 350 °C, puis η après 350°C. La présence d'un léger pic exothermique sur les thermogrammes des états au pic de dureté laisse supposer que malgré la grande vitesse de montée en température, la formation de η a lieu. Cette hypothèse semble cohérente avec le thermogramme des états sur-revenus, pour lesquels on s'attend à avoir une formation de η moins importante.

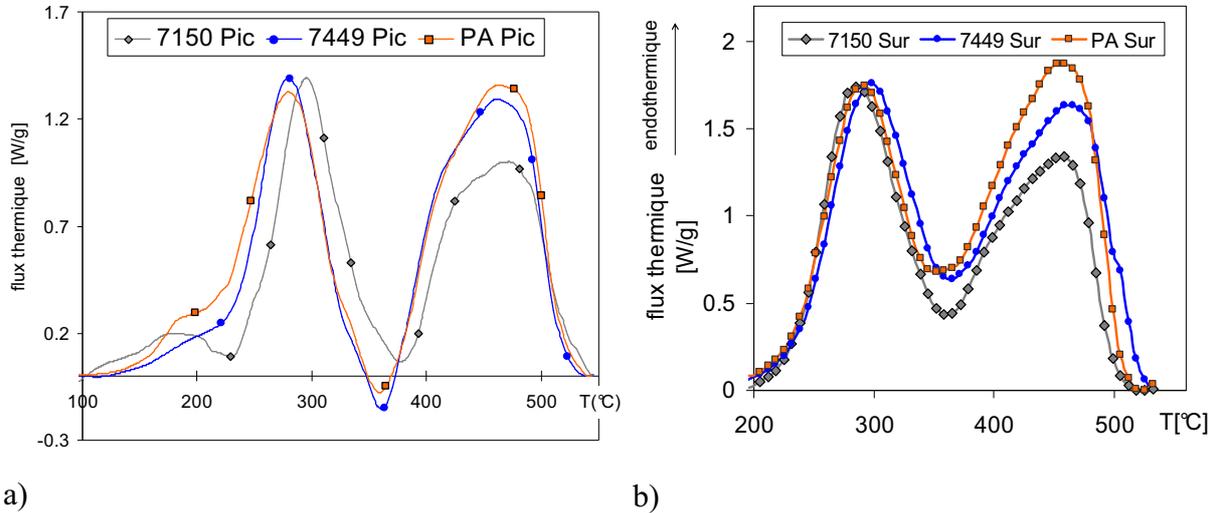


Figure III.13 : Thermogrammes obtenus pour les trois matériaux, pour une grande vitesse de montée de 350°C/min a) aux états Pic (pic de dureté : 35h de revenu) et b) aux états Sur (65h de revenu)

Tableau III.3 : Enthalpies totales de dissolution mesurées sur les thermogrammes de DSC des 3 alliages à l'état Sur

	7150	7449	PA
ΔH (J/g)	40,13	48,19	50,66

Néanmoins, selon cette analyse, l'état sur-revenu aurait une fraction volumique de η' aussi importante que l'état revenu au pic. En effet, la mesure des aires endothermiques est une mesure de l'enthalpie de dissolution, qui pour un précipité spécifique est proportionnelle à la fraction volumique de précipités dissous. Il semble donc erroné de relier chacun de ces pics à la dissolution de η' et η , puisque comme nous le verrons par la suite, l'état sur-revenu ne contient presque plus la phase η' .

M. Nicolas a proposé une explication à ce phénomène [Nicolas, 2004]. En effet, un minimum du flux thermique (dH/dT) endothermique peut être vu comme un minimum de la vitesse de dissolution des phases. Ainsi, un double pic endothermique peut être expliqué par une diminution (ou un arrêt temporaire) de la dissolution, entre deux phases de dissolution. M. Nicolas montre par un modèle de précipitation dans un alliage ternaire 7108, qu'une dissolution d'une même phase lors d'une rampe en température peut passer par un minimum, en raison de l'évolution conjointe et complexe du rayon moyen des particules et du rayon critique de dissolution, qui dépend à la fois de la température et de la teneur en solution solide. La figure III.14 montre l'évolution de la fraction volumique de précipités et de sa dérivée en fonction de la température, prédite par le modèle, pour une rampe de 10°C/min.

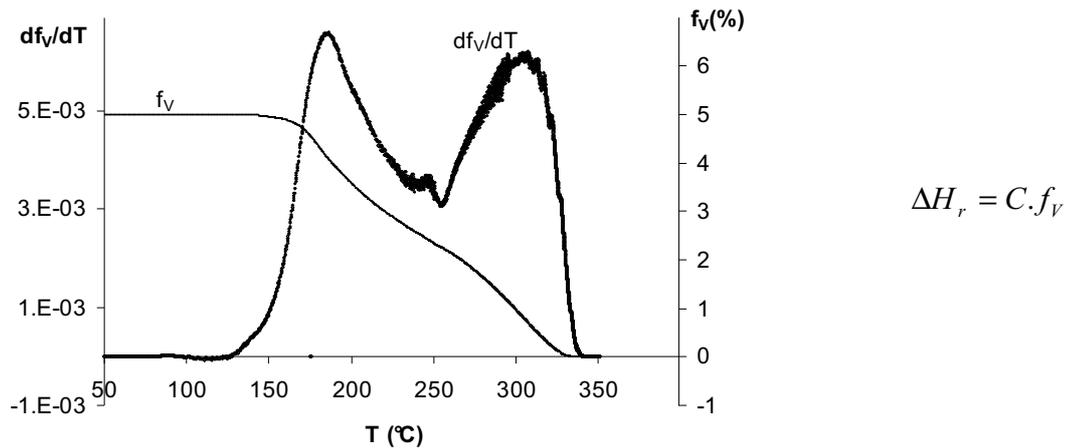


Figure III.14 : Evolution pour le 7108 de la fraction volumique de précipités η et de sa dérivée au cours d'une rampe en température de 10°C/min modélisée par M. Nicolas [Nicolas, 2002]

La comparaison des enthalpies totales de dissolution, devrait permettre de comparer les fractions volumiques précipitées (cf. tableau III.3). Nous retrouvons bien des enthalpies de dissolution qui croissent avec le taux de zinc, ce qui est cohérent avec les résultats de SAXS. Néanmoins, les différences entre alliages sont beaucoup plus faibles que celles mesurées par SAXS. Ceci ne peut être expliqué que par deux hypothèses :

- soit les fractions volumiques mesurées sont faussées par la composition différentes des phases, tout comme l'interprétation qui en est faite des résultats de SAXS
- soit l'enthalpie de dissolution volumique de la phase η dépend de sa composition, dont on sait (cf. §III.2.3.2.2) qu'elle est différente dans ces trois alliages. Les résultats de SAXS étant cohérents avec ceux de la sonde atomique (cf. § III.2.3.3), nous privilégions la seconde hypothèse.

III.2.3 Composition des précipités et des matrices aux états Pic et Sur

Nous avons vu dans le chapitre I que la détermination de la composition des précipités et des matrices, dans le domaine des précipités de taille nanométrique, est très délicate et reste une question très ouverte.

Cependant, si l'on veut comprendre l'influence de la composition en zinc et en cuivre sur le comportement en corrosion structurale, il nous faut caractériser la composition de la matrice des trois alliages, et donc indirectement celle des précipités. Au vu des différences de régime de coalescence, celle-ci semble différer selon les alliages.

De nombreuses études ont cherché à quantifier la composition des précipités des alliages 7000 au cours de revenus industriels. La principale difficulté rencontrée est notamment l'évolution de la teneur en aluminium des précipités, qui conditionne la fraction volumique précipitée. Récemment, M. Dumont et al. ont mesuré, par plusieurs techniques complémentaires, la composition des précipités aux états T6 et T7 d'un alliage ternaire Al-Zn-Mg [Dumont, 2005]. Dans notre cas, le système quaternaire complique encore l'analyse. En effet, dans la littérature, une évolution en cuivre au cours des revenus est souvent proposée, mais elle n'a

jamais été confirmée, ni quantifiée. De plus comme nous l'avons vu précédemment, les résultats de SAXS, MET et DSC suggèrent des différences de composition entre alliages, mais ne permettent en aucun cas de les quantifier.

Afin de compléter les précédents résultats et de tenter de caractériser les compositions des matrices et des précipités, nous avons utilisé deux autres méthodes : une méthode d'analyse locale (la sonde atomique tomographique) et une méthode plus globale (la diffusion anormale des rayons X aux petits angles), que nous nommerons ASAXS (Anomalous SAXS).

Nous avons choisi de caractériser la composition des échantillons sur les trois alliages au pic de dureté (Pic), ainsi que pour le 7449 à l'état sur-revenu (Sur), dont les microstructures ont été observées précédemment par MET.

III.2.3.1 Caractérisation par sonde atomique tomographique

Des cartographies obtenues en sonde atomique tomographique des différents matériaux étudiés sont regroupées figure III.15 . Ces mesures de sonde atomique tomographique ont été réalisées au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de Rouen par W. Lefebvre. La sonde atomique utilisée pour cette étude est une ECoTAP (Energy Compensated Atom Probe) équipé d'un détecteur de type aDL [Da Costa, 2005].

III.2.3.1.1 Composition de matrices

A partir de ces analyses, la composition de la matrice a été déterminée pour les différents états métallurgiques. Ces compositions, détaillées dans le tableau III.4, sont illustrées figure III.16. Nous avons choisi de prendre une incertitude, qui tient compte du faible nombre d'atomes analysé, et non pas des biais provenant du protocole de mesure. Le protocole de mesure, qui minimise ces erreurs, est détaillé en Annexe.

$$C = C_{mes} \pm 2\sigma \quad \text{avec} \quad \sigma = \sqrt{C(1-C)/N} \quad \text{III.5}$$

avec C la concentration et N le nombre total, toutes espèces confondues, d'atomes collectés dans la partie considérée, la matrice dans notre cas.

Les états au pic de dureté des trois alliages ont des concentrations totales de matrice en soluté similaires d'environ 2,6 pourcents atomique. A cet état métallurgique, la solution solide est donc encore très sursaturée. Cependant, la proportion des différents éléments d'addition diffère d'un alliage à l'autre. En effet, la matrice est d'autant plus riche en zinc et pauvre en magnésium que la teneur de l'alliage en zinc est élevée. De même, la teneur en cuivre de solution solide au pic de dureté augmente avec celle de l'alliage, mais de manière moins prononcée.

Le ratio des éléments Mg/(Zn+Cu) étant croissant du PA au 7150 pour les compositions globales, et fixe pour les précipités (~0,5), il est logique de retrouver ce même ratio croissant du PA au 7150 pour les solutions solides résiduelles.

Après les 30h à 150°C (i.e. un état sur-revenu), la matrice s'est considérablement appauvrie en soluté. Cet appauvrissement est plus important dans le cas du zinc.

Zn
Mg
Cu

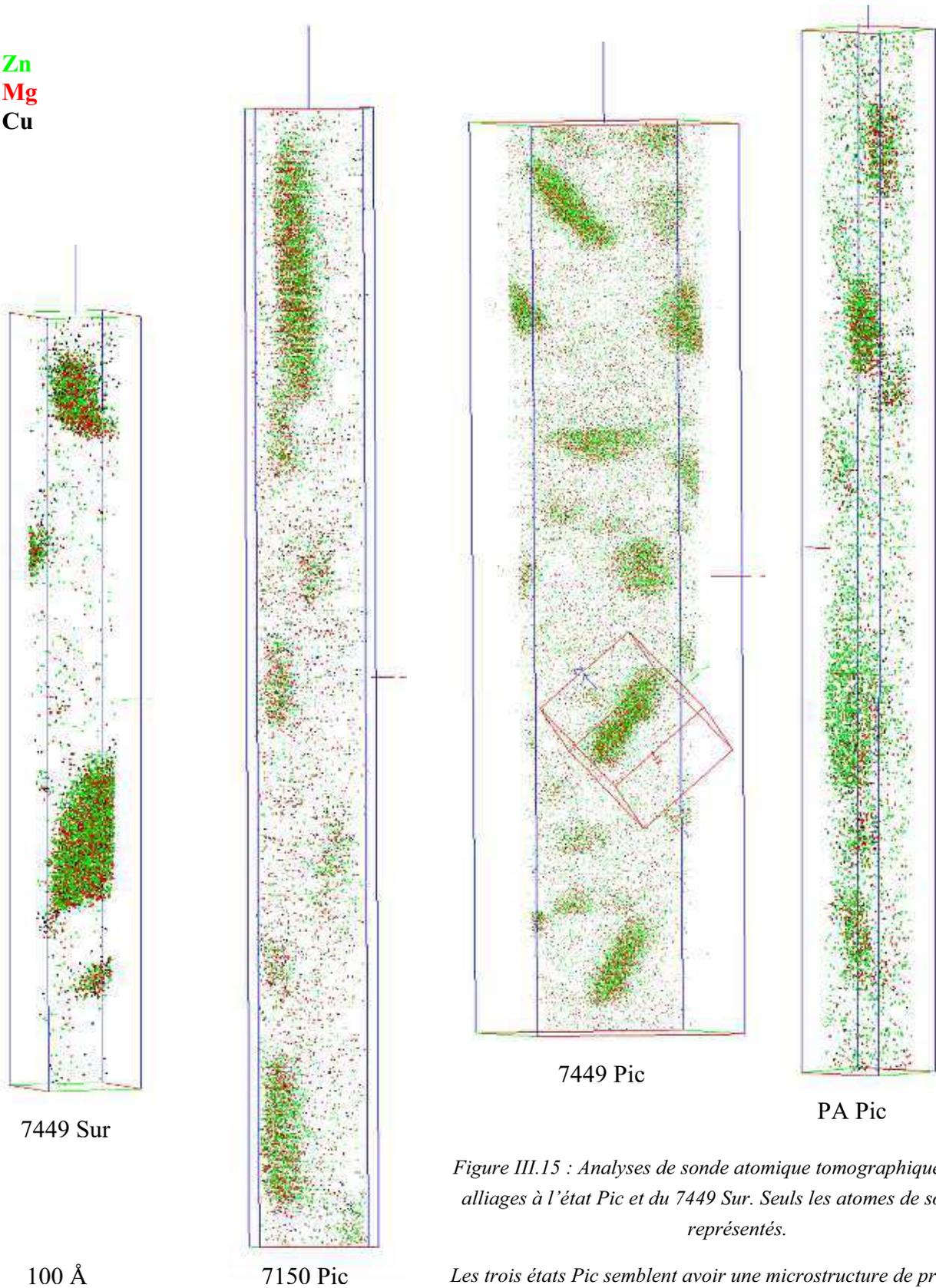


Figure III.15 : Analyses de sonde atomique tomographique des trois alliages à l'état Pic et du 7449 Sur. Seuls les atomes de soluté sont représentés.

Les trois états Pic semblent avoir une microstructure de précipitation similaire.

La matrice de l'état sur-revenu est bien plus pauvre en soluté que celle des états au pic de dureté

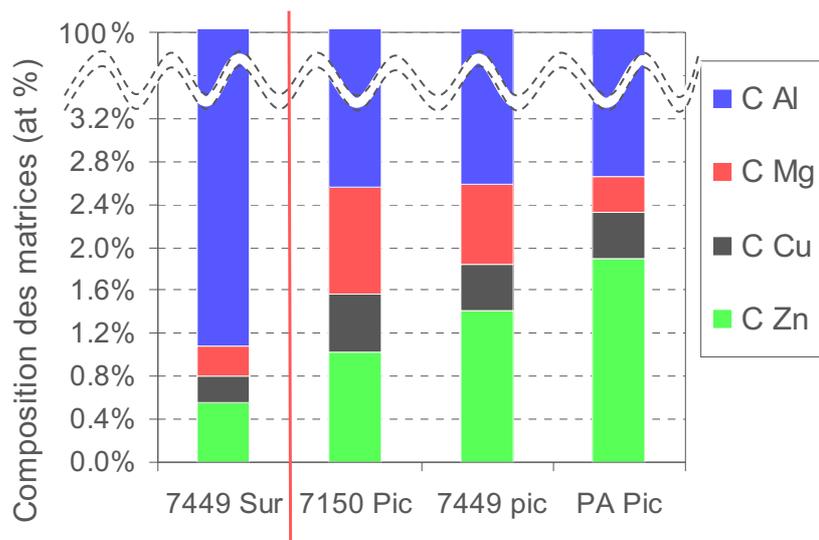


Figure III.16 : Compositions des matrices en pourcentage atomique, obtenues par sonde atomique tomographique. On observe une nette influence de la composition de l'alliage sur la composition de la matrice au pic de dureté.

C _{matrice}	7449 Sur		7150 Pic		7449 Pic		PA Pic	
	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%
Zn	0,56 ± 0,07	1,34	1,03 ± 0,03	2,43	1,41 ± 0,04	3,32	1,90 ± 0,09	4,46
Cu	0,25 ± 0,05	0,58	0,54 ± 0,02	1,26	0,44 ± 0,02	1,01	0,43 ± 0,03	0,97
Mg	0,27 ± 0,05	0,24	0,99 ± 0,03	0,88	0,74 ± 0,03	0,65	0,34 ± 0,03	0,29
Al	98,93 ± 0,1	97,84	97,40 ± 0,04	95,43	97,41 ± 0,05	95,01	97,34 ± 0,08	94,27

Tableau III.4 : Compositions des matrices en pourcentage atomique (en gras) et pourcentage massique, obtenues à partir des mesures de sonde atomique tomographique des trois alliages au pic de dureté (Pic) et du 7449 sur-revenu (Sur).

III.2.3.1.2 Composition des précipités

Les cartographies obtenues à partir des analyses de sonde atomique tomographique indiquent des tailles et des formes de précipités compatibles avec nos observations en MET. Effectivement, nous retrouvons des tailles de précipités similaires pour les trois alliages au pic de dureté, et inférieures à ceux de l'état sur-revenu. Pour les états au pic de dureté, comme pour l'état sur-revenu, on observe des précipités sous forme de plaquettes, comme l'illustre la figure III.17. La forme de ces précipités est proche de celle d'ellipsoïdes de révolution aplatis, dont la grande dimension est environ 3 fois plus grande que la petite. Notons qu'en raison des différences de champs d'évaporation entre les précipités et la matrice, la sonde atomique ne permet pas formellement de distinguer une forme de plaquette d'une forme d'ellipsoïde.

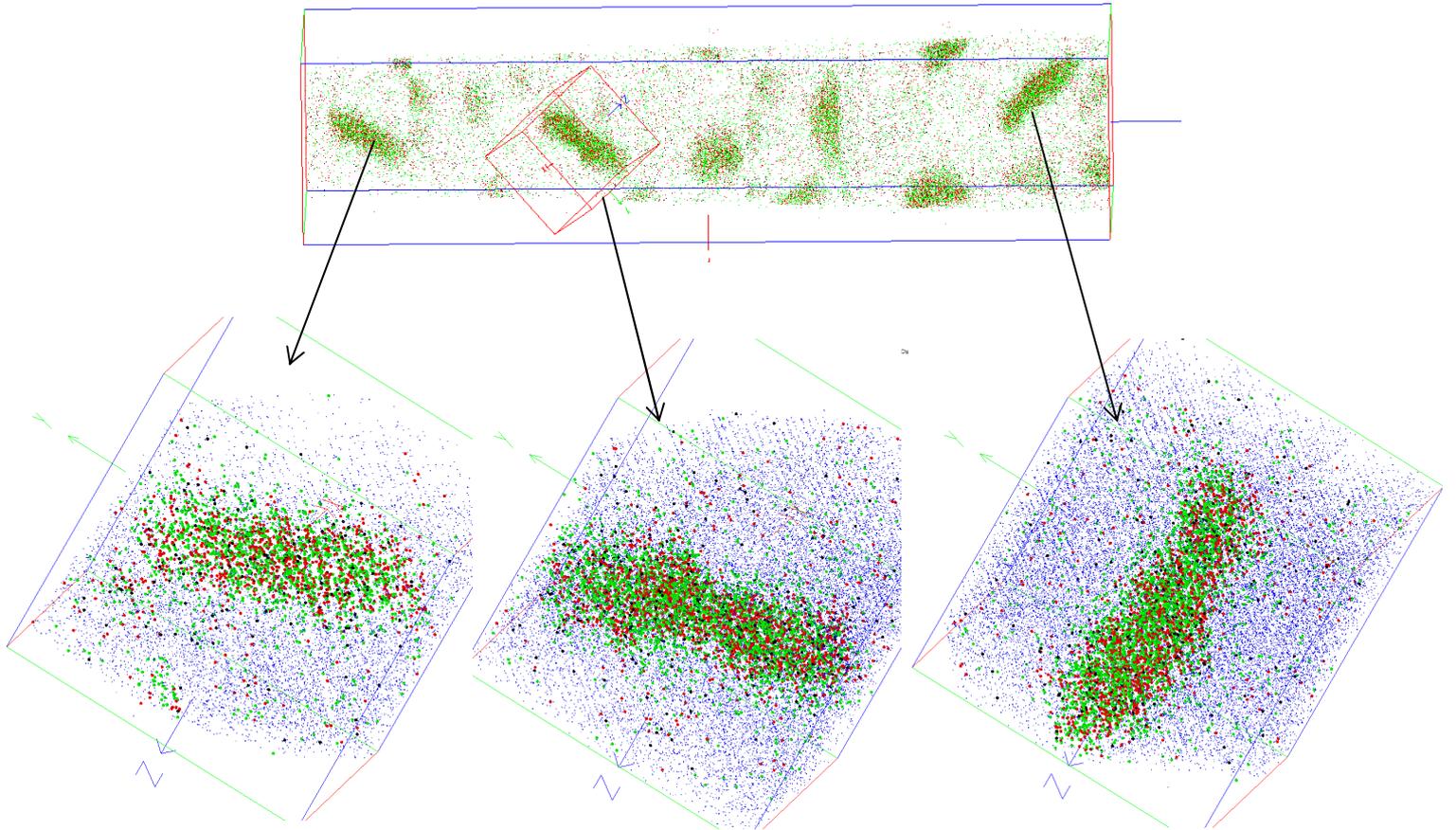
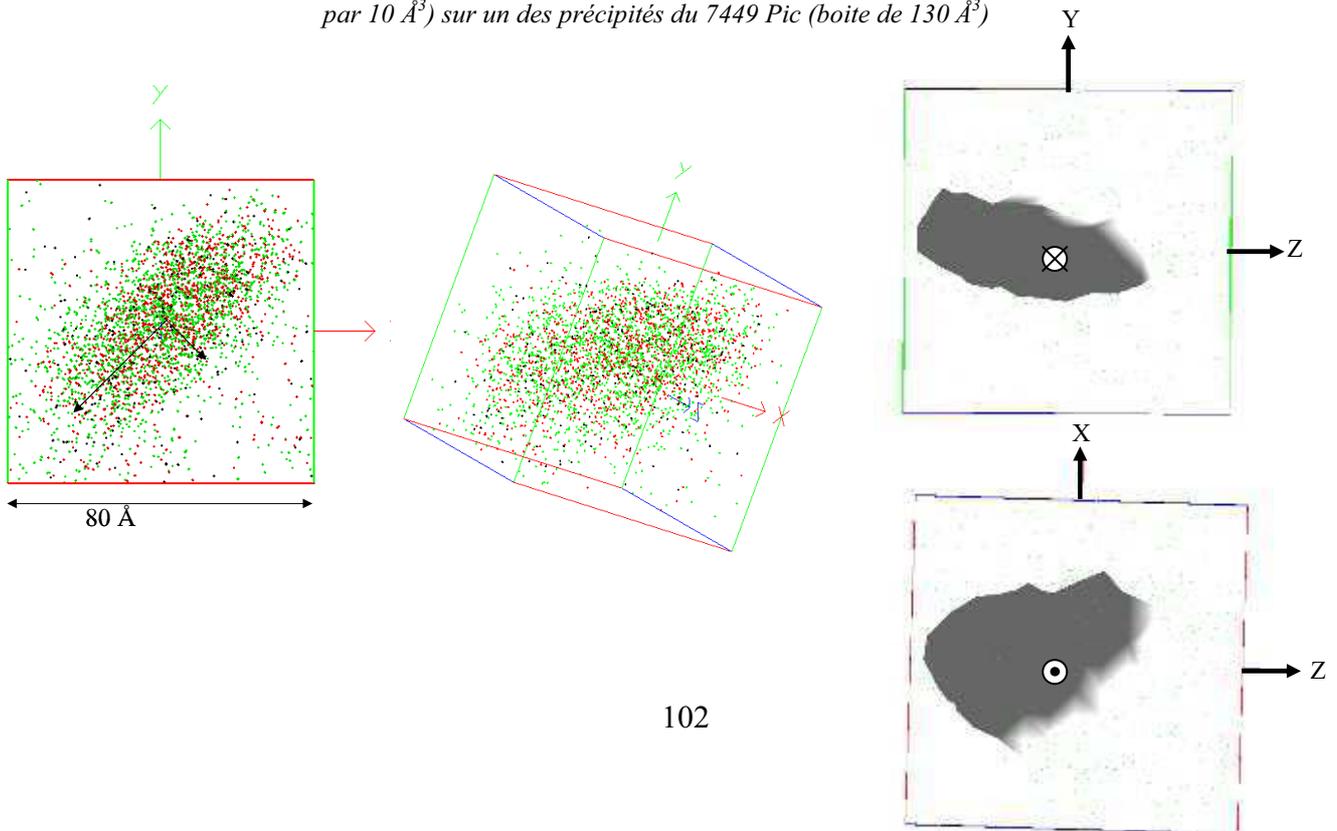


Figure III.18 : Analyse en sonde tomographique du 7449 Pic. Seuls les atomes de Zn (vert), Mg (rouge) et Cu (noir) sont représentés sur la figure principale ; et des zooms (boîtes de $85 \times 100 \times 100 \text{ \AA}$) de différents précipités avec l'aluminium en bleu permettant de voir les plans [111].

Figure III.17 : Partie d'une analyse du 7449 Pic (boîte de 80 \AA^3) entourant un précipité. Cette cartographie met en évidence que les précipités sont sous forme de plaquettes. A droite, une surface iso concentration (6 atomes de Zn par 10 \AA^3) sur un des précipités du 7449 Pic (boîte de 130 \AA^3)



La composition des précipités analysés pour les différents matériaux est reportée dans le tableau III.5 . Celle-ci a été déterminée en suivant un protocole défini dans la thèse de F. De Geuser, qui permet de s'affranchir des erreurs provenant du caractère diffus de l'interface, en ne tenant compte que des compositions au cœur des précipités [De Geuser, 2005]. Les résultats présentés ci-après donnent uniquement un ordre d'idée de la composition des précipités. En effet, les résultats étant trop peu nombreux (5 à 10 précipités) et le teneur d'aluminium très variable (de 30 à 60 at%), on ne peut pas conclure sur la composition réelle de ces précipités. Afin de pouvoir comparer les résultats, nous avons fait l'hypothèse que la composition des précipités est du type $Mg(Al, Zn, Cu)_2$, c'est-à-dire avec un tiers de magnésium [Ramgopal, 2001]. La teneur en aluminium est ainsi ajustée pour ramener le taux de magnésium à 33,3%.

	7150 Pic	7449 Pic	PA Pic	7449 Sur
C_{Mg}^P (at %)	33,3	33,3	33,3	33,3
C_{Zn}^P (at%)	30	41,8	40,9	45,2
C_{Al}^P (at%)	27	17,6	21,1	11,1
C_{Cu}^P (at%)	9,7	7,3	4,7	10,4
Rapport Cu/Zn précipités	0,32	0,17	0,11	0,23
fraction volumique estimée	4,81%	5,70%	6,34%	7,06 %

Tableau III.5 : Estimations des compositions des précipités en pourcentage atomique, obtenues à partir des mesures de sonde atomique tomographique des trois alliages au pic de dureté (Pic) et du 7449 sur-revenu (Sur), ainsi que les fractions volumiques précipitées estimées par bilan massique sur la composition de la matrice en Mg, et en considérant un même volume molaire précipités matrice.

La comparaison de ces compositions au pic de dureté semble montrer une influence de la composition globale de l'alliage. Le rapport de concentration entre l'élément cuivre et l'élément zinc est d'autant plus important que l'alliage est riche en cuivre et pauvre en zinc. Cette différence de composition semble être cohérente avec la différence de régime de coalescence mis en évidence par diffusion centrale des rayons X.

De même, ce ratio augmente au cours du sur-revenu, montrant un enrichissement en cuivre. Comme nous l'avons vu au chapitre I, ce résultat est cohérent avec la littérature, où l'enrichissement des précipités en cuivre au cours du sur-revenu est souvent proposé.

La fraction volumique précipitée a été estimée pour les différents états à partir d'un simple bilan massique sur l'élément magnésium, en faisant l'hypothèse d'une teneur des précipités en magnésium égale à un tiers. Les fractions volumiques obtenues semblent cohérentes. En effet, on retrouve une fraction volumique précipitée d'autant plus importante que l'alliage est chargé. De même, au cours des 30h à 150°C, la fraction volumique de précipités augmente fortement d'environ 5,70% à plus de 7%.

En résumé, les résultats de sonde atomique révèlent que la composition de solution solide dépend fortement de la composition de l'alliage. De plus, au vu de ces mesures, la composition des précipités semble être dépendante, à la fois de la composition de l'alliage et de la durée de revenu. Nous verrons ci-dessous si ces tendances sont confirmées par les mesures de diffusion anormale des rayons X.

III.2.3.2 Caractérisation par ASAXS

Nous avons réalisé des mesures de diffusion anormale de rayons X aux petits angles, en vue de quantifier les compositions moyennes des précipités, et de conforter les résultats de sonde atomique.

III.2.3.2.1 Détails des mesures

Le principe de ces mesures (décrit au chapitre II) à différentes énergies aux environs d'un seuil d'absorption d'un élément, consiste à quantifier des différences de contraste résultantes. La figure III.19.a) décrit les variations des facteurs de diffusion du cuivre et du zinc pour les gammes d'énergies balayées proches des seuils du cuivre et du zinc. Pour chacun des deux seuils étudiés, six énergies ont été choisies de manière à obtenir une même évolution de contraste entre chaque énergie.

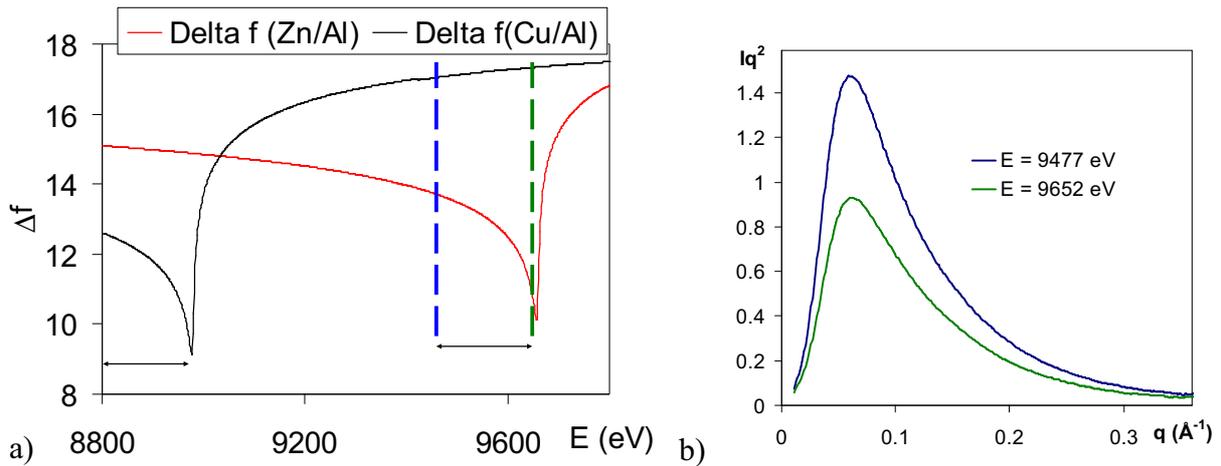


Figure III.19 : a) Évolutions des différences de facteurs de diffusion entre le zinc et l'aluminium ($f_{Zn} - f_{Al}$) et entre le cuivre et l'aluminium ($f_{Cu} - f_{Al}$) en fonction de l'énergie. Les doubles flèches décrivent les gammes d'énergies étudiées ; b) Résultats expérimentaux bruts obtenus sur le PA Pic pour deux énergies extrêmes étudiées proche du seuil du zinc, mettant en évidence les variations de contraste.

Pour un modèle à deux phases, la formule donnant l'intensité intégrée pour un spectre de RX, avec la différence de densité électronique entre la matrice et les précipités $\Delta\rho$ est :

$$Q_0 = 2\pi^2(\rho_p - \rho_m)^2 f_v(1 - f_v) \quad \text{III.1}$$

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i f_i C_i^p - \sum_i f_i C_i^m}{V_{at}} \quad \text{III.2}$$

i représente les différentes espèces en présence ; V_{at} est le volume atomique (supposé être le même dans la matrice et le précipité, ce qui est une bonne approximation dans notre cas), f_i sont les facteurs de diffusion aux rayons X de l'élément i ; C_i^p et C_i^m sont respectivement les concentrations atomiques en élément i du précipité et de la matrice.

Dans le système quaternaire, en effectuant les bilans de masse $\sum C_i^m = 1$ et $\sum C_i^p = 1$, et en considérant que pour les gammes d'énergie étudiées, la différence de facteurs de diffusion de l'aluminium et du magnésium reste constante, et est égale à un, on a donc :

$$V_{at} \Delta \rho = (f_{Zn} - f_{Al}) \cdot (C_{Zn}^p - C_{Zn}^m) + (f_{Cu} - f_{Zn}) \cdot (C_{Cu}^p - C_{Cu}^m) - (C_{Mg}^p - C_{Mg}^m) \quad \text{III.3}$$

que nous noterons de manière plus succincte :

$$V_{at} \Delta \rho = \Delta f_{Zn/Al} \cdot \Delta C_{Zn} + \Delta f_{Cu/Al} \cdot \Delta C_{Cu} - \Delta C_{Mg} \quad \text{III.4}$$

En reportant cette expression de la densité électronique dans l'équation III.1, on obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{\Delta f_{Zn/Al}} \left[\sqrt{Q_0} + \frac{\sqrt{2\pi^2 f_V (1-f_V)}}{V_{at}} \Delta C_{Mg} \right] = \frac{\sqrt{2\pi^2 f_V (1-f_V)}}{V_{at}} \left(\Delta C_{Zn} + \frac{\Delta f_{Cu/Al}}{\Delta f_{Zn/Al}} \cdot \Delta C_{Cu} \right) \quad \text{III.5}$$

Le terme $\sqrt{2\pi^2 f_V (1-f_V)} / V_{at} \Delta C_{Mg}$ vaut au maximum environ 0,02, pour une borne supérieure de la fraction volumique de 10% et $\Delta C_{Mg} = 33\%$; ce terme est inférieur de plus d'un ordre de grandeur à la racine carrée de l'intensité intégrée. Ainsi l'équation III.5 peut donc s'approximer par :

$$\frac{1}{\Delta f_{Zn/Al}} \left[\sqrt{Q_0} \right] = \frac{\sqrt{2\pi^2 f_V (1-f_V)}}{V_{at}} \left(\Delta C_{Zn} + \frac{\Delta f_{Cu/Al}}{\Delta f_{Zn/Al}} \cdot \Delta C_{Cu} \right) \quad \text{III.6}$$

Le tracé de la relation linéaire $\sqrt{Q_0} / \Delta f_{Zn/Al} = f(\Delta f_{Cu/Al} / \Delta f_{Zn/Al})$ nous donne, par la pente et l'ordonnée à l'origine, deux relations, auxquelles on ajoute un bilan de masse (cf. exemple figure III.20). On obtient le système suivant avec A et B respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine :

$$C_{Zn}^p = C_{Zn}^m + \frac{B \cdot V_{at}}{\sqrt{2\pi^2 f_V (1-f_V)}} \quad ; \quad C_{Cu}^p = C_{Cu}^m + \frac{A \cdot V_{at}}{\sqrt{2\pi^2 f_V (1-f_V)}} \quad \text{et} \quad \sum_i C_i^p = 1 \quad \text{III.7}$$

Moyennant des hypothèses sur C_{Cu}^m , C_{Zn}^m , C_{Mg}^p et C_{Al}^p , on peut remonter à la concentration en zinc et en cuivre des précipités, et à la fraction volumique précipitée.

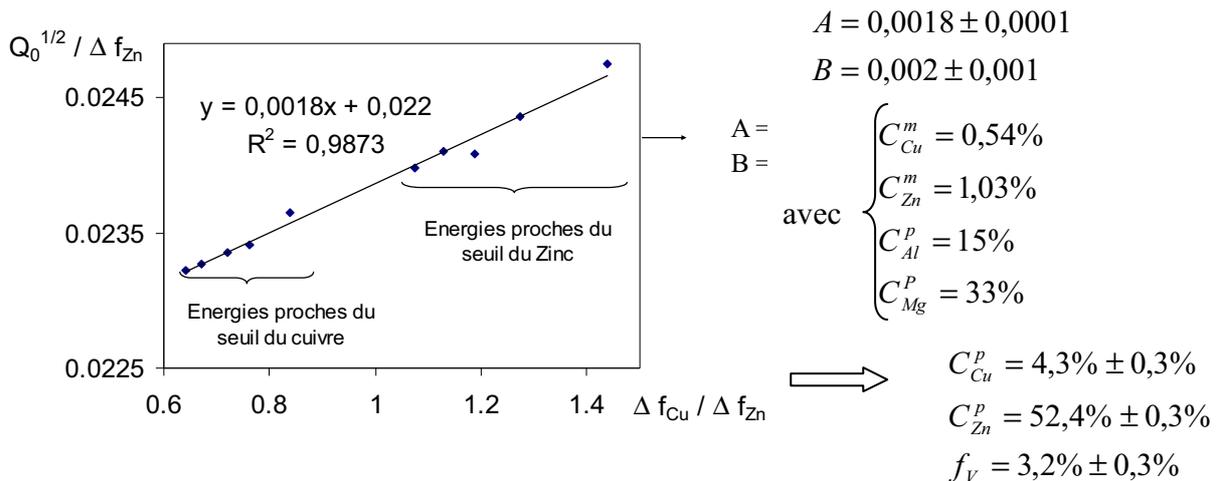


Figure III.20 : Exemple de traitement des données ASAXS sur un état sous-revenu du 7150

On peut s'étonner du fait que les informations d'un seul seuil pourraient suffire à remonter à la composition en cuivre et en zinc des précipités. En effet, proche du seuil du cuivre la variation du facteur de diffusion du zinc est très faible, et réciproquement (cf. figure III.19.a). En fait, notre approximation de l'équation III.5 revient à considérer que nous travaillons avec un ternaire (Al,Mg) – Zn – Cu, ce qui est une bonne approximation puisque le contraste entre Al et Mg sont très faibles ($\Delta Z = 1$). Et, comme nous émettons des hypothèses sur la composition en magnésium et en aluminium des précipités, il nous reste comme inconnu le ratio des teneurs en cuivre et en zinc. Ainsi, la composition d'un seul de ces deux éléments implique celle de l'autre. Le caractère linéaire du graphe de la figure III.20 sur les deux seuils sert indirectement de validation des hypothèses formulées.

III.2.3.2.2 Mesures ASAXS *in situ* sur les trois alliages

Des mesures ASAXS à des énergies proches des seuils du cuivre et du zinc ont été réalisées *in situ* au cours d'un revenu à 150°C à partir d'un état revenu 20h à 120°C. Ce traitement correspond au second palier du traitement thermique modèle. Nous noterons cependant, que ces traitements thermiques ont été effectués à l'aide d'un four mal calibré. En effet, au vu des différences de cinétique de précipitation entre les résultats obtenus au laboratoire et ceux obtenus au cours de ces mesures ASAXS, illustrées dans le cas du PA figure III.21.b), il semblerait que la température du palier du traitement thermique *in situ* soit supérieure à 150°C.

La figure III.21.a) montre la différence de cinétique de précipitation du PA pour des paliers à 150 et 160°C. Ainsi, lors des mesures ASAXS *in situ*, la température du palier s'avoisine plus de 160°C que des 150°C recherchées. Nous évaluerons par la suite l'influence de cette différence de température, par des mesures *ex situ*.

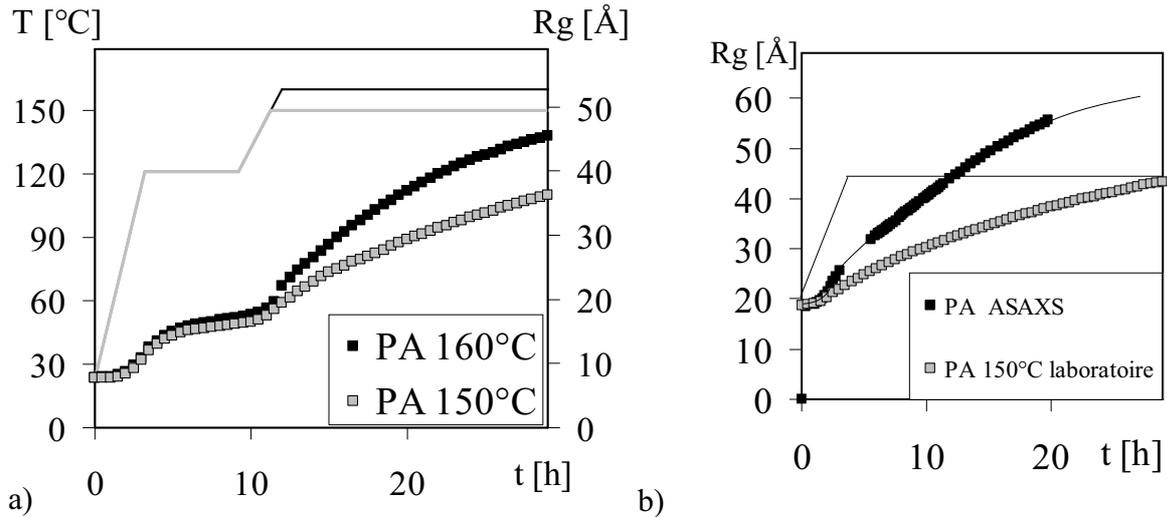


Figure III.21 : a) Influence de la température de revenu sur la cinétique de précipitation du PA sur un traitement thermique de 6h à 120°C suivi d'un palier à 150 ou 160°C ; b) Différence de cinétique de précipitation du PA observée entre les expériences réalisées au laboratoire et celles réalisées à l'ESRF, au cours du second palier du traitement thermique modèle.

a) Cas du 7150 au cours du second palier du traitement thermique modèle

Comme nous l'avons vu précédemment, le calcul des concentrations en cuivre et en zinc des précipités, par le tracé de la relation $\sqrt{Q_0}/\Delta f_{Zn/Al} = f(\Delta f_{Cu/Al}/\Delta f_{Zn/Al})$, nécessite des hypothèses, que nous détaillons ci-après.

Hypothèses choisies et incertitudes :

- $C_{Mg}^p = 33\%$ (précipités du type $Mg(Zn,Al,Cu)_2$)
- Incertitude sur la composition en Al des précipités : $C_{Al}^p = 10$ à 20% , correspondant aux concentrations extrêmes mesurées par M. Dumont sur le 7108 T6 et T7 [Dumont, 2005].
- Incertitude sur les teneurs en Zn et en Cu de la matrice : $C_{Zn}^m = 0$ à 2% , $C_{Cu}^m = 0$ à 1% ; nous noterons que ces valeurs encadrent les valeurs obtenues par sonde atomique sur le 7150 Pic (respectivement 1,03% de Zn et 0,54% de Cu).

La figure III.22 regroupe les évolutions de concentration en cuivre, zinc, ainsi que la fraction volumique de précipités pour les diverses hypothèses. Nous obtenons ainsi les bornes supérieures et inférieures des évolutions au cours du revenu.

Pour les différentes hypothèses, les mesures montrent clairement un enrichissement en cuivre des précipités au cours du revenu. A l'état initial, correspondant à 20h de revenu à 120°C, les précipités ne présentent pas ou peu de cuivre, pour atteindre après une vingtaine d'heures, 9 à 11% de cuivre. De plus, l'évolution mesurée ne dépend que très peu de l'hypothèse choisie, ce qui donne une grande robustesse à ce résultat.

La concentration en zinc semble, au contraire, diminuer au cours du revenu. Cependant, cette fois-ci l'hypothèse sur la concentration en aluminium des précipités a une grande influence

sur l'évolution de la concentration en zinc. Si l'on se réfère aux résultats de M. Dumont sur le 7108, qui trouve 20 et 10% d'Al respectivement aux états T6 et T7, on peut imaginer une diminution de la concentration en aluminium des précipités de 20% à 10% au cours du revenu. Ainsi, on « passerait » de la courbe foncée à la courbe claire au cours du revenu, ne permettant pas de conclure sur la variation de la composition en zinc. Cependant, cet appauvrissement en aluminium de 20 à 10% impliquerait une diminution relative de la fraction volumique précipitée au cours du revenu (cf. figure III.22.c) de l'ordre de 25%, donc bien supérieure à la perte de 10% d'aluminium. Ceci s'explique difficilement par des considérations thermodynamiques.

Dans le cas d'un probable appauvrissement en aluminium des précipités au cours du revenu, celui-ci ne peut qu'être faible. De plus, comme nous le verrons au §III.3.2.2, des phases bien plus grossières de ces précipités, obtenues par précipitation de surface sur les trois alliages, ont une teneur en aluminium d'environ 15% atomique. Ainsi, l'hypothèse d'une composition en aluminium constante au cours du sur-revenu et proche de 15%, semble être une bonne approximation. On peut ainsi confirmer la diminution de la teneur en zinc durant le revenu.

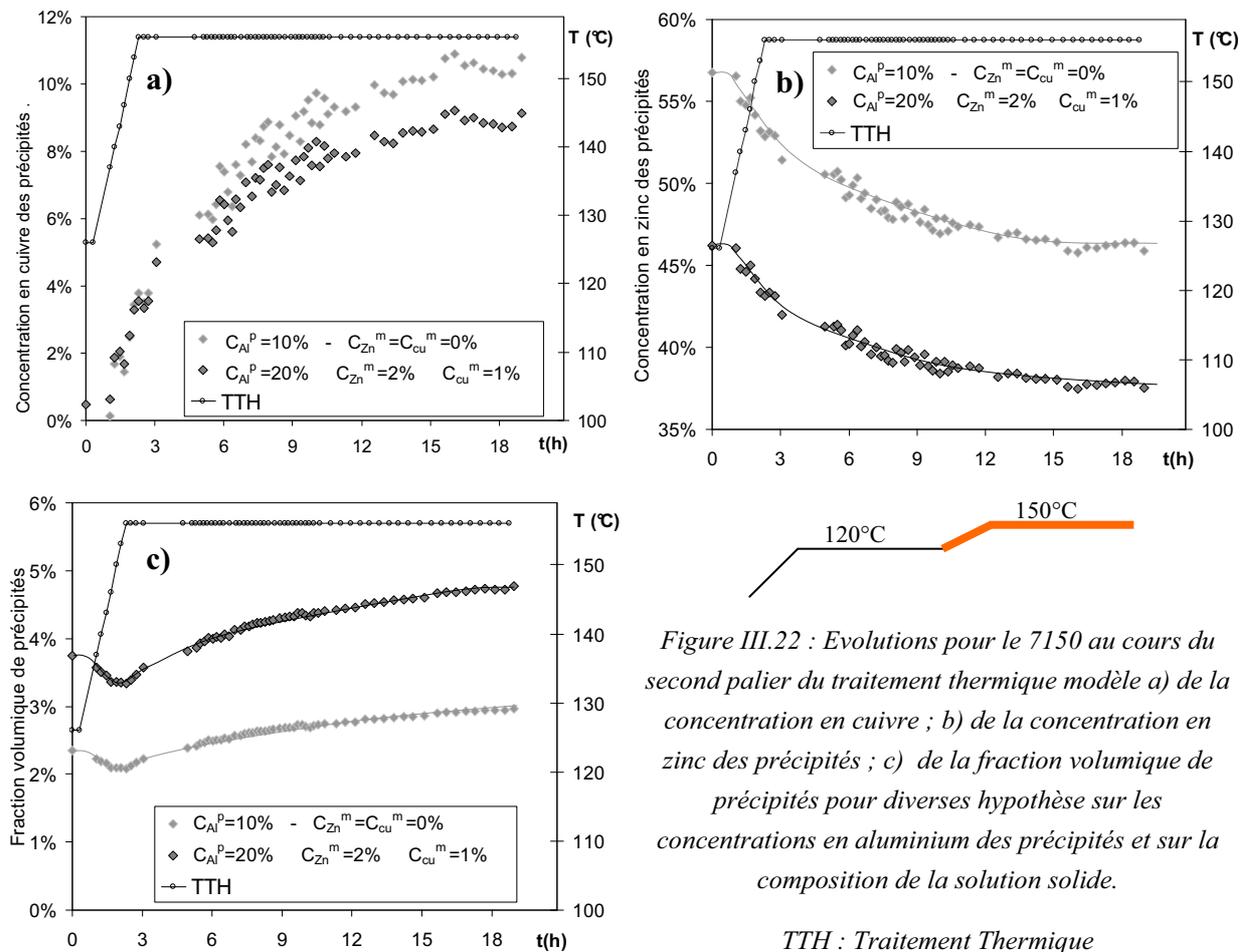


Figure III.22 : Evolutions pour le 7150 au cours du second palier du traitement thermique modèle a) de la concentration en cuivre ; b) de la concentration en zinc des précipités ; c) de la fraction volumique de précipités pour diverses hypothèse sur les concentrations en aluminium des précipités et sur la composition de la solution solide.

TTH : Traitement Thermique

b) Comparaison de la composition des précipités des trois alliages

Dans le but de quantifier l'influence de la composition de l'alliage sur celle des précipités, nous avons réalisé des mesures *in situ* ASAXS. Pour limiter au maximum les sources d'erreurs, ces mesures *in situ* ont été effectuées simultanément dans le même four pour les trois alliages, avec les mêmes réglages en énergie. Pour extraire les concentrations et fractions volumiques, nous avons émis l'hypothèse que la teneur en aluminium des précipités était constante et égale à 15%. Concernant les concentrations des matrices en zinc et en cuivre, dont l'influence est mineure, nous les avons prises égales aux concentrations mesurées par sonde atomique tomographique. La figure III.23 présente les évolutions en cuivre et en zinc des différents alliages au cours du revenu. Les évolutions sont similaires pour les trois alliages, mais avec un enrichissement en cuivre et un appauvrissement en zinc d'autant plus marqué que l'alliage est riche en cuivre et pauvre en zinc. Ces résultats confirment que la composition des précipités dépend de la composition globale de l'alliage. Cependant nous noterons que les différences de compositions entre alliages sont moins importantes que celles se produisant au cours d'un sur-revenu pour un même alliage.

Afin de confirmer ces résultats et de vérifier que la température supérieure à 150°C lors des mesures *in situ* ne fausse pas nos conclusions, des mesures *ex situ* ont été réalisées sur des échantillons à différents temps du traitement thermique modèle. Ces mesures, effectuées sur les trois alliages, et décrites figure III.24, confirment les résultats précédents. On note cependant un enrichissement en cuivre légèrement moins important ; cette différence provient certainement de la différence de température du palier. Les résultats obtenus pour le premier palier à 120°C, sont à prendre avec précaution, puisque les hypothèses sur la concentration en aluminium et en magnésium des précipités sont certainement un peu fortes.

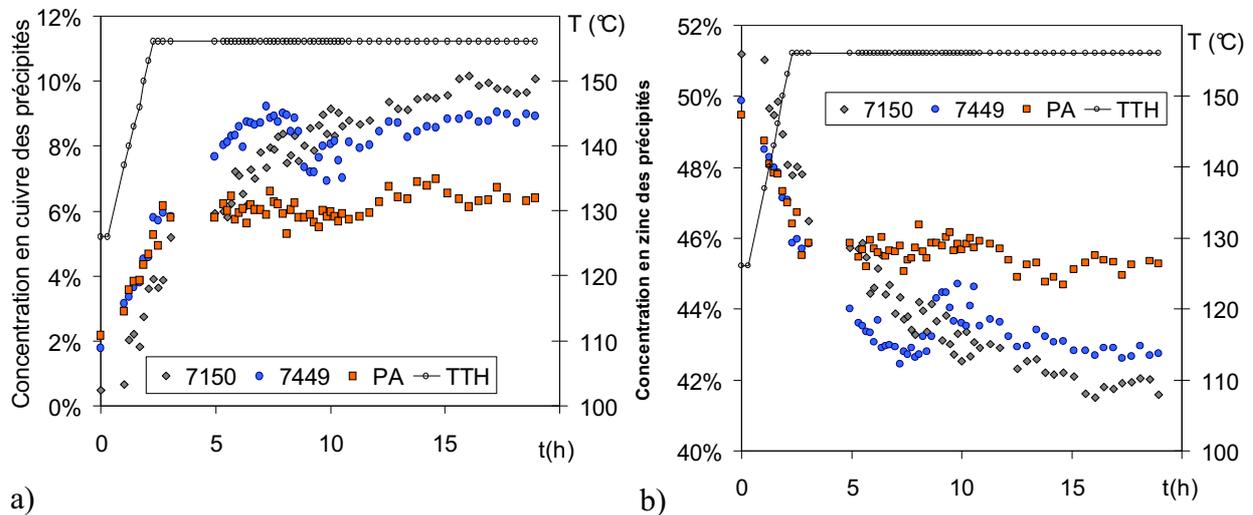


Figure III.23 : Évolutions pour les trois alliages de la composition des précipités a) en cuivre et b) en zinc au cours du second palier à 150°C du traitement thermique modèle, avec comme hypothèse des teneurs en aluminium et en magnésium, respectivement de 15 et 33% atomique.

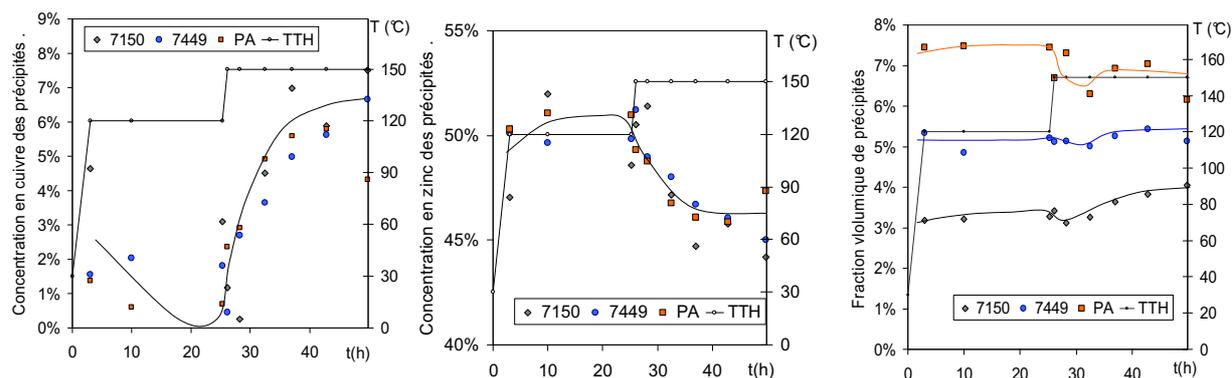


Figure III.24 : Validation des précédents résultats par des mesures ex situ sur les trois alliages, avec cette fois-ci un second palier à 150°C.

III.2.3.3 Confrontation des méthodes

Les mesures d'ASAXS, nous donnant la composition et la fraction volumique des précipités, permettent, par un simple bilan matière, de remonter à la composition de la solution solide. La figure III.25, qui compare les compositions des matrices des trois alliages à l'état Pic obtenues par ces deux méthodes, montre la concordance de leurs résultats.

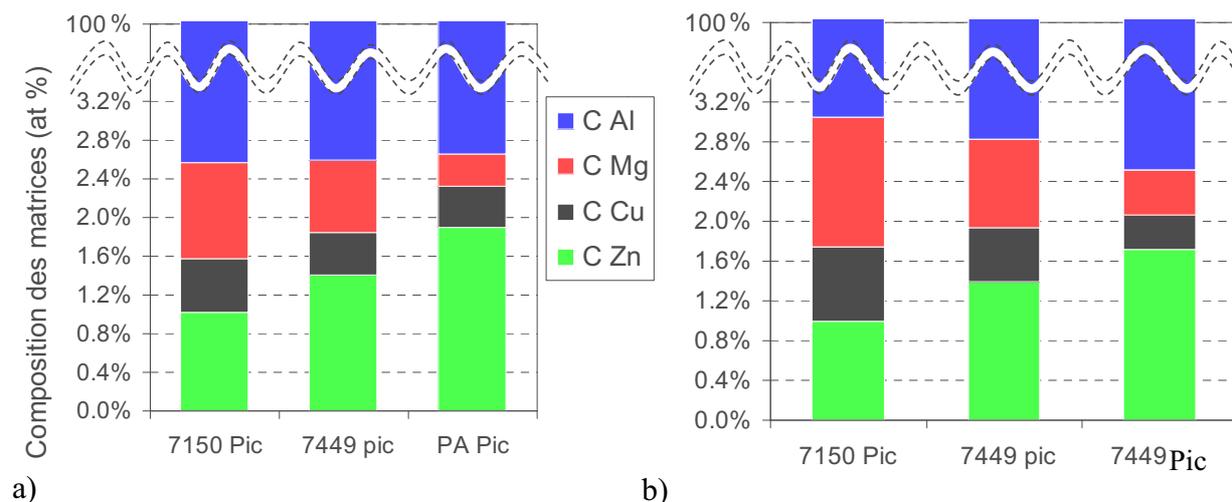


Figure III.25 : Compositions en pourcentage atomique des solutions solides des 3 alliages au pic de dureté, obtenues a) par sonde atomique tomographique et b) indirectement par ASAXS.

Ces deux techniques expérimentales, nous donnent des compositions des solutions solides et des fractions volumiques similaires. Dans les deux cas, les résultats montrent une influence importante de la composition globale de l'alliage sur la composition en zinc et en magnésium des solutions solides au pic de dureté. Ainsi, les hypothèses sur les teneurs en magnésium et aluminium des précipités, respectivement 33,3 et 15% atomique, semblent raisonnables.

III.2.4 Etats industriels T651 et T7651

Nous avons caractérisé la précipitation durcissante des états métallurgiques industriels T651 et T7651 pour les trois alliages. Celles-ci peuvent être différentes des microstructures des

états Pic et Sur du traitement thermique modèle. En effet, les différences de température et de durée des paliers, peuvent avoir une influence sur les phases en présence. De plus, les traitements thermiques industriels comportent un détensionnement ($\sim 2\%$), avant la maturation, pour limiter les contraintes de trempe. Cette déformation peut modifier la microstructure de précipitation par de la précipitation hétérogène sur les dislocations.

Nous avons tout d'abord réalisé une investigation de la structure locale. Nous avons utilisé le MET, en mode diffraction, pour déterminer la nature des phases présentes, et en imagerie directe, pour obtenir des informations sur la forme et la taille des précipités. Ensuite, nous avons utilisé des méthodes d'investigation plus globales, la DSC et des mesures d'ASAXS pour étudier la composition des précipités.

III.2.4.1.1 Etude par MET

a) Analyse des clichés de diffraction

Toutes les observations ont été réalisées en axe de zone $[111]_{Al}$.



Figure III.26.a : 7150 T651

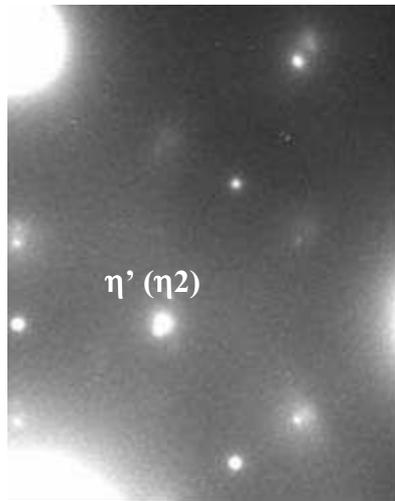


Figure III.26.b : 7449 T651

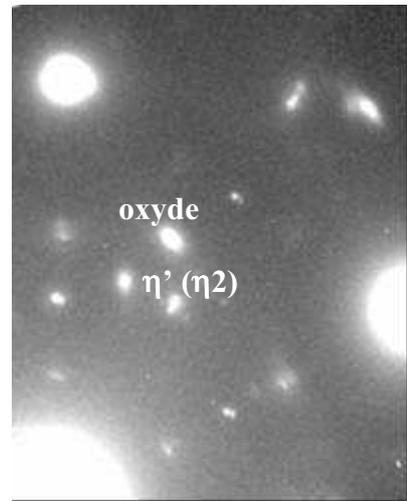


Figure III.26.c : PA T651

Figures III.26 : Agrandissement du cliché de diffraction en axe de zone $[111]_{Al}$ des états métallurgiques industriels T651 et T7651 des 3 alliages. Ci-dessous, un exemple de cliché complet

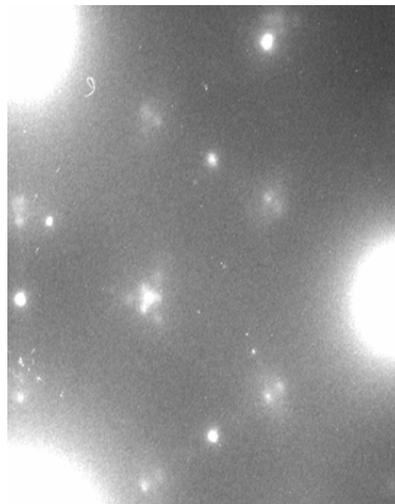
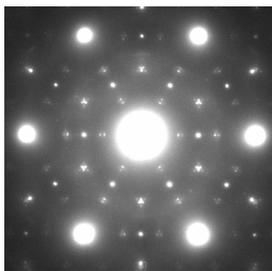


Figure III.26.d : 7449 T7651

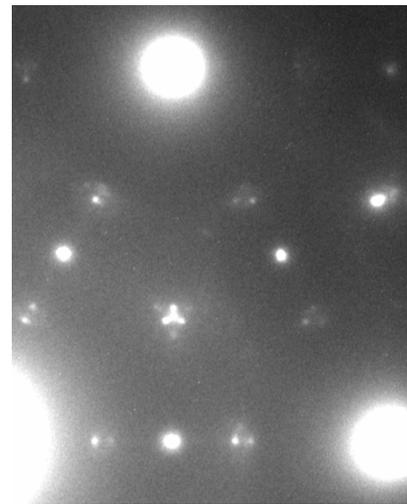


Figure III.26.e : PA T7651

La figure III.4 permet l'interprétation des clichés. Les clichés obtenus sont en réalité un peu plus compliqués, à cause notamment des taches de double diffraction. Les agrandissements des clichés de diffraction des différents matériaux pour les deux états métallurgiques industriels sont regroupés figure III.26. En analysant les clichés, il apparaît que les états T6 contiennent deux types de précipités : majoritairement des précipités η' et des précipités η_2 comme l'illustre la figure dans le cas du 7150 T651. La présence de η_2 semble révélatrice d'une précipitation hétérogène sur les dislocations.

Concernant les états T7651, les clichés révèlent également la présence des deux types de précipités η' et η . Mais cette fois-ci, les précipités η , présents sous toutes les formes (η_1 , η_2 , η_4) sont majoritaires. Il peut cependant subsister quelques précipités η' , mais l'importance des taches de η_2 , rend l'interprétation difficile et ne permet pas de conclure sur leur présence.

Ces clichés de diffraction montrent une précipitation de même nature pour des différents alliages aux états métallurgiques correspondants. Le tableau III.6 récapitule les types de précipités observés pour les deux états métallurgiques T651 et T7651.

	Etat T651	Etat T7651
Précipité majoritaire	η'	η (η_2 en majorité, η_1 et η_4)
Précipité minoritaire	η_2 (sur les dislocations)	η'

Tableau III.6 : Comparaison des états de précipitation des états T651 et T7651

Visualisation des populations de précipités

Les figures III.27.a, b, c, d et e représentent respectivement les états de précipitation des alliages 7150 T651, 7449 T651, PA T651, 7449 T7651 et PA T7651. Ces observations ont été réalisées à proximité de l'axe de zone $[110]_{Al}$. Ces micrographies montrent une précipitation essentiellement homogène. La plupart des précipités sont sous forme de plaquettes. On en image la moitié selon la tranche lorsqu'elles ont un plan d'habitat $(111)_{Al}$. C'est le cas de η' et η_2 .

Pour les états T651, on observe une répartition bimodale de plaquettes fines (η') et moins fines (η_2), ces dernières étant surtout présentes sur les dislocations (fig. III.27.b). Les précipités du 7150 et du PA sont du même ordre de grandeur. Ils font environ 10 nm de long. Ceux du 7449 T6 semblent plus petits. Concernant la densité de précipitation, elle semble plus faible pour le 7150 T651 qui est l'alliage le moins chargé. Les densités du 7449 T651 et du PA T651 sont comparables. Cependant l'estimation de la densité de précipités est sujette à caution, l'épaisseur des lames n'étant pas maîtrisée.

Aux états T7651, on observe en majorité des plaquettes plus grosses qu'aux états T651 correspondants (20 à 30 nm de long). Ce sont des précipités η_2 (sur les dislocations), η_1 et η_4 .

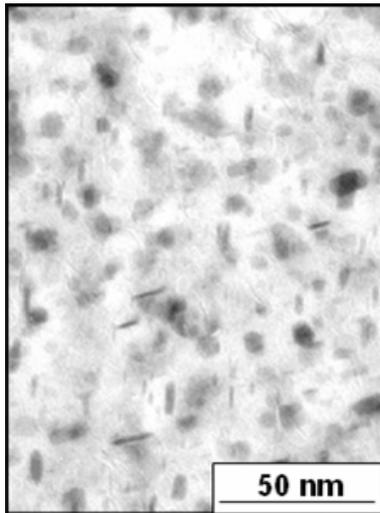


Figure III.27.a : 7150 T651

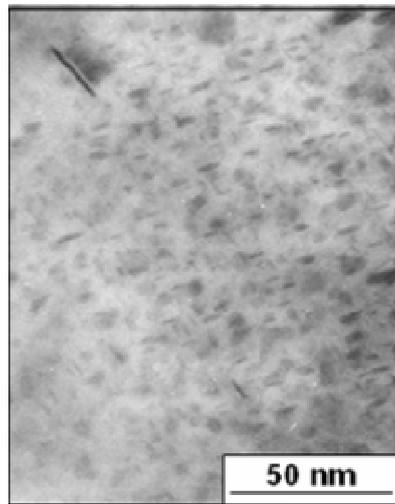


Figure III.27.b : 7449 T651

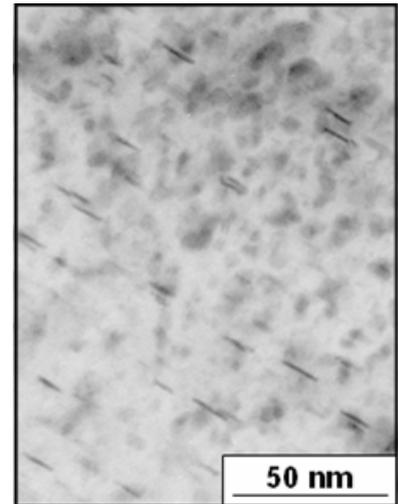


Figure III.27.c : PA T651

Figures III.27 : Imagerie en champ clair selon $[110]_{Al}$ des états métallurgiques industriels T651 et T7651 des 3 alliages. Ces micrographies mettent notamment en évidence la différence de précipitation entre les états au pic de dureté et les états sur-revenus.

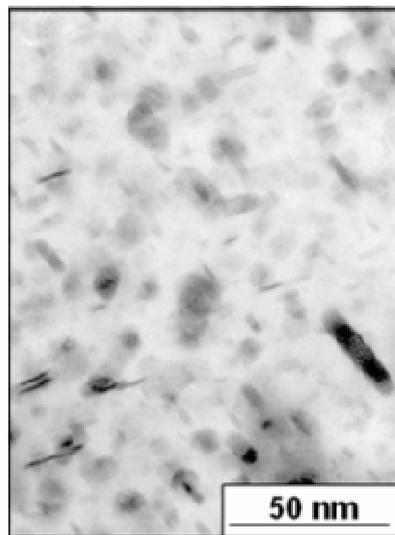


Figure III.27.d : 7449 T7651

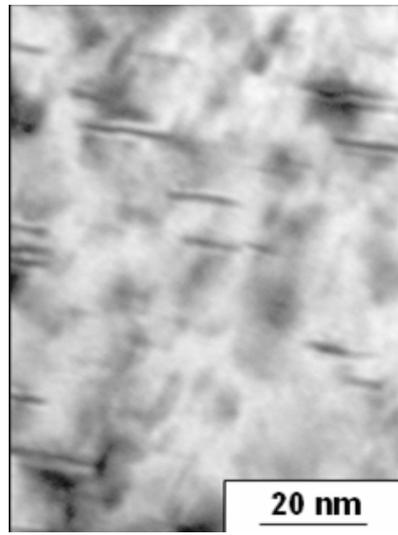


Figure III.27.e : PA T7651

III.2.4.1.2 Étude quantitative de la précipitation par diffusion centrale des rayons X anormale

a) Comparaison de la précipitation des trois alliages à l'état T651

Le tableau III.7 regroupe les principaux résultats des essais de diffusion anormale aux petits angles, pour les états T651 des trois alliages. Nous retrouvons, de la même manière que pour le traitement thermique modèle, une fraction volumique qui augmente avec la teneur en zinc de l'alliage. De même, concernant la composition des précipités, on retrouve une teneur en cuivre plus importante pour le 7150 que pour les deux autres alliages.

	Température du dernier palier	Rg (Å)	fv (%)	C_{Cu}^p (at%)	C_{Zn}^p (at%)
7150 T651	156 °C	35,4	~3,9	~10	~42
7449 T651	120 °C	19,7	~5,7	~3,1	~49
PA T651	135°C	27,3	~7,6	~4	~48

Tableau III.7 : Comparaison de la précipitation des états T651 : rayon moyen, fraction volumique, et composition en cuivre et zinc des précipités (avec les hypothèses de 33% de Mg et 15% d'Al)

Néanmoins, la taille moyenne des précipités semble dépendre de la température du revenu. En effet, le rayon de Guinier du 7449 T651 (~ 20 Å), est inférieur à celui du 7449 revenu au pic avec le traitement thermique modèle (~ 28 Å). Cette taille moyenne plus faible est certainement compensée par une fraction volumique précipitée plus importante à cette température de revenu plus basse, permettant d'obtenir des propriétés mécaniques similaires.

b) Validation des évolutions de composition des précipités au cours d'un sur-revenu sur le PA

Dans le but de valider les résultats obtenus sur le traitement thermique modèle, nous avons effectué sur le PA des mesures ASAXS *ex situ* sur des échantillons ayant subi des durées de revenu différentes pour le traitement thermique industriel menant au PA T7651. La composition moyenne en cuivre et zinc, obtenue pour les précipités des différents échantillons sont regroupés figure III.28, en fonction de leur durée de revenu.

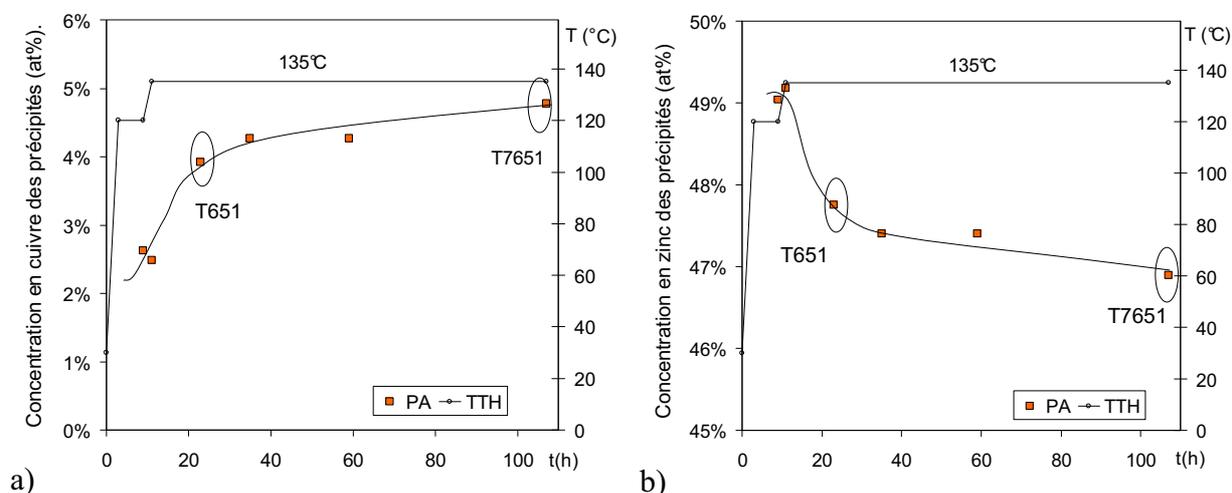


Figure III.28 : Évolutions des compositions en pourcentage atomique en cuivre et en zinc des précipités au cours d'un revenu industriel menant à l'état T7651 à partir de l'état TAF du PA. On retrouve l'enrichissement en cuivre (a) et l'appauvrissement en zinc (b) au cours du revenu, que nous avons observés au cours du traitement thermique modèle.

Nous retrouvons bien un enrichissement en cuivre et un appauvrissement en zinc au cours du sur-revenu. L'enrichissement en cuivre des précipités est cependant légèrement moins important que lors du traitement modèle à 150°C, provenant certainement de la différence de température de palier.

III.2.5 Influence de la trempe sur la précipitation intragranulaire

Nous avons réalisé des vitesses de trempes différentes, après mise en solution, en vue de modifier uniquement la précipitation intergranulaire. Les différentes vitesses de trempe, estimées et décrites dans le chapitre II, ont été choisies de manière à n'avoir que peu d'influence sur la précipitation intragranulaire. Effectivement, si la vitesse de trempe est trop lente, la précipitation intragranulaire au cours du revenu peut être affectée : d'une part, une précipitation hétérogène grossière peut se développer au cours de la trempe (sur les dispersoïdes, dislocations...); d'autre part, une diminution de la sursaturation en lacunes de la solution solide après trempe peut limiter la germination durant la maturation, modifiant la densité de précipités après revenu.

III.2.5.1 Caractérisation par DSC

Nous avons donc cherché à vérifier que les trempes lentes, réalisées sur le 7449 et le PA, ne modifiaient pas la précipitation durcissante des états revenus au pic (7449 T651 et PA Pic). Dans les deux cas, nous avons comparé la microstructure de précipitation par des mesures en DSC, avec une grande vitesse de montée (350°C/min), qui limite fortement la précipitation en cours de la montée. Ces mesures permettent de caractériser la précipitation existante par les températures de dissolution des phases, et de quantifier leur fraction volumique par la comparaison des enthalpies de dissolution.

On peut observer, figure III.29, les thermogrammes obtenus pour les trempes lentes et normales des deux matériaux 7449 T651 et PA Pic. Aucune différence significative n'est observée, ni en terme de températures de stabilité des phases, ni en terme de fraction volumique.

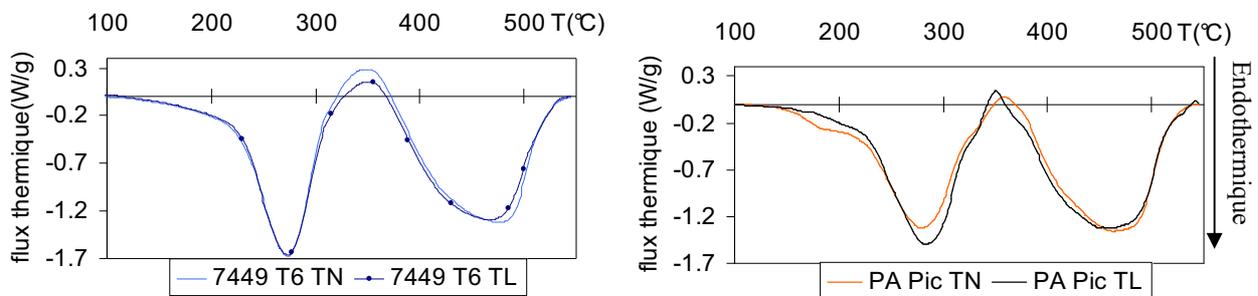


Figure III.29 : Thermogrammes obtenus pour les trempes lentes et normales du 7449 T651 (à gauche) et du PA Pic (à droite), pour une vitesse de montée de 350°C/min. Dans les deux cas, aucune différence significative n'est observée.

III.2.5.2 Conclusion

Que ce soit pour le 7449 T651 ou pour le PA Pic, la précipitation intragranulaire est identique pour les différentes vitesses de trempe, après la mise en solution. La vitesse de trempe lente (~5°C/s), semble donc suffisamment rapide pour n'affecter que les sites de germination hétérogène et notamment les joints de grains et sous-joints de grains.

III.2.6 Evolution de la microstructure au cours du traitement thermique RRA

Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'évolution de la microstructure au cours du traitement thermique RRA est encore peu comprise. Récemment, Tanaka a montré par des observations MET, sur le PA, qu'une évolution de la microstructure est surtout observée à l'intérieur des grains. Nous avons réalisé une étude quantitative, par SAXS, MET et ASAXS, pour mieux comprendre les évolutions de microstructure intragranulaire.

III.2.6.1 Evolution générale de la précipitation

La figure III.30 présente les évolutions de la microstructure de précipitation (rayon de Guinier, rayon médian, intensité intégrée) et de la microdureté au cours d'une réversion (ici à 185°C). L'évolution de la température n'a pas été enregistrée. Le palier de 185°C est atteint après une durée d'environ 1 minute, schématisée par le trait en pointillé. Ces résultats sont comparables à ceux de Gueffroy [Gueffroy, 1981], comme le montre la figure du chapitre I (I.13). Nous noterons que les évolutions du rayon de Guinier et du rayon médian, obtenu par la modélisation du signal de diffusion, sont similaires. Par la suite, nous nous contenterons du rayon de Guinier.

On observe d'abord une dissolution, se traduisant par une baisse rapide de l'intensité intégrée. Nous noterons que celle-ci a lieu principalement pendant la rampe en température. Dans un deuxième temps, un régime de coalescence est observé, caractérisé par une augmentation de la taille des précipités à fraction volumique constante. On distingue néanmoins une légère augmentation de la fraction volumique précipitée durant les premières minutes de la coalescence. Cette augmentation semble en partie expliquer la réaugmentation de la microdureté. Dans notre cas, l'état initial étant légèrement sous-revenu, le maximum de microdureté est obtenu après une légère augmentation du rayon moyen des précipités. Nous noterons que le rayon de Guinier correspondant à ce maximum de dureté (28 Å), est très proche de celui mesuré au pic de dureté du traitement thermique modèle.

Ce comportement peut s'expliquer assez simplement [Nicolas, 2002]. Considérons l'effet Gibbs Thompson, qui suggère une stabilité des précipités dépendante de leur taille. Ainsi, lors de la brutale augmentation en température, la dissolution des plus petits précipités est observée. L'enrichissement en soluté de la matrice qui en résulte, stabilise les précipités non dissous et permet même leur croissance. Celle-ci est accompagnée par une augmentation de la fraction volumique, jusqu'à ce que la fraction volumique d'équilibre soit atteinte.

Contrairement à ce qui est observé, on aurait pu s'attendre à un évolution du rayon moyen des précipités durant la phase de dissolution. M. Nicolas a montré par un modèle basé sur des lois simples, décrivant l'évolution du rayon moyen d'une distribution en taille, que la diminution en taille des précipités qui se dissolvent, est compensée par la croissance des plus gros, se traduisant uniquement par un élargissement de la distribution en taille [Nicolas, 2002].

En effet, comme le montre la figure III.31.a, l'écart type relatif de la distribution en taille des précipités, obtenu par la modélisation, augmente au cours de la réversion. La figure III.31.b illustre l'évolution de la précipitation au cours de la réversion. Ainsi, une réversion de courte durée mène à une précipitation moins dense, plus dispersée en taille, et de rayon moyen proche à la valeur initiale.

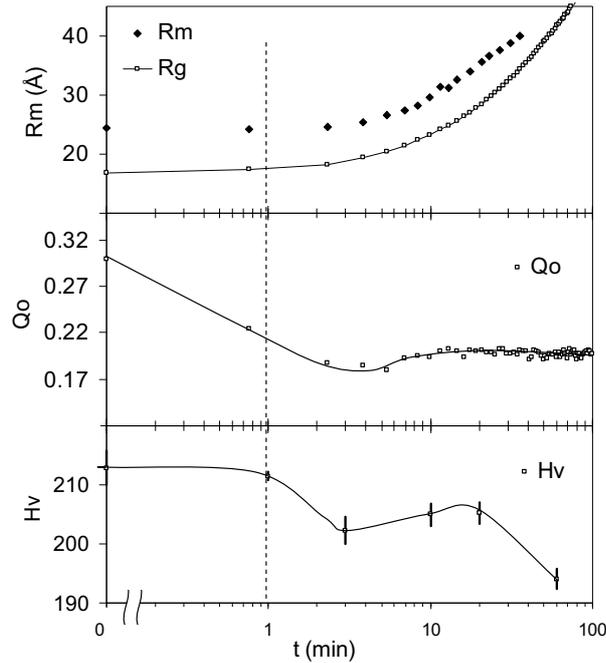


Figure III.30 : Evolution du rayon de Guinier, du rayon médian, de l'intensité intégrée et de la microdureté du PA au cours d'une réversion à 185°C. Ce traitement thermique ne peut pas être considéré comme un traitement isotherme, puisqu'une importante évolution est observée au cours de la rampe (environ une minute).

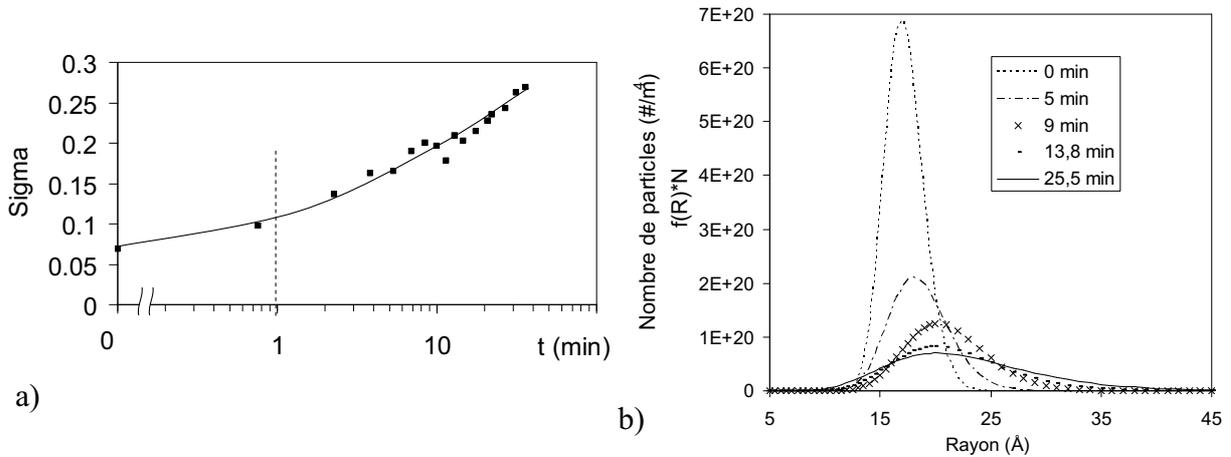


Figure III.31 : a) Evolution de l'écart type relatif de la distribution en taille des précipités au cours d'une réversion à 185°C et b) Evolution de la distribution en taille des précipités, pondérée par la densité de précipités, au cours d'une réversion à 185°C.

III.2.6.2 Influence de la température de réversion

III.2.6.2.1 Evolution de la précipitation durant la réversion

La figure III.32 montre l'impact de la température de réversion sur les évolutions de la microdureté, de l'intensité intégrée et du rayon de Guinier.

Les évolutions de ces paramètres sont similaires pour les quatre températures de réversion, et comparables à ceux précédents décrits. La durée de réversion correspondant au minimum de la

microdureté et de fraction volumique est d'autant plus court que la température de réversion est élevée, ce qui rend compte d'une cinétique de dissolution plus rapide. La fraction volumique asymptotique décroît avec l'augmentation de la température, en accord avec la forme du solvus $\alpha/(\alpha+\eta)$. De même, la température de réversion joue beaucoup sur la vitesse de coalescence, qui est thermiquement activée.

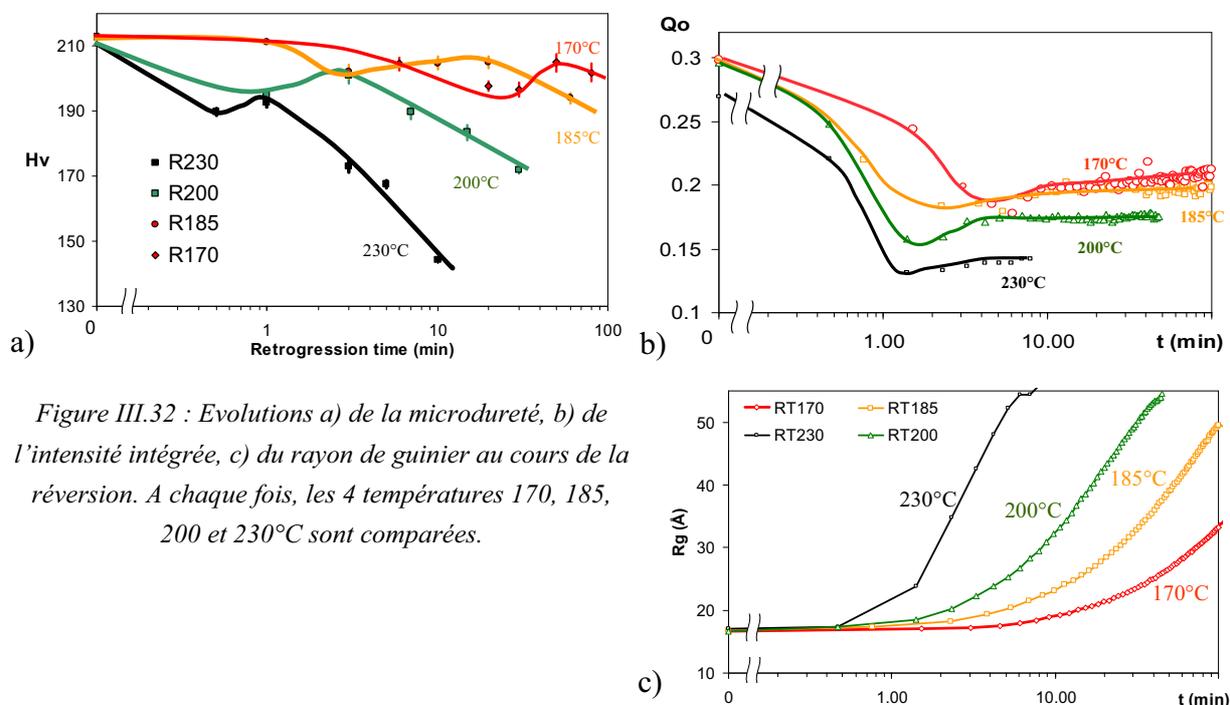


Figure III.32 : Evolutions a) de la microdureté, b) de l'intensité intégrée, c) du rayon de guinier au cours de la réversion. A chaque fois, les 4 températures 170, 185, 200 et 230°C sont comparées.

III.2.6.2.2 Evolution de la précipitation durant le troisième palier

Dans la perspective de mieux comprendre l'influence de la température de réversion du traitement thermique RRA, nous avons étudié les évolutions de la précipitation au cours du revenu final pour quatre températures. Les durées de réversion ont été choisies de manière à obtenir une taille moyenne de précipités identique à l'issue de la réversion (cf. figure III.33.a). Nous noterons que ces durées correspondent aux maximums de dureté respectifs des différentes températures (figure III.32.a).

La figure III.33 regroupe les évolutions de la fraction volumique, de la densité de précipités et du rayon pour les différentes températures, au cours du revenu final à 120°C. Pour pallier aux imprécisions de traitement thermique, menant à des rayons légèrement différents enfin de réversion, nous avons comparé $R_g - R_{g0}$, R_{g0} étant le rayon des précipités en fin de traitement de réversion.

Dans un premier temps, intéressons nous aux évolutions de l'intensité intégrée. Suite aux différences de température de réversion, les fractions volumiques au début du revenu diffèrent. Mais rapidement au cours du revenu à 120°C, les différences disparaissent, tendant vers la fraction d'équilibre à cette température.

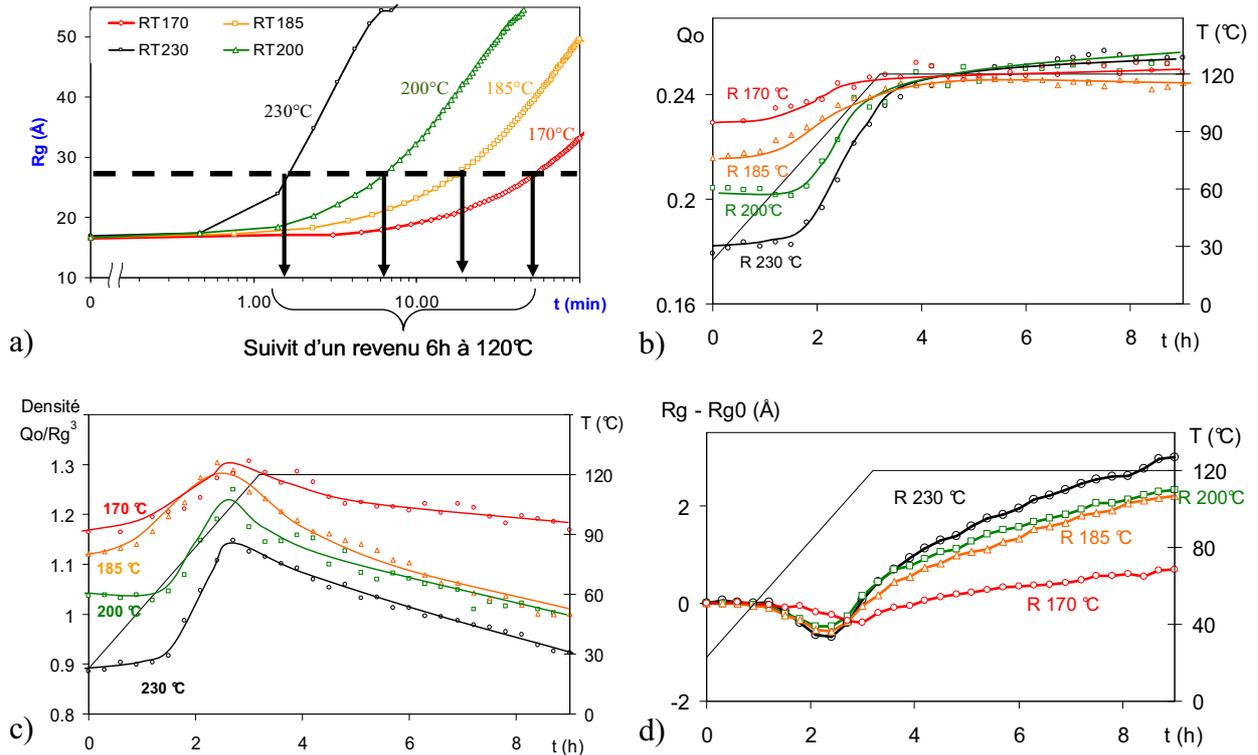


Figure III.33 : a) Définition des durées de réversion aux différentes températures pour obtenir un rayon identique en fin de réversion ; Evolutions pour les différentes températures de réversion de la fraction volumique (b), de la densité de précipités (c) de $R_g - R_{g0}$, R_{g0} étant le rayon des précipités en fin de traitement de réversion.

Concernant les évolutions des rayons moyens, la température de réversion semble aussi avoir son importance. En effet, l'augmentation en taille des précipités, au cours du second revenu, est d'autant plus rapide que la température de réversion était élevée. Ces différences de cinétique de coalescence pourraient provenir, tout comme celles observées entre alliages lors du traitement thermique modèle, d'une différence de composition des précipités ; on ne peut exclure aussi des effets de distribution en taille, puisque la densité de précipités pour la réversion à 230°C n'atteint jamais la valeur de celle des plus basses températures.

Durant la rampe, une diminution du rayon moyen est observée, vraisemblablement due à la germination de nouveaux précipités. En effet, la densité de précipités augmente systématiquement au cours de cette rampe, avant de décroître lors de la coalescence. Au vu des évolutions des densités (figure III.33.c), le taux de germination semble croître avec la température de réversion, ce qui était attendu en raison de l'augmentation de la quantité de solutés.

Les évolutions de l'intensité intégrée, de l'écart-type relatif, du rayon moyen et du facteur de forme au cours d'un traitement thermique RRA complet sont regroupés figure III.34, pour une réversion de 20 minutes à 185°C et un revenu 6h à 120°C.

III.2.6.3 Observations en Microscopie électronique à transmission

Des observations MET ont été réalisées pour confirmer les précédents résultats et notamment la germination de nouveaux précipités durant le rampe du dernier palier. Ces observations ont été faites sur des échantillons ayant subi une réversion à 230°C, pour laquelle la germination semble la plus importante.

La figure III.35 montre les micrographies des différents états : état initial, après la réversion (1min à 230°C), après le traitement RRA complet, et à la fin de la dernière rampe (3h).

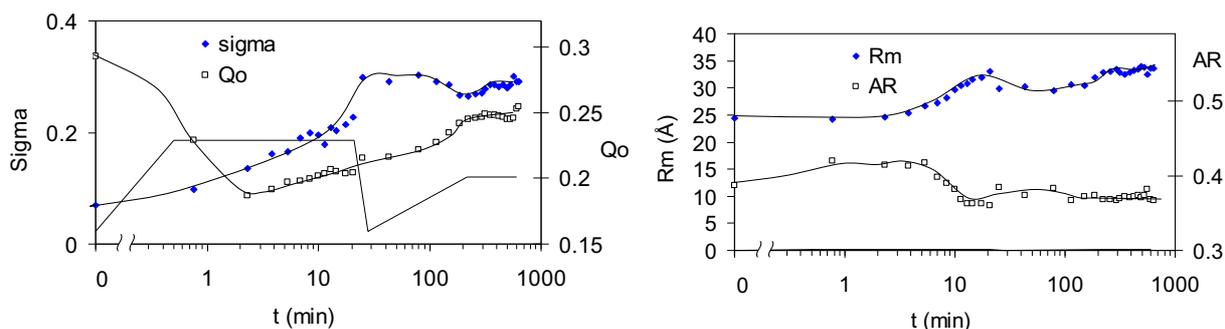
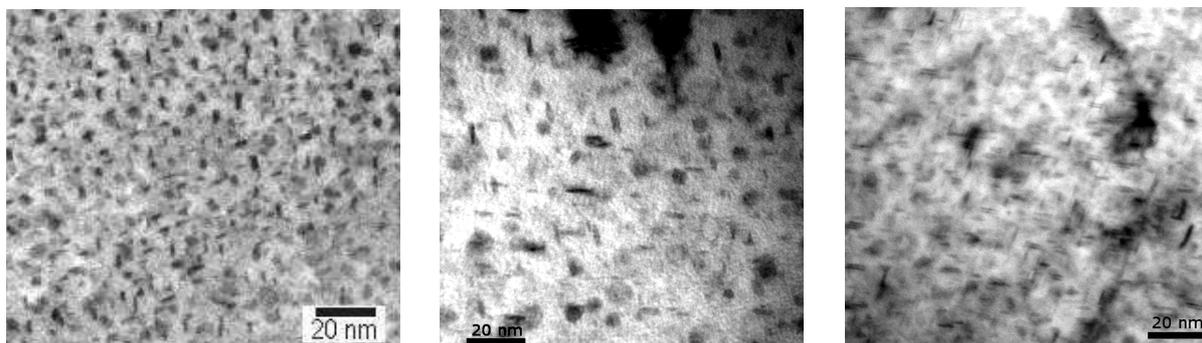


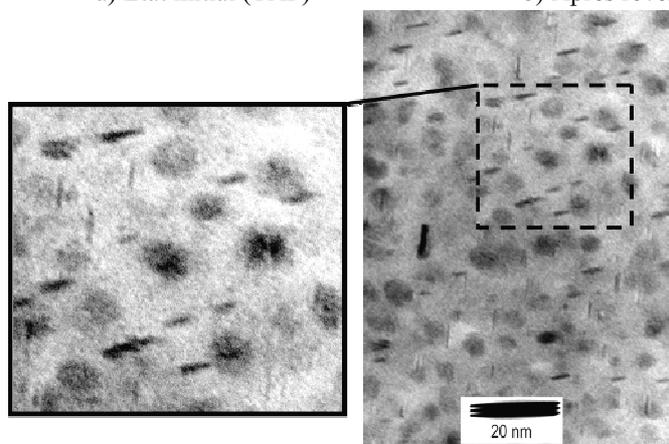
Figure III.34 : Evolutions de l'écart type, de l'intensité intégrée, du rayon moyen et du facteur de forme au cours du traitement RRA complet (R_m : Rayon moyen, AR : Aspect Ratio)



a) Etat initial (TAF)

b) Après réversion

c) Après RRA complet



d) A la fin de la rampe du revenu final (3h)

Figure III.35 : Observations MET au cours du revenu RRA. Imagerie en champ clair selon $[110]_{Al}$ pour différents états métallurgiques : a) état initial (TAF) ; b) après la réversion ; c) après le traitement RRA complet ; d) A la fin de la rampe du troisième palier.

On peut observer une évolution de la précipitation intragranulaire, au cours de la réversion, menant à une précipitation de taille moyenne sensiblement plus grande. Les observations après le traitement complet, révèlent une précipitation dispersée en taille, majoritairement composée d'une précipitation fine, similaire à celle de l'état initial.

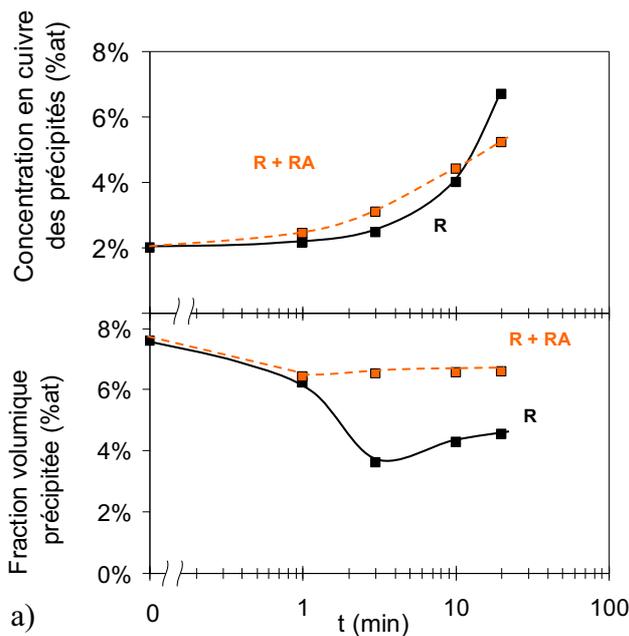
Sur la micrographie correspondant à la fin de la rampe du troisième palier, une précipitation très dispersée est observée, avec notamment de très petits précipités. L'hypothèse d'une germination de nouveaux précipités semble donc cohérente. Ces différentes observations confortent les résultats de SAXS.

III.2.6.4 Mesures d'ASAXS

Les évolutions de composition des précipités, au cours du traitement RRA, ont été étudiées par des mesures de diffusion centrale des rayons X anormale. Les évolutions de composition en cuivre et de la fraction volumique des précipités sont regroupées figure III.36, en fonction de la durée de réversion à 185°C (trait plein) et après réversion de ces mêmes durées et revenu 6h à 120°C (trait en pointillé). Le tableau décrit les compositions des matrices au cours du traitement RRA, estimées à partir des résultats ASAXS (cf. §III.2.3.3).

Une très nette augmentation de la teneur en cuivre des précipités est observée au cours de la réversion, de 2% pour l'état initial à plus de 7% atomique après 20 minutes. Cet enrichissement en cuivre subsiste lors du revenu final. La concentration en cuivre des précipités après le traitement thermique RRA, dont on caractérisera la sensibilité à la corrosion feuilletante, (i.e. 20 min de réversion), est d'environ 5,5% atomique. On notera que celle-ci similaire à un état sur-revenu T7651, et donc plus élevée que celle d'un T651 ou d'une dureté équivalente au RRA.

La comparaison des compositions estimées des matrices, montre un enrichissement de la solution solide en soluté au cours de la réversion, notamment en zinc et magnésium.



At %	C_{Cu}^m	C_{Zn}^m	C_{Mg}^m
TAF	0,6	1,36	~0
R	0,41	2,45	0,94
RRA	0,38	1,4	0,23

Figure III.36 : a) Evolution de la composition en cuivre et de la fraction volumiques des précipités, au cours de la réversion et après le traitement complet (R+RA)

b) Composition estimée en soluté des solutions solides pour les états TAF, R, et RRA

III.3 Microstructure de précipitation intergranulaire

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la microstructure des joints de grains. Nous caractériserons tout d'abord, la précipitation intragranulaire des différents états métallurgiques étudiés. Puis, nous nous intéresserons à la composition des phases présentes.

III.3.1 Caractérisation de la microstructure de précipitation

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les joints de grains des alliages 7000, pour des traitements de revenu industriels, sont partiellement recouverts d'une précipitation de la phase η , qui peut avoir une relation d'orientation avec l'un des grains, entourée par une zone dénudée de précipités (PFZ : *Precipitate Free Zone*). Des dispersoïdes, qui ont pour rôle d'ancrer les joints de grains, font partie de cette microstructure. Ces derniers, étant très minoritaires et ne jouant probablement aucun rôle direct dans le comportement en corrosion, ne seront pas caractérisés.

III.3.1.1 Comparaison des trois alliages et influence du sur-revenu

Nous avons caractérisé la microstructure de précipitation aux joints de grains des trois alliages au pic de dureté du traitement thermique modèle (Pic), ainsi celle du 7449 sur-revenu (Sur) (figure III.37).

Les différents états métallurgiques observés présentent une précipitation sur les joints de grains de la phase η majoritairement sous forme globulaire. Cette précipitation semble évoluer au cours du revenu, passant d'environ de 20-30 nm au pic à environ 50 nm à l'état sur-revenu. Cependant, des plaquettes allongées dans la direction du grain, sont aussi observées. La taille de ces dernières, pouvant atteindre 200 nm de long, est globalement plus importante que celle des précipités globulaires, mais ne semble pas évoluer au cours du revenu.

A l'état Pic pour les trois alliages, une zone dénudée de précipités (PFZ) est observée de chaque côté des joints. Les micrographies en bas à droite de la figure III.37 comparent les PFZ des quatre matériaux. La largeur de celles-ci est similaire pour les trois alliages au Pic, environ égale à 30 nm. A l'état sur-revenu, la zone libre de précipités observée est plus large (environ 50 nm), comme l'illustre la micrographie du 7449 Sur. Ainsi, au cours d'un sur-revenu, la coalescence des précipités aux joints de grains induit un élargissement de la zone dénudée de précipités.

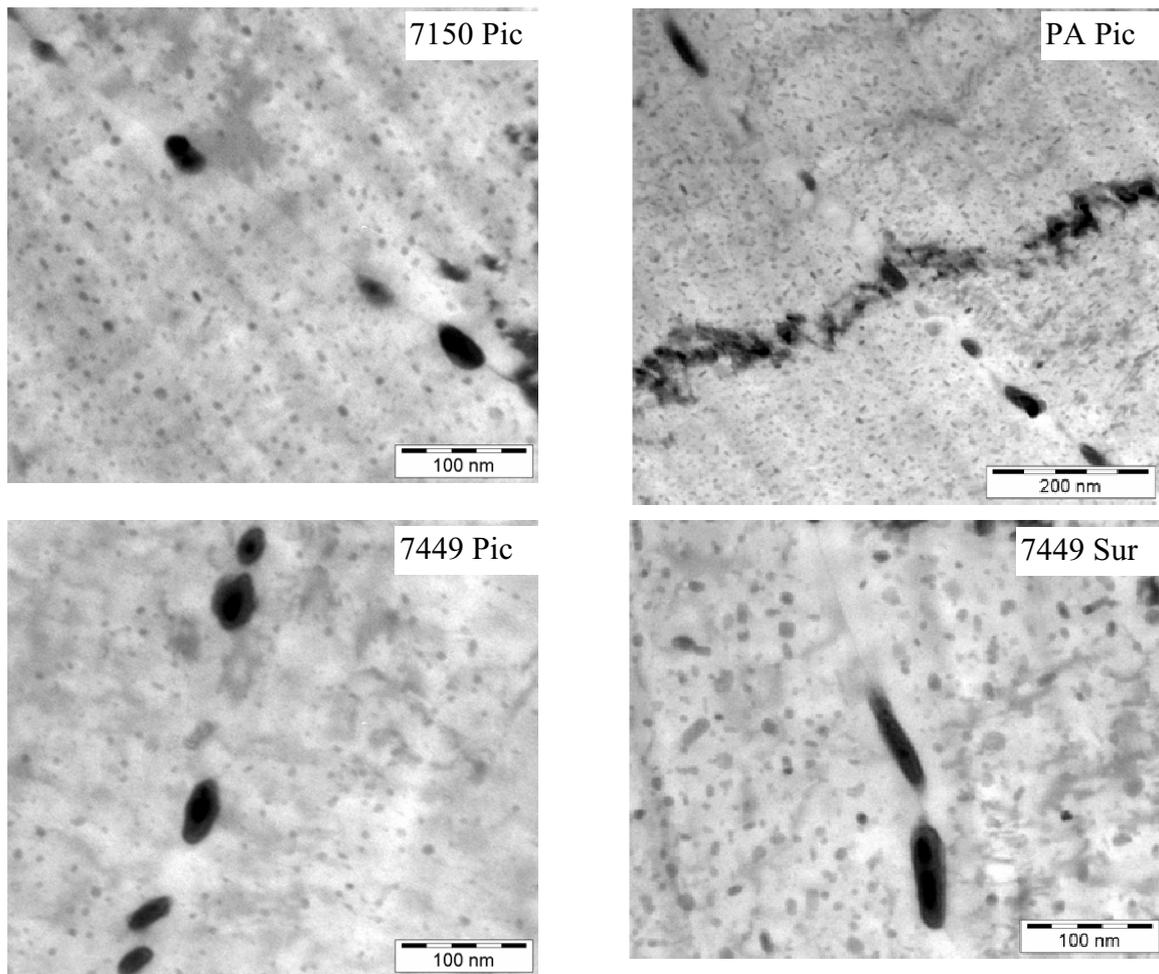
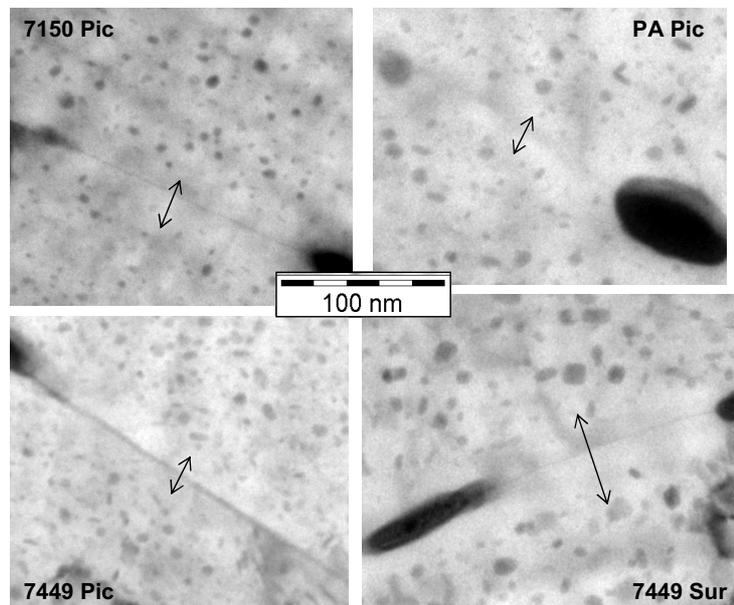


Figure III.37 : Micrographies MET des joints de grains des états Pic des trois alliages et du 7449 Sur. On observe une précipitation globulaire de η , similaire en taille pour les trois alliages au pic de dureté. La précipitation de l'état sur-revenu semble légèrement plus grande.

A droite : Observations MET des différentes zones dénudées de précipités (PFZ) des différents matériaux. Celles-ci sont similaires pour les trois états Pic (~30 nm), et moins larges celle de l'état sur-revenu (~50 nm).



III.3.1.2 Précipitation intergranulaire des états industriels T651 et T7651

Nous avons ensuite caractérisé la précipitation aux joints de grains des états métallurgiques industriels. Comme le montrent les micrographies de la figure III.38, aucune différence notable entre les trois matériaux à l'état T651 n'est observée, même si la microstructure de précipitation intergranulaire du 7150 semble un peu plus avancée (précipités et PFZ plus importants). Ceci est certainement dû à la température de traitement thermique plus élevée (156°C) que celles des deux autres alliages (120 et 135°C). Nous retrouvons, comme pour le traitement modèle, une augmentation de la taille des précipités au cours du sur-revenu, comme l'illustre la micrographie du 7449 T7651 (figure III.38.d).

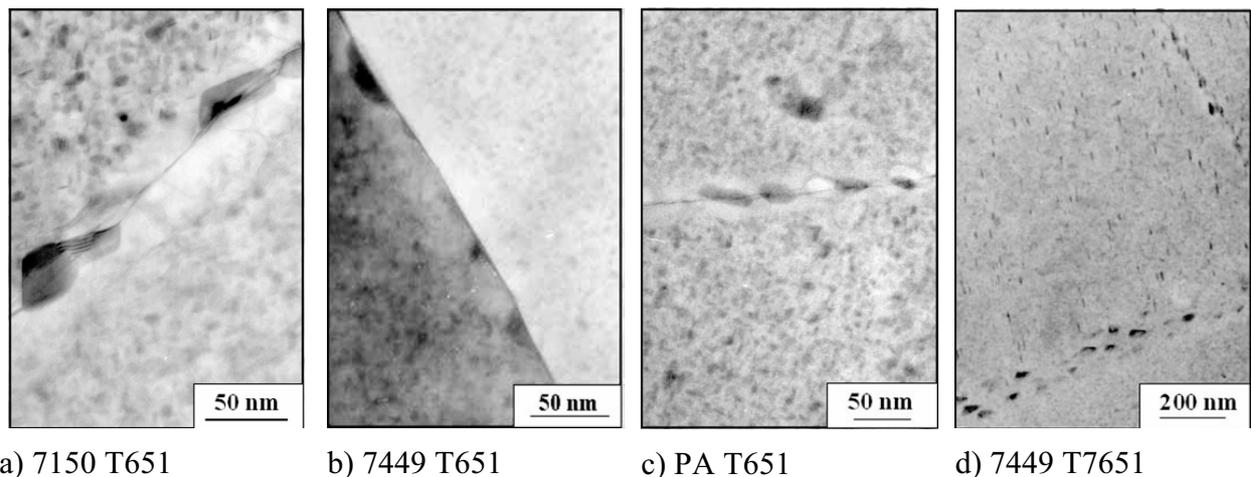


Figure III.38 : Micrographies MET des joints de grains des états T651 des trois alliages et du 7449 T7651

Nous retiendrons de ces observations que la microstructure de précipitation aux joints de grains des états métallurgiques industriels est similaire à celle des états métallurgiques modèles à durée de revenu équivalente.

III.3.1.3 Influence de la trempe au pic de dureté

Dans cette partie, nous avons caractérisé la microstructure intergranulaire pour les différentes vitesses de trempes au pic de dureté. Nous ne distinguerons pas les différences entre alliages, une rapide comparaison nous ayant montré qu'ils avaient un comportement assez similaire.

La caractérisation a été effectuée à partir d'observations en MEB FEG (figure III.39) et en MET (illustrées figure III.40). Une nette différence de taille de la précipitation est observée suivant la vitesse de trempe. Tout comme nous l'avons vu au § III.3.1.1, nous distinguerons deux types de précipités : des précipités minoritaires, très allongés dans le sens du grain, dont la taille est très grande (jusqu'à 600 nm de long pour la trempe lente) et des précipités majoritaires, plus petits, que nous avons caractérisés.

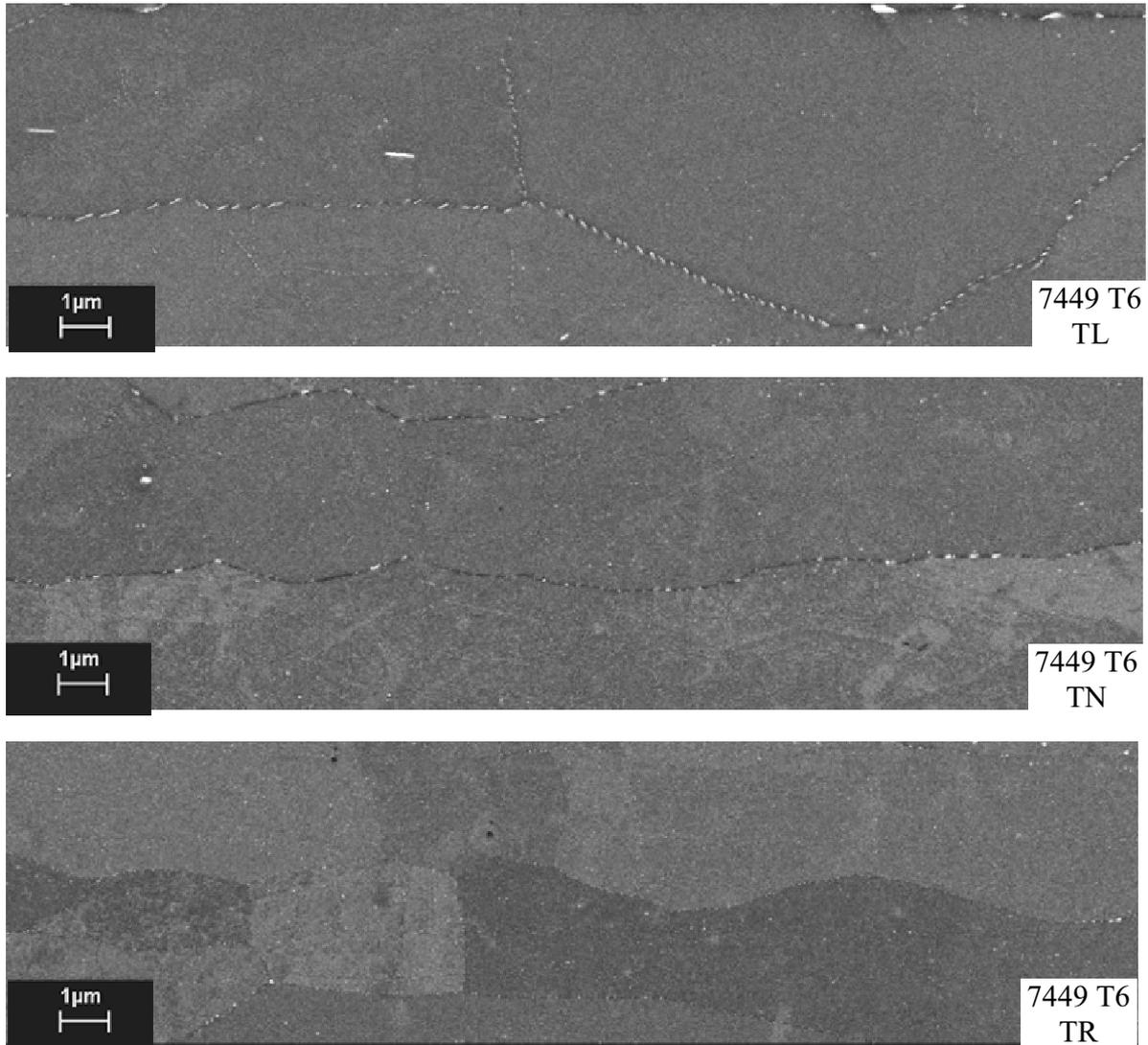


Figure III.39 : Observations MEB FEG des trois trempes du 7449 T651. La différence de précipitation intergranulaire est très visible. (TL, TN, TR : trempe Lente, Normale, Rapide)

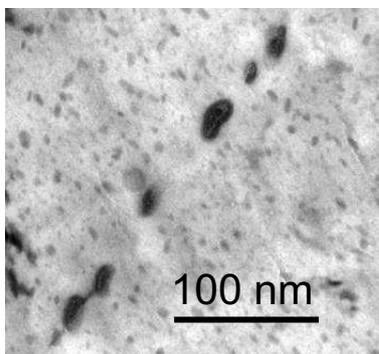
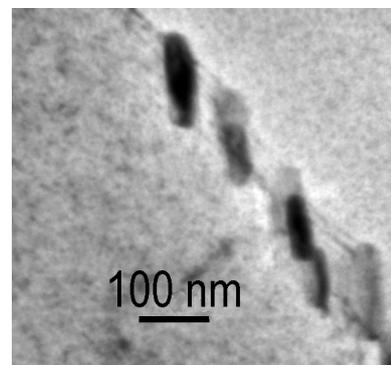


Figure III.40 : Micrographies MET des joints de grains ; à gauche le PA Pic TN et à droite le PA Pic TL.

La trempe lente permet d'obtenir des précipités intergranulaires au moins deux fois plus gros que ceux de la trempe normale



A partir des observations, nous avons essayé de déterminer la taille moyenne des précipités et des zones libres de précipités. Les résultats sont reportés dans le tableau III.8 :

	TL	TN	TR
Précipités majoritaires (grande dimension- nm)	100	30-40	20-30
Largeur de la PFZ (nm)	70	20-30	?

Tableau III.8 : Évaluation à partir des images en microscopie électronique à transmission et à balayage, de la taille moyenne des précipités majoritaires des joints de grains et de la largeur de la zone libre de précipités pour les trois vitesses de trempe après mise en solution.

De par la nature des techniques et la faible taille des zones analysées, ces mesures sont sujettes à de fortes variations. Nous retiendrons, qu'au pic de dureté, la taille des précipités aux joints de grains et la largeur de la PFZ diminuent avec la vitesse de trempe. Ainsi, ces trois matériaux, revenus au pic, ont des microstructures de précipitation intergranulaire différentes. La microstructure des états trempés lentement est, par la taille des précipités et la largeur de la PFZ, similaire à celle observée pour les états sur-revenus.

III.3.2 Composition de la précipitation intergranulaire et des PFZ

III.3.2.1 Composition des PFZ

Des mesures de spectroscopie EDX ont été effectuées par M. Tanaka du CRV, pour tenter de déterminer la concentration en éléments majeurs d'addition des joints de grains et des PFZ. Ces mesures ont été réalisées en MET FEG (JEM2010F 200kV), avec un diamètre de sonde optimale de 1,5 nm.

Les résultats de cette étude ne seront pas présentés dans ce manuscrit. En effet, malgré la faible taille de sonde et la faible épaisseur des échantillons (25 nm), les concentrations obtenues sont trop élevées (supérieures certaines fois à la composition nominale des alliages). Nous noterons que certaines des micrographies de la précipitation intergranulaire, obtenues par Tanaka sur nos alliages seront utilisées dans ce manuscrit.

III.3.2.2 Phases modèles par précipitation de surface

Nous avons réalisé de la précipitation de surface sur les trois alliages étudiés, en vue de reproduire une précipitation à l'équilibre, certainement proche de la précipitation intergranulaire.

III.3.2.2.1 Phases modèles

La figure III.41 montre la précipitation de surface obtenue pour le 7449. Des microstructures similaires ont été obtenues pour les deux autres alliages, mais nous ne les présenterons pas dans ce manuscrit. Sur cette micrographie, nous pouvons observer les intermétalliques Al_7Cu_2Fe et Mg_2Si , qui semblent servir de site de germination à la phase η . Les précipités η obtenus par précipitation de surface, dont la grande dimension peut atteindre 20 μm , sont homogènes en composition. Leur composition peut donc être mesurée par spectroscopie EDX. Par contre, la mesure de la composition de la matrice en équilibre avec ces phases, dont la

composition est certainement proche de celle de PFZ n'a pas pu être mesurée, à cause de la présence d'une fine précipitation dans la matrice (cf. figure III.41)

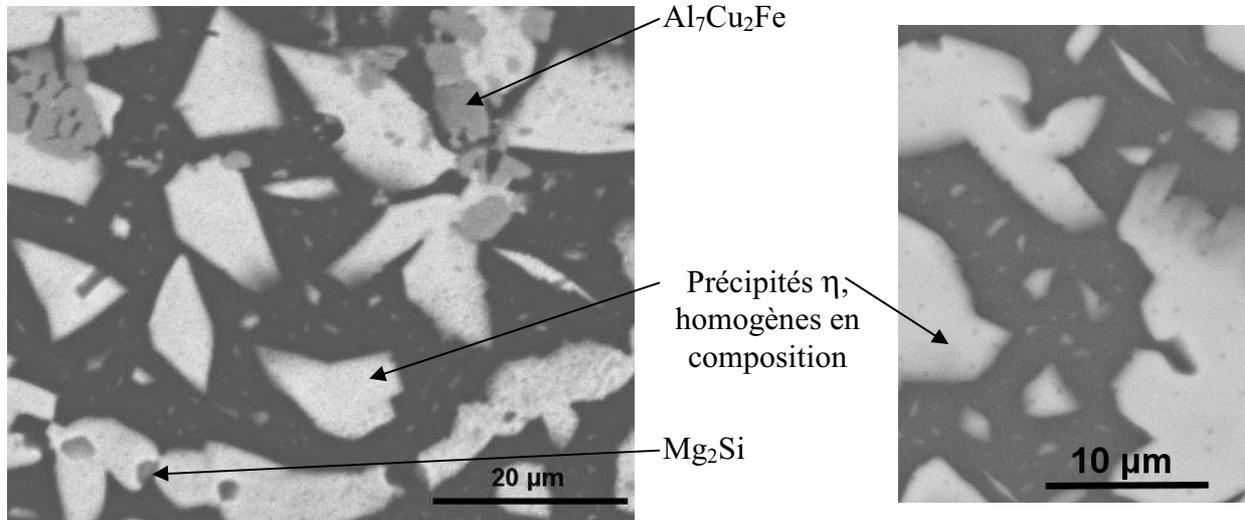


Figure III.41 : Observation de la précipitation de surface obtenue pour le 7449.

III.3.2.2.2 Composition des phases obtenues sur les trois alliages

L'analyse des phases a été réalisée par EDS (Electron Dispersive Spectrometry) avec une tension d'accélération de 12kV. On a baissé au maximum la tension d'accélération pour essayer d'obtenir la poire d'interaction la plus faible possible, tout en gardant une tension d'accélération permettant l'excitation des différents éléments (les détails sont décrits dans le chapitre II). Les compositions obtenues pour les trois alliages sont reportées dans le tableau III.9.

		Mg	Zn	Al	Cu	Cu/Zn
7150	C (at%)	33,2	38,6	14,9	13,3	0,35
	écart-type	1,1	1,1	0,8	0,7	
7449	C (at%)	33,3	38,3	14,6	13,8	0,36
	écart-type	1,2	1,6	0,5	0,6	
PA	C (at%)	33,9	42,2	11,3	12,6	0,30
	écart-type	0,6	1,9	0,6	2,0	

Tableau III.9 : Composition des phases obtenues par précipitation de surfaces sur les trois alliages par analyse EDS

Les compositions de la phase η obtenues pour les trois alliages sont cohérentes avec la stoechiométrie $Mg(Zn,Al,Cu)_2$. Les différences de composition des précipités des trois alliages sont faibles, mais une influence de la composition globale est tout de même observée.

On retrouve, comme pour la précipitation durcissante, une teneur en zinc d'autant plus élevée que l'alliage est riche en zinc.

Ces compositions sont similaires à celles obtenues pour la précipitation durcissante par sonde atomique ou par ASAXS, avec une teneur en aluminium avoisinant les 15%, notamment pour le 7150 et le 7449. Néanmoins, ces phases grossières présentent une teneur en cuivre supérieure (~13-14%) à celles de la précipitation nanométrique, qui pouvait atteindre 10% pour les états sur-revenus. Cette différence est cohérente avec l'enrichissement en cuivre mesuré au cours du revenu sur la précipitation intragranulaire.

Au vu de ces résultats, la composition des précipités intergranulaires est certainement proche de celle des précipités intragranulaires dans l'état sur-revenus. Cependant, l'élargissement de la PFZ observé au cours du revenu, montre qu'un flux de soluté du grain vers le joint participe à la coalescence des précipités intergranulaires. Ainsi, il semble raisonnable de penser que l'enrichissement en cuivre observé pour la précipitation durcissante, ait aussi lieu pour la précipitation intergranulaire.

III.3.3 Bilan sur la microstructure intergranulaire

La précipitation intergranulaire évolue au cours d'un revenu, passant d'une taille moyenne d'environ 20-30 nm au pic de dureté, à environ 50 nm pour les états sur-revenus. La même tendance est observée pour la PFZ, qui passe de 30 à 50 nm au cours d'un sur-revenu. Cette microstructure aux joints de grains au pic de dureté dépend fortement de la vitesse de trempe après la mise en solution. Les trois vitesses de trempe étudiées permettent ainsi de faire varier le taux de couverture ainsi que la taille des précipités de manière graduelle. La précipitation de l'état trempé lentement est similaire à celle d'un état sur-revenu.

III.4 Discussion

III.4.1.1 Evolution de la composition en cuivre

A travers la caractérisation fine de la précipitation des différents états métallurgiques, nous avons mesuré une composition en cuivre des précipités très variable, de 0 à 14% atomique.

Nous pouvons proposer une explication quant aux évolutions de composition en cuivre des précipités.

- *Composition de la précipitation durcissante*

La composition des phases, obtenues par précipitation de surface, tend à montrer que la composition d'équilibre de η est riche en cuivre (12-14 %at.). En effet, les compositions de ces phases dans les trois alliages sont proches, et ne semblent pas dépendre (ou peu) de la composition nominale de l'alliage. Le rapport Cu/Zn des compositions atomiques des précipités est compris entre 0,30 à 0,36 (cf. tableau III.9), alors que ce même rapport varie de 0,16 à 0,36 pour les compositions nominales.

Ainsi, l'enrichissement en cuivre au cours du revenu peut être vu comme un retour à l'équilibre thermodynamique. La composition des précipités des états sous-revenus serait donc contrôlée par la cinétique. Effectivement, aux températures de revenu, la différence des

constantes de diffusion du zinc et du cuivre dans l'aluminium est d'un rapport dix (cf. figure III.9.c). De plus, ces précipités se forment dans une matrice beaucoup plus riche en zinc qu'en cuivre. Avec ce raisonnement, il est logique d'observer des différences de compositions entre les trois alliages.

Essayons, maintenant de comprendre l'enrichissement en cuivre des précipités au cours de la réversion. Tout d'abord, on peut noter que la distribution en taille des précipités s'élargit, avec un rayon moyen presque inchangé. Ce phénomène semble résulter de la dissolution des petits précipités instables à cette température, et de la croissance des plus gros. Cette fois-ci, au cours de la dissolution, les différences de constante de diffusion favorisent le départ du zinc, et donc l'enrichissement en cuivre des précipités.

Néanmoins, cette interprétation ne tient pas compte de la nature des phases précipitées. Les observations MET, montrent clairement une évolution de la précipitation, composée majoritairement de la phase η' au pic de dureté et de la phase η pour les états sur-revenus. Ainsi, des différences de composition entre ces deux phases sont envisageables. Toutefois, ces évolutions de composition seront aussi contrôlées par la cinétique. De plus, la présence de cuivre accélère la formation de η' à partir des zones GP, et stabilise la phase η' [Sanders, 1976]. Il est donc difficile d'imaginer que le cuivre ne participe pas à la précipitation de cette phase.

- *Précipitation aux joints de grains*

La diffusion du soluté aux joints de grains étant très rapide, par rapport à celle dans le grain, on peut faire l'hypothèse que les précipités sont proches de leur composition d'équilibre. Ainsi, les mesures des compositions de la précipitation de surface suggèrent des compositions de précipités similaires entre alliages, et une incorporation importante de cuivre (12-14% at). Cependant, l'évolution de la largeur de la PFZ au cours du revenu, met en évidence la participation du soluté de la matrice dans l'évolution en taille de ces précipités. Une évolution de la composition des précipités est donc envisageable.

Selon Adler, la distance moyenne entre précipités aux joints de grains augmente de manière non négligeable au cours d'un sur-revenu, de par leur coalescence [Adler, 1971]. Ainsi, la microstructure intergranulaire des états sur-revenus, pourrait avoir une distance inter précipité plus importante que celle des trempes lentes. Nous noterons que nos observations MET ne corroborent pas cette hypothèse.

III.4.1.2 Différences de propriétés mécaniques des trois alliages

La différence de propriétés mécaniques des trois alliages au pic de dureté, ne provient pas d'une différence de rayon critique de transition cisaillement/contournement. En effet, au pic de dureté du traitement thermique modèle, les trois alliages présentent des précipités de taille similaire. Néanmoins, à cet état métallurgique, les mesures d'ASAXS révèlent une différence de fraction volumique précipitée, qui est donc vraisemblablement à l'origine des différences de propriétés mécaniques.

Après le pic de dureté, nous pouvons considérer que le mécanisme du contournement d'Orowan des précipités par les dislocations contrôle la limite élastique. La limite élastique suit alors la relation :

$$\Delta\sigma_p = k \cdot f_V^{1/2} \cdot \frac{1}{r} = k' \cdot f_V^{1/2} \cdot \frac{1}{Rg} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta\sigma_p \cdot Rg}{f_V^{1/2}} = k' \quad \text{III.8}$$

avec k et k' des constantes, r le rayon moyen des précipités et Rg le rayon de Guinier.

Nous avons donc tracé l'évolution $H_V \cdot Rg / (f_V)^{1/2}$ (cf. équation III.8) au cours du traitement thermique de revenu, après le pic de dureté (cf. figure III.42). Nous avons supposé une variation linéaire de la limite élastique avec la microdureté, ce qui est une bonne approximation pour les alliages 7000 [Deschamps, 1997]. Nous ne trouvons que très peu de différences entre alliages et les évolutions sont similaires : on observe une augmentation du rapport $H_V \cdot Rg / (f_V)^{1/2}$, qui tend ensuite vers une valeur constante. L'augmentation peut être expliquée par une transition contournement / cisaillement progressive. En effet, si cette transition résulte d'une perte de cohérence des précipités de par leur taille, alors les plus petits précipités resteront cisailables.

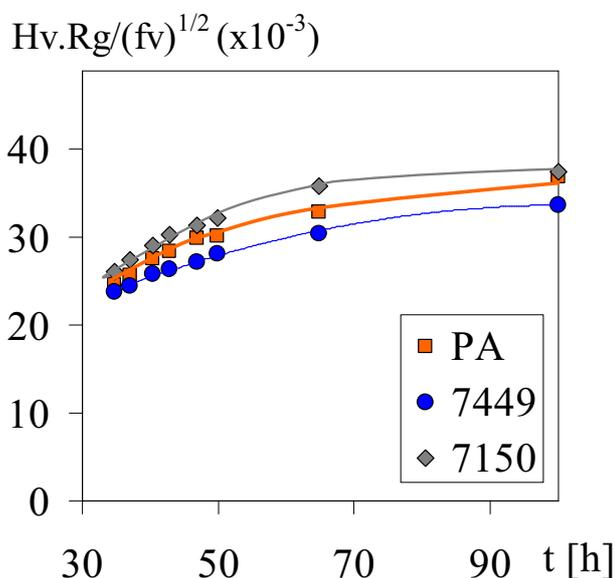


Figure III.42 : Evolution de $H_V \cdot Rg / (f_V)^{1/2}$ au cours du revenu, après le pic de dureté. Si la limite élastique était contrôlée par un contournement d'Orowan des précipités par les dislocations, alors cette grandeur ($H_V \cdot Rg / (f_V)^{1/2}$) serait constante.

III.4.1.3 Evolution de la composition des précipités au sein d'une même population

Etudions plus en détails les signaux de diffusion, obtenues pour les différentes énergies. La figure III.43.a présente l'évolution de $Iq^2 = f(q)$, obtenue pour le PA Pic aux deux énergies 9477 et 9652 eV, proches du seuil du Zn. La différence de signal de diffusion provient de la différence de contraste électronique entre les précipités et la matrice, qui diffère pour ces deux énergies.

En effet, dans un modèle à deux phases, l'intensité de diffusion à un vecteur q est décrite par la relation : $I(q, E) = \Delta\rho(E)^2 \cdot V_{at}^2 \cdot S(q)$.

Ainsi, la normalisation de l'intensité par l'intensité à un vecteur q_0 donné devrait être indépendante de l'énergie:

$$\frac{I(q, E)}{I(q_0, E)} = \alpha \cdot S(q) \quad \text{III.9}$$

Or la normalisation des deux signaux, obtenues à 9477 et 9652 eV, de manière à ramener le maximum de Iq^2 à 1, ne les superpose pas, comme le montre la figure III.43.b. Il semblerait donc que le contraste électronique entre la matrice et les précipités dépende du vecteur q . En d'autres termes, il est vraisemblable que la composition des précipités au sein d'une même population soit dépendante de leur taille. Cette observation, illustrée dans ce manuscrit sur le PA Pic est valable sur les trois alliages et pour beaucoup d'états métallurgiques.

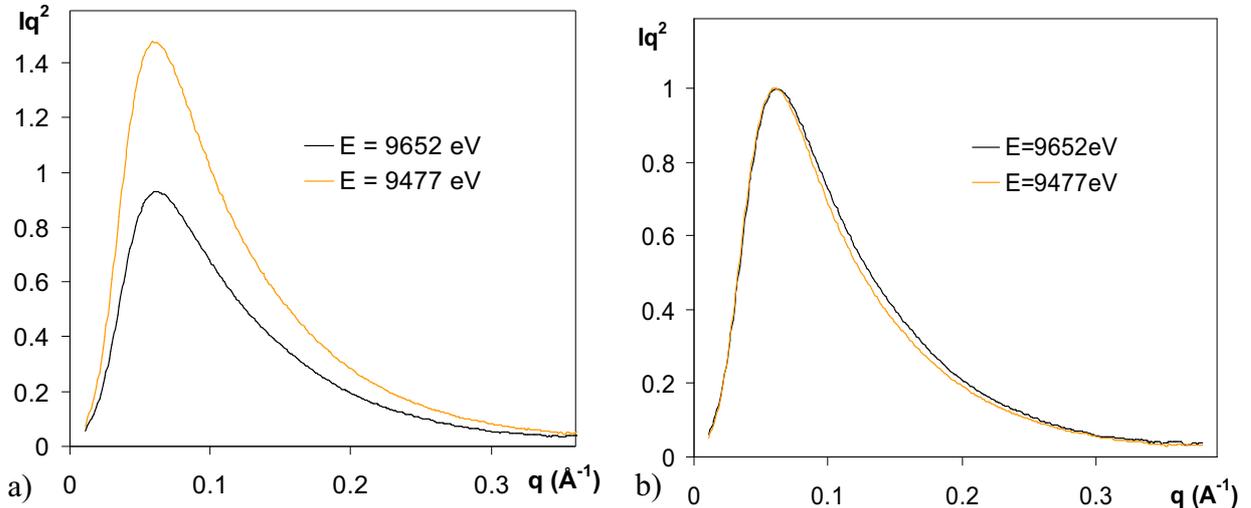


Figure III.43 : Courbes $Iq^2=f(q)$ du PA Pic, obtenues aux deux énergies : 9477eV et 9652eV ; a) données brutes ; b) après normalisation des contrastes des précipités majoritaires.

Pour essayer de comprendre l'origine de ces différences, nous avons simulé le signal de diffusion, qui tient compte d'une variation de composition au sein de la population des précipités. Pour simplifier le problème, nous avons considéré une distribution log-normale de sphères. L'intensité de diffusion à un vecteur q , pour un rayon R et une énergie E s'écrit :

$$I(q, R, E) = \Delta\rho(E, R)^2 V_{at}^2 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad \text{III.10}$$

avec un contraste électronique entre la matrice et les précipités, à une énergie E et pour un rayon R obtenu par la relation :

$$V_{at} \Delta\rho(E, R) = \sum f_i(E) C_i^p(R) - \sum f_i(E) C_i^m \quad \text{III.11}$$

On obtient l'intensité de diffusion à un vecteur q par l'intégration suivante:

$$I(q, E) = \int I(q, R, E) f(R) dR \quad \text{III.12}$$

Considérons une évolution de concentration en cuivre décrite figure III.44 : élevée pour les précipités de petite taille (~17% atomique) et pauvre pour les gros (4% atomique). Les courbes de diffusion $Iq^2=f(q)$ simulée aux deux énergies et normalisée pour ramener le maximum à 1, sont illustrées figure III.44. La comparaison des deux signaux, révèle les

mêmes tendances que celles observées sur le PA Pic. Ainsi, la différence de signal de diffusion semble provenir d'une évolution de la composition des précipités avec leur taille.

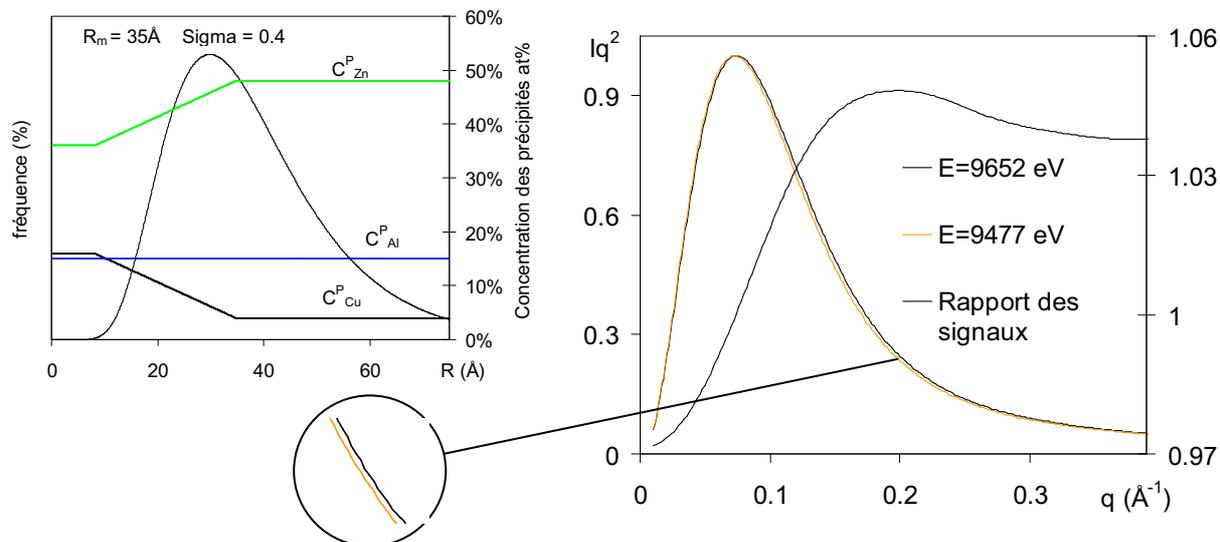


Figure III.44 : Signaux de diffusion simulés et normalisés pour une distribution log-normale de sphères, dont la composition varie avec la taille des précipités, aux énergies 9652 et 9477eV. La variation de la composition des précipités avec leur taille est décrite à gauche.

Nous pouvons proposer une explication quant à la différence de composition des précipités au sein d'une même population, et notamment la teneur en cuivre plus importante des petits précipités. En effet, nos précédents résultats montrent que les précipités des états sous-revenus sont pauvres en cuivre. Ainsi, leur croissance va appauvrir la matrice en zinc, et le rapport Cu/Zn de la solution solide va augmenter. De ce fait, les précipités les plus petits, ayant germés en dernier, et donc dans une matrice avec un rapport Cu/Zn plus grand, seront plus riches en cuivre. De plus, l'arrivée d'un atome de cuivre au sein d'un petit précipité aura une influence beaucoup plus importante sur la composition, que pour un précipité de grande taille. Ainsi, cette différence de composition au sein de la même population résulte de l'augmentation moyenne de la composition en cuivre de la population au cours du traitement thermique.

III.5 Bilan sur la caractérisation métallurgique

Les trois alliages ont une structure granulaire peu recristallisée et fortement allongée dans la direction de laminage. Pour les trois matériaux, on retrouve les mêmes intermétalliques Mg_2Si et Al_7Cu_2Fe , dont la fraction volumique est légèrement plus faible dans le PA.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la caractérisation métallurgique fine des différents états métallurgiques de ces trois alliages, présentant une séquence de précipitation similaire. Voici ce qu'il en ressort :

Effet de la composition de l'alliage au pic de dureté

La composition de la matrice dépend fortement de la composition globale de l'alliage au pic de dureté. La teneur en zinc augmente du 7150 au PA, alors que celles du magnésium et du cuivre diminuent. On n'observe aucune différence notable en terme de taille, nature (majoritairement η') et forme des précipités entre les alliages, avec un rayon de Guinier d'environ 28 Å.

Aucune différence significative de microstructure aux joints de grains n'est observée.

Effet du revenu

Au cours d'un sur-revenu, la matrice s'appauvrit en soluté. La population de précipités au pic de dureté est majoritairement constituée de la phase η' . La taille moyenne de la population croît au cours du sur-revenu et se transforme en η . Au cours du sur-revenu, les précipités s'enrichissent en cuivre, passant de 4-6 % à 8-10% atomique, et s'appauvrissent conjointement en zinc.

La microstructure aux joints de grains, évolue légèrement au cours du sur-revenu, passant d'une taille moyenne des précipités de 20-30 nm à environ 50 nm.

Effet de la vitesse de trempe au pic de dureté

La gamme de vitesse de trempe étudiée n'a pas d'influence sur la précipitation intragranulaire. Elle modifie cependant de manière importante la précipitation intergranulaire. La taille moyenne des précipités est de 20-30 nm pour la trempe rapide et d'environ 100 nm pour la trempe lente.

Effet du traitement RRA

La réversion permet un enrichissement de la solution solide, notamment en Zn et Mg, et un élargissement de la distribution en taille des précipités, avec une faible évolution du rayon moyen. Au cours de la réversion, on observe un enrichissement en cuivre des précipités, qui subsiste après le traitement RRA complet. Au cours du revenu final, la germination de nouveaux précipités est observée, permettant le développement d'une fine précipitation de η' .

Chapitre IV. Caractérisation de la sensibilité à la corrosion feuilletante..	137
IV.1 Caractérisation électrochimique générale	137
IV.2 Test EXCO	139
IV.2.1 Résultats expérimentaux	139
IV.2.2 Interprétation et discussion.....	145
IV.3 Essais à l'abandon avec une caverne artificielle.....	149
IV.3.1 Conditions de mesure	150
IV.3.2 Résultats et discussion.....	152
IV.3.3 Conclusion.....	154
IV.4 Mise au point d'un essai galvanostatique.....	155
IV.4.1 Introduction et but de l'essai	155
IV.4.2 Mise en place de l'essai.....	155
IV.4.3 Quantification du signal	158
IV.5 Faciès de l'endommagement : origine des transitoires	161
IV.5.1 Observations en surface	161
IV.5.2 Observations en coupe (plan L/TC)	161
IV.5.3 Discussion et synthèse.....	163
IV.6 Effet de la microstructure.....	163
IV.6.1 Evolution de la sensibilité lors d'un sur-revenu.....	164
IV.6.2 Effet de la vitesse de trempe	166
IV.6.3 Traitement thermique RRA.....	167
IV.6.4 Comparaison des trois alliages	168
IV.6.5 Conclusion.....	170
IV.7 Attaque transverse : plan TL/TC	170
IV.7.1 Essai galvanostatique transverse sur le PA Pic	170
IV.7.2 Vieillessement en milieu aéré	171
IV.8 Sensibilité à la corrosion intergranulaire.....	175
IV.9 Synthèse.....	177

Chapitre IV. Caractérisation de la sensibilité à la corrosion feuilletante

Dans ce chapitre, après la caractérisation métallurgique, nous caractériserons le comportement en corrosion des différentes microstructures. Pour cela, nous commencerons par une étude électrochimique générale des alliages, notamment par la mesure des potentiels de piqûre. Puis nous caractériserons la sensibilité à la corrosion feuilletante des différents états métallurgiques étudiés, par différentes méthodes : test EXCO, mesures au potentiel d'abandon avec un montage comportant une caverne artificielle, et des essais galvanostatiques. Enfin, nous réaliserons des essais complémentaires (vieillessement en atmosphère humide...), nécessaires à la compréhension des mécanismes.

IV.1 Caractérisation électrochimique générale

Nous avons tout d'abord réalisé une mesure des potentiels de piqûre dans une solution 1M NaCl des états industriels T651 des trois alliages, par deux méthodes différentes : l'ASTM G69 et par des polarisations anodiques (cf. chapitre II). Les résultats des 3 matériaux sont regroupés dans le tableau IV.1. Ces deux méthodes donnent des résultats similaires.

	E_{piq} polarisation (± 5 mV/ECS)	E_{piq} ASTM G69 (± 5 mV/ECS)
7150 T651	-731	-734
7449 T651	-732	-740
PA T651	-767	-773

Tableau IV.1 : Potentiels de piqûre des 3 alliages à l'état T651 dans NaCl 1M

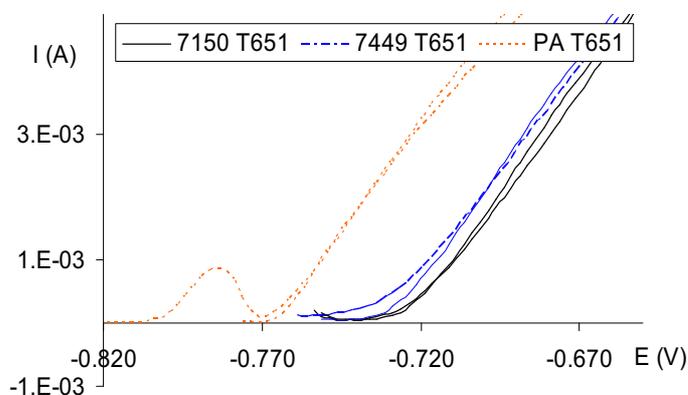


Figure IV.1 : Courbes des polarisation anodique sur les trois alliages au pic de dureté

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la composition chimique de l'alliage, pour une microstructure similaire (état T651), sur le potentiel de piqûre. Le potentiel de piqûre est d'autant plus élevé que l'alliage est riche en zinc et pauvre en cuivre. Nos résultats sont en accord avec la littérature, où les mêmes influences du cuivre et du zinc sur le potentiel de piqûre à l'état T6 de différents alliages de la gamme 7000 sont observées [Qingjiang, 2004; Raetzer-Scheibe, 1994; Ramgopal, 2001]. Selon Hollingsworth, le zinc en solution solide baisse le potentiel de piqûre puisqu'il déstabilise le film passif [Hollingsworth, 1987]. Cette hypothèse a été confortée par des mesures XPS, qui ont mis en évidence la présence du zinc et du magnésium dans le film passif [Garrido, 1999; Qingjiang, 2004; Puiggali, 1998]. Contrairement au zinc, le cuivre en solution solide anoblit l'alliage [Ramgopal, 2001].

Il semble néanmoins intéressant de noter, que contrairement à ce qui est observé pour les aciers, l'étape d'amorçage de la piqûration des alliages d'aluminium n'est pas une étape limitante, et ne peut alors pas être considérée comme un critère de résistance à la corrosion [Gimenez, 1981; Reboul, 1997].

Pour le PA et le 7449, un maximum anodique est observé lors des polarisations anodiques (comme le montre la figure IV.1). De nombreuses études ont cherché à comprendre l'origine de ce maximum anodique, observé uniquement pour les états revenus au pic, pensant qu'il avait un rapport avec leur sensibilité à la corrosion feuilletante. Une récente étude montre que ce maximum anodique correspond à la dissolution en surface d'une fine couche (100nm) (comme l'illustre la figure IV.2), résultante du polissage mécanique [Zhao, 2007 a et b]. Dans cette fine couche, la forte déformation a engendré la dissolution de la majorité des précipités, cisailables. Cette couche, enrichie en zinc, est moins noble que la matrice. Selon eux, pour les états sur-revenus, ce phénomène n'est pas observé, puisque les précipités sont contournables, et ne peuvent donc être dissous par déformation plastique.

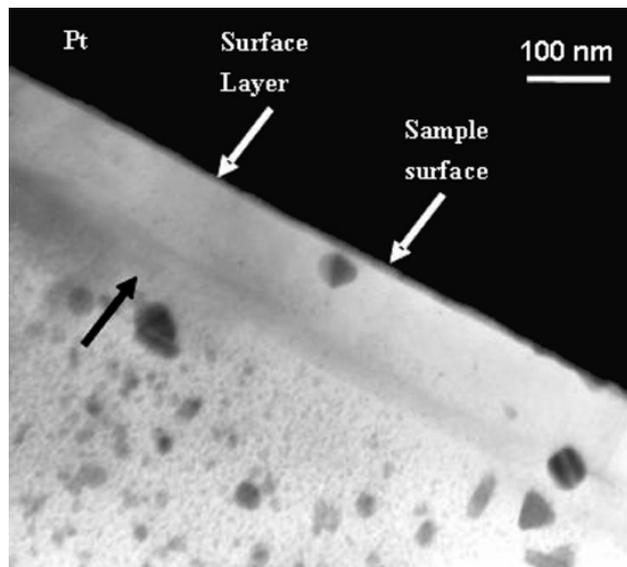


Figure IV.2 : Observation MET de la fine couche, dans laquelle les précipités ont été dissous par la déformation plastique lors du polissage (7075 T6 ; Zhao, 2007)

Nous avons ensuite mesuré les potentiels de piqûre dans un milieu, qui est celui, que nous avons utilisé par la suite pour caractériser la sensibilité à la corrosion feuilletante (§IV.4). C'est une solution aérée 1M NaCl, 0,25M NaNO₃, 0,33AlCl₃. Cette mesure a été faite sur les états au pic de dureté et sur-revenu du traitement thermique modèle (Pic, Sur) et T3 (juste après trempe) des trois alliages, ainsi que sur les états industriels PA T651 et T7651. Le tableau IV.2 décrit le potentiel mesuré pour les différentes nuances.

	E_{piq} (± 3 mV/ECS)		E_{piq} (± 3 mV/ECS)		E_{piq} (± 3 mV/ECS)
7150 Pic	-598	7150 Sur	-631	7150 T3	-670
7449 Pic	-615	7449 Sur	-650	7449 T3	-693
PA Pic	-644	PA Sur	-693	PA T3	-715
PA T651	-641	PA T7651	-671		

Tableau IV.2 : Potentiels de piqûre dans une solution aérée 1M NaCl, 0,25M NaNO₃, 0,33AlCl₃

Au vu des ces résultats, il semblerait que la valeur du potentiel de piqûre soit dépendante à la fois de la composition chimique et de l'état métallurgique. Tout comme dans la solution 1M NaCl, on retrouve des potentiels de piqûre d'autant plus nobles que l'alliage est riche en cuivre et pauvre en zinc. Concernant les différences observées entre les états métallurgiques, le potentiel de piqûre des états sur-revenus est plus élevé que celui des états au pic de dureté correspondants. Zhao et Frankel montrent le même effet du sur-revenu sur le 7075 [Zhao, 2007]; ils montrent, que de l'état T3 (après trempe) jusqu'au pic de dureté (T6), le potentiel de piqûre augmente avec la durée de revenu, et qu'ensuite il diminue au cours du sur-revenus. Selon Maitra et English cette évolution s'explique par une incorporation du cuivre dans les précipités lors du sur-revenu, ce qui appauvrit la matrice en cuivre et de ce fait la rend moins noble [Maitra, 1981]. Ainsi, il semblerait que les précipités durcissants soient trop petits pour être considérés comme une entité électrochimique, mais qu'ils jouent de manière indirecte sur le potentiel de piqûre, en modifiant la composition de la matrice.

IV.2 Test EXCO

IV.2.1 Résultats expérimentaux

IV.2.1.1 Test EXCO standard

Nous avons commencé la caractérisation de la sensibilité à la corrosion feuilletante des différents états métallurgiques, par le test Standard EXCO (décrit dans le chapitre II). Les cotations EXCO des surfaces après 48h d'immersion sont regroupées dans le tableau IV.3. Nous rappelons que les cotations sont obtenues par des observations visuelles, en

comparaison à des micrographies présentées dans la norme [ASTM-G34, 1974]. Les cotations vont de EA à ED, et rendent compte de l'effeuillement observé. Lorsque le faciès ne présente que des piqûres, et donc qu'aucune corrosion feuilletante n'est observée, la cotation P est attribuée. (cf. exemples p.142)

Matériaux	Surface exposée	Cotation EXCO	Matériaux	Surface exposée	Cotation EXCO
7150 T651	T/4	ED			
	T/2	ED			
7449 T651	T/4	EC/ED	7449 T7651	T/2	EB
	T/2	EC/ED			
PA T651	T/2	ED	PA T7651	T/2	EB
7150 Pic	T/4	EC/ED	7150 Sur	T/4	EA
7449 Pic	T/4	EC/ED	7449 Sur	T/4	EA
PA Pic	T/4	EC/ED	PA Sur	T/4	EA

Tableau IV.3 : Cotations EXCO des différents états métallurgiques des trois alliages

Pour les trois alliages, que ce soit pour les traitements thermiques industriels ou pour le traitement thermique modèle, la cotation des états sur revenus (T7651 et Sur) est meilleure que celle des états revenus au pic (T651 et Pic). Ainsi, pour ces trois alliages, le traitement thermique de sur revenu semble augmenter la résistance à la corrosion feuilletante.

Les résultats obtenus à mi-épaisseur (T/2) et au quart de la tôle (T/4) pour le 7449 T651 et le 7150 T651 sont similaires. Ainsi les différences de structures granulaires et de compositions entre le cœur et le quart de tôle (cf. chapitre III) ne semblent pas avoir une grande influence sur le comportement en corrosion feuilletante.

IV.2.1.2 La cinétique du test EXCO

Nous nous sommes ensuite intéressés à la cinétique d'évolution de la corrosion feuilletante au cours du test EXCO. Des essais d'EXCO interrompus, avec des durées d'immersion de 5, 12, 24 et 48h, ont été réalisés au CRV à mi-épaisseur de la tôle. Les tableaux IV.4 et IV.5 récapitulent les résultats (photos + cotations correspondantes) de ces essais.

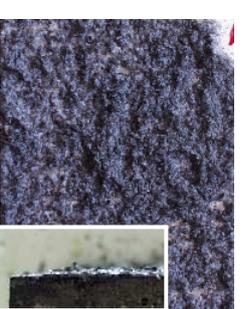
		5h	12h	24h	48h
7449	<i>T651 trempe lente</i>	 EA	 EB	 EC	 ED
	<i>T651 trempe normale</i>	 P	 EA	 EC	 EC/ED
	<i>T651 trempe rapide</i>	 P	 P/EA	 EA/EB	 EB
	<i>T7651 trempe normale</i>	 P/EA	 EA/EB	 EB	 EB

Tableau IV.4 : Cotations EXCO des différents états métallurgiques des trois alliages

		5h	12h	24h	48h
7150	T651	 P/EA	 EA (10h)	 EC	 ED
	PA766	 P	 EB	 ED	 ED
	T7651	 P/EA	 EA/EB	 EB	 EB

Tableau IV.5 : Cotation EXCO des différents états métallurgiques des trois alliages

IV.2.1.2 Effet de la trempe au pic de dureté

La vitesse de trempe semble avoir un effet sur le comportement en corrosion feuilletante. En effet, la trempe rapide est cotée EB en EXCO alors que la trempe lente est cotée ED. L'évolution des cotations au cours du temps d'immersion en fonction de la vitesse de trempe est représentée figure IV.3. On peut observer sur cette figure une différence de comportement des trois trempes durant le test. Les courbes correspondant à la trempe lente et à la trempe rapide, ont la même allure, mais sont décalées dans le temps : l'échantillon trempé lentement est coté EB en 12h alors que celui trempé rapidement met 48h pour atteindre cette cotation.

Pour la trempe normale, les cotations au début du test EXCO sont proches de celles de la trempe rapide alors qu'à la fin du test, elles se rapprochent de celles de la trempe lente. Il semble y avoir une évolution de comportement au cours du test.

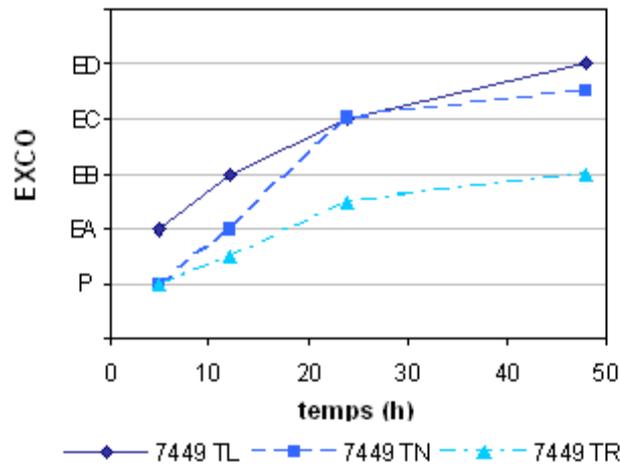


Figure IV.3 : Evolution des cotations au cours du test EXCO du 7449 T651 pour les différentes trempes

Pour ce qui est de la différence entre la trempe lente et rapide, on peut se demander si ce n'est pas simplement une différence de cinétique. Dans ce cas une immersion prolongée du 7449 T651 TR mènerait à une cotation ED. Nous l'avons immergé pendant 48h supplémentaires, ce qui ne dégrade que très légèrement la surface de l'échantillon. Il semble donc raisonnable de penser qu'il ne développera jamais le même type de corrosion que dans le cas d'une trempe lente, traduisant une réelle différence de sensibilité.

IV.2.1.2 Effet du revenu

Comme nous l'avons vu précédemment, le sur-revenu T7651 désensibilise les alliages à la corrosion feuilletante, puisqu'ils ont une cotation EXCO finale (EB) meilleure que les états T651, et ce pour les trois alliages. La cotation finale des états T7651 est semblable à celle de la trempe rapide. Cependant, contrairement à la trempe rapide, pour de courtes durées d'immersion, le comportement des états sur-revenus est légèrement moins bon que les états T651 (cf. figure IV.4). Ce n'est qu'après 12h d'immersion qu'une réelle différence de comportement entre les états T651 et T7651 est observé.

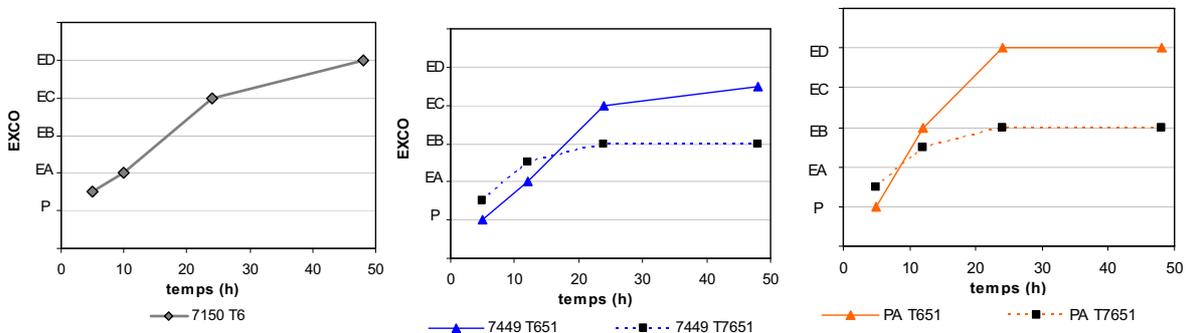


Figure IV.4 : Evolution des cotations visuelles au cours du test EXCO en fonction de l'état de revenu pour les trois alliages : respectivement le 7150, 7449 et PA

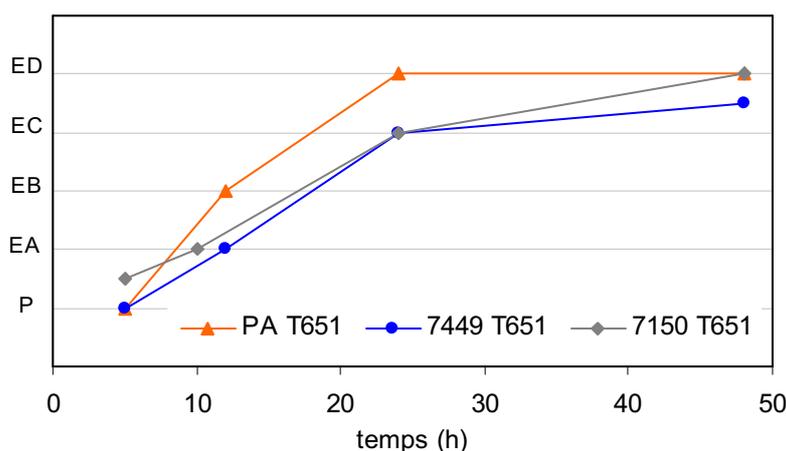


Figure IV.5 : Comparaison des trois états T651 des trois alliages étudiés

IV.2.1.2 Effet de la composition de l'alliage

A l'état T651, le PA semble avoir une cinétique de corrosion plus rapide (cf. figure IV.5) : il atteint la cotation ED en 24h alors que les autres mettent au moins 48h. A l'état T7651, on ne retrouve pas cette différence de cinétique et les 3 alliages ont des comportements très proches.

IV.2.1.3 EXCO instrumenté

Comme la cinétique d'évolution lors du test EXCO, diffère selon les états métallurgiques, nous avons donc comparé l'évolution de deux paramètres électrochimiques : le pH de la solution et le potentiel d'abandon de l'alliage, en espérant quantifier la cinétique par un critère électrochimique. Ces essais ont été uniquement réalisés sur le 7449, pour les différents états métallurgiques (T651, T7651, et différentes trempes) (cf. figure IV.6).

Ce qui ressort clairement de ces essais électrochimiques est que l'évolution de ces deux paramètres est qualitativement la même pour les différents états métallurgiques.

Pour le potentiel d'abandon, on peut distinguer trois phases :

- Une première phase où le potentiel augmente jusqu'à atteindre un maximum (entre 8 et 10h)
- Une seconde où le potentiel redescend jusqu'à ce qu'il se stabilise (entre 20 et 25h)
- Une dernière phase où le potentiel semble avoir atteint une valeur stabilisée et où on observe une sorte de pallier.

Pour l'évolution du pH, on peut isoler deux phases :

- Une première phase où le pH augmente
- Un pallier où le pH se stabilise

IV.2.1.3 Effet de la trempe au pic de dureté

Les variations du potentiel d'abandon et du pH des trois vitesses de trempe sont regroupés figure IV.6.a et IV.6.b. On peut notamment observer un décalage de potentiel d'environ 20mV entre les deux cas extrêmes (trempe lente et trempe rapide). La trempe rapide a un potentiel plus bas que la trempe lente. Mis à part ce décalage, les évolutions de potentiel en fonction de la durée d'immersion sont les mêmes. Pour le cas de la trempe normale, non seulement il y a un décalage au niveau de la valeur des potentiels mais il y a également un décalage dans le temps : le pic de potentiel est atteint plus tard dans le cas de la trempe normale que pour les trempes lente et rapide.

A la fin du test EXCO (48h), les potentiels d'abandon semblent quasiment stabilisés. Ces derniers semblent d'autant plus cathodiques que la trempe est lente. Cependant, comme le montrent les essais de reproductibilité pour la trempe lente (figure IV.6.e), le potentiel d'abandon atteint en fin d'essai subit des variations du même ordre de grandeur (+/- 5mV).

Pour le pH, la valeur stabilisée atteinte est la même dans les trois cas, soit ~3,2-3,4. Par contre, l'évolution est plus ou moins rapide.

IV.2.1.3 Effet du revenu

Nous avons également étudié l'influence du revenu en suivant l'évolution du potentiel d'abandon et du pH pour le 7449 à l'état T651 et T7651 (trempe normale dans les deux cas) (cf. figure IV.6.c). On remarque que pour le potentiel d'abandon, les courbes sont assez différentes tant au niveau des valeurs de potentiel que de l'évolution dans le temps. A l'état T7651, l'alliage a un potentiel plus bas qu'à l'état T651 et son pic de potentiel apparaît plus tôt (à ~8h pour le T7651 contre ~12h pour le T651). Pour ce qui est du pH, les deux évolutions sont assez proches.

IV.2.2 Interprétation et discussion

IV.2.2.1 Sensibilité à la corrosion feuilletante

Les résultats du test EXCO révèlent une forte sensibilité à la corrosion feuilletante des états revenus au pic, aussi bien des états T651 que des états Pic. Ainsi, la température de revenu ne semble pas avoir d'influence sur le comportement en corrosion de ces états. En effet, le 7449 Pic (revenu à 150°C) et le 7449 T651 (revenu à 120°C) ont une cotation EXCO similaire.

Au vu de ces résultats, il ne semble pas y avoir de grande différence de sensibilité entre les trois alliages au pic, même si les cotations du PA sont légèrement plus sévères, aussi bien pour les états industriels que pour ceux issus du traitement thermique modèle.

Pour les trois matériaux, un traitement de sur-revenu les désensibilise à la corrosion feuilletante. On observe aussi une meilleure désensibilisation des états Sur (traitement thermique modèle) que des états T7651 (sur-revenus industriels). Ce résultat semble cohérent avec les résultats du chapitre III, qui montrent que les états Sur, au vu de la précipitation intragranulaire, ont subi un revenu plus poussé que les états sur-revenus industriels T7651.

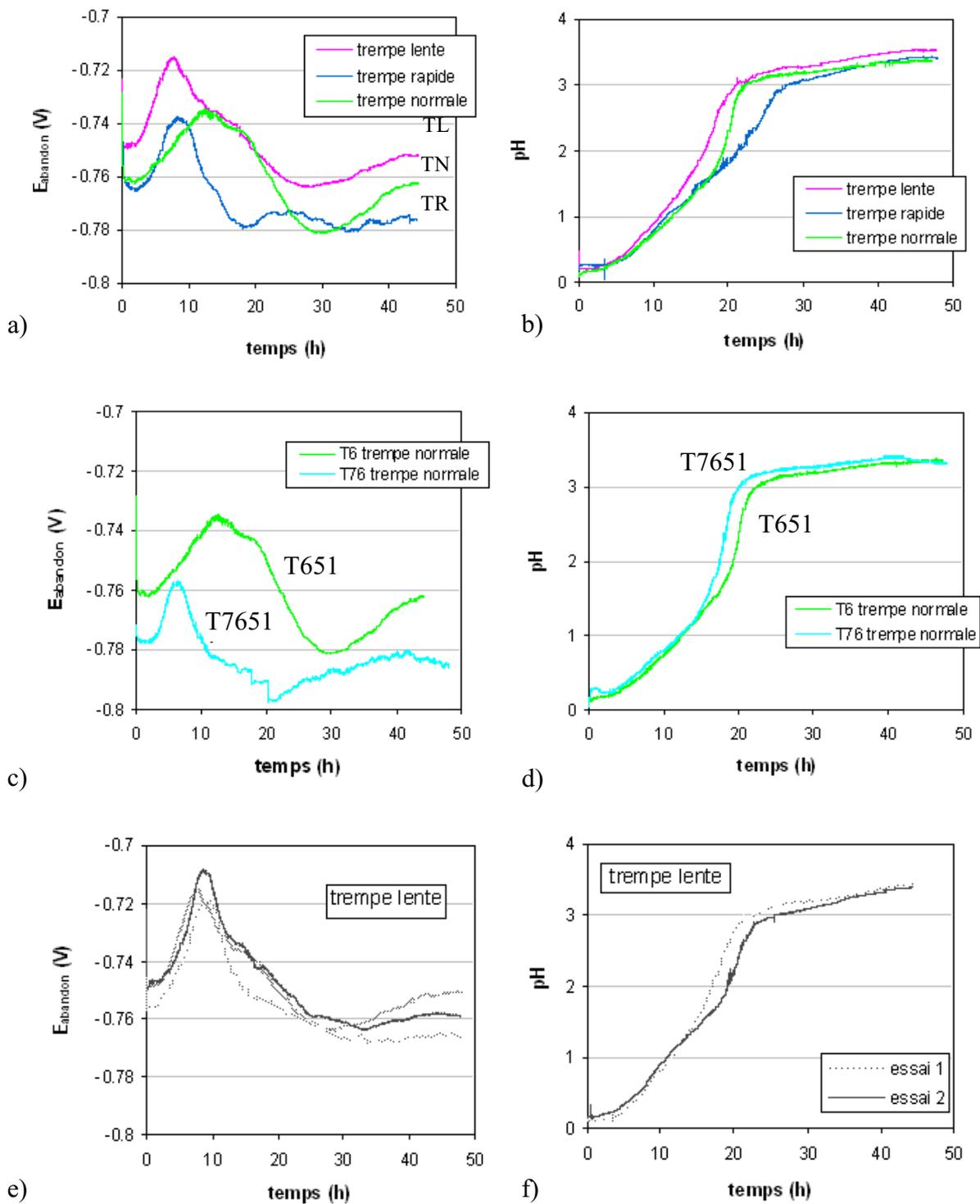


Figure IV.6 : Evolution du potentiel d'abandon (à gauche) et du pH (à droite) du 7449 pendant le test EXCO :
 a) et b) à l'état T651 pour différentes trempes ; c) et d) comparaison des états T651 et T7651 ; e) et f)
 reproductibilité pour l'état T651 TL

Par ailleurs, nous pouvons noter qu'une vitesse de trempé rapide, après la mise en solution, permet la désensibilisation à la corrosion feuilletante des états au pic de dureté. De plus, les

résultats d'EXCO interrompu semblent montrer que plus la vitesse de trempe est lente et plus l'alliage est sensible à cet endommagement.

IV.2.2.2 Amorçage de la corrosion feuilletante

Les cotations visuelles après les premières heures d'EXCO ne sont pas révélatrices de la sensibilité des échantillons à la corrosion feuilletante. En effet, après 5h de test EXCO, les états sur-revenus présentent une corrosion au moins aussi importante que celle des états revenus au pic, voire plus importante. Ce n'est que par la suite, après 12h de test, que leur comportement diffère de celui des états au pic de dureté. Ainsi, dans ce milieu, les états sur-revenus ne présentent pas une meilleure résistance à l'amorçage de la corrosion feuilletante.

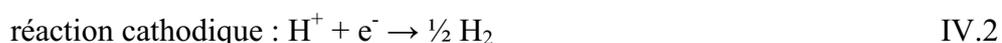
Contrairement à l'effet d'un sur-revenu, la désensibilisation par la trempe rapide semble jouer sur l'amorçage de la corrosion. En effet, la trempe lente présente une corrosion bien plus importante que les deux autres vitesses de trempes après 5h d'immersion.

IV.2.2.3 Evolution des paramètres chimiques et électrochimiques durant l'EXCO

Les évolutions du pH et du potentiel d'abandon au cours du test EXCO sont qualitativement les mêmes, que l'échantillon développe ou non une corrosion feuilletante. Il semble que ces évolutions soient inhérentes au test EXCO.

IV.2.2.3 Evolution du pH

En première approximation, on peut considérer que la corrosion lors d'un test EXCO peut être décrite par ces deux réactions :



L'augmentation du pH de 0,3 à ~3,4 peut s'expliquer par la consommation des protons H^+ lors de la réaction cathodique. L'hydrolyse rapide des cations aluminium par la réaction IV.3 [Foley, 1980] produit des protons, mais ne suffit pas à stabiliser le pH.

Dans un deuxième temps, lorsque le produit de solubilité de l'oxyde est atteint; il y a alors précipitation des produits de corrosion (équation IV.4). On supposera ici qu'il s'agit majoritairement d'hydroxyde d'aluminium. Cette précipitation produit des protons et permet de compenser la consommation en protons de la réaction cathodique (équation IV.2), stabilisant ainsi le pH à 3,4 ($\pm 0,1$).



L'évolution du pH est révélatrice de la cinétique globale de corrosion, mais pas de sa localisation, et ni de sa forme.

IV.2.2.3 Evolution du potentiel d'abandon

Les courbes de potentiel ont toujours la même allure : elles présentent une phase transitoire avec un maximum puis le potentiel atteint une valeur stable. Nous pouvons proposer une hypothèse quant à l'explication de ce phénomène.

Le potentiel d'abandon que nous mesurons est un potentiel mixte entre le potentiel de la réaction anodique et celui de la réaction cathodique. Une représentation classique est proposée figure IV.7.a. Ce potentiel d'abandon correspond au potentiel pris par la pièce lorsque le courant total est nul, c'est-à-dire lorsque le courant anodique est égal au courant cathodique.

$$|I_a| = |I_c| \text{ soit } |i_a|S_a = |i_c|S_c \tag{IV.5}$$

avec I_i : courant anodique (I_a) ou cathodique (I_c), i_i et S_i la densité de courant et la surface active respectivement de la réaction anodique et de la réaction cathodique.

Dans notre cas, le potentiel standard des deux couples redox mis en jeu (Al^{3+}/Al et H^+/H_2) dans la solution EXCO peut-être évalué, grâce à la relation de Nernst. (*On ne considère qu'une seule réaction anodique négligeant le rôle des solutés*)

$$E(Al^{3+}/Al) = E_0(Al^{3+}/Al) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Al^{3+}}}{a_{Al}} = -1.66 + 0.06 \log [Al^{3+}] \tag{IV.6}$$

$$E(H^+/H_2) = E_0(H^+/H_2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}} = -0.06 \text{ pH} \tag{IV.7}$$

Ainsi le potentiel du couple Al^{3+}/Al est a priori indépendant du pH alors que celui du couple H^+/H_2 en dépend : $E(H^+/H_2) = -24 \text{ mV}$ à $\text{pH} = 0,4$ et $E(H^+/H_2) = -204 \text{ mV}$ à $\text{pH} = 3,4$

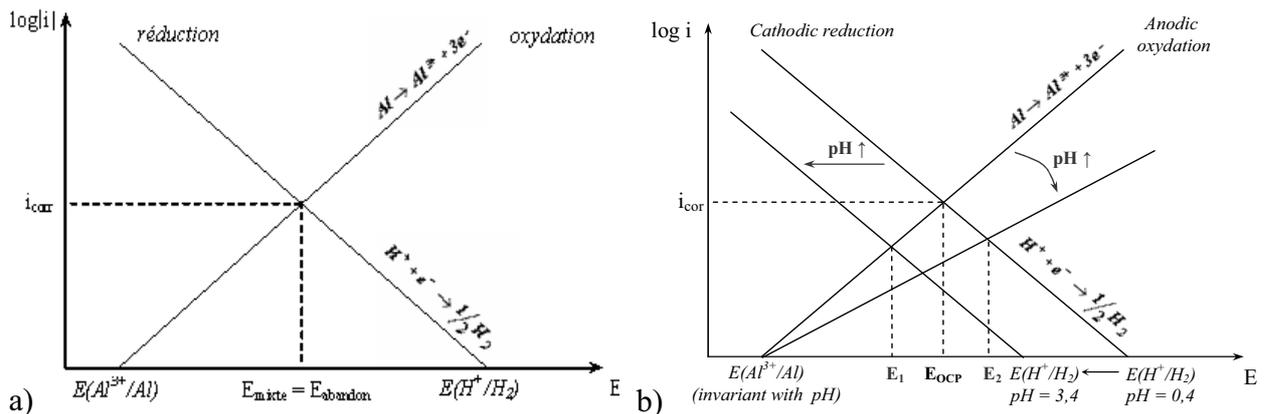


Figure IV.7: a) Représentation schématique du potentiel mixte lors de la réaction de corrosion de l'aluminium en milieu acide ; b) Effet du pH sur le potentiel mixte

L'augmentation du pH peut aussi jouer sur la cinétique de corrosion. En effet, pour des valeurs de pH plus élevées, la cinétique de la réaction anodique est ralentie, à cause notamment des évolutions des constantes d'équilibre de réactions intermédiaires (exemple équation IV.3)

[Kuntz-Laguerre, 1997]. Ces effets du pH sur le potentiel mixte sont représentés figure IV.7.b).

Cependant, le potentiel mixte peut aussi dépendre de la surface de l'échantillon. L'augmentation initiale du potentiel peut être due par un effet barrière, suite à la précipitation des produits de corrosion. En effet, F. Bellenger évoque ce phénomène pour expliquer l'augmentation de la résistance de polarisation qu'il observe après 4h d'immersion en EXCO [Bellenger, 2002]. Nous proposons donc que ce phénomène, couplé à une accentuation du caractère localisé, diminuant la surface active, sont à l'origine de l'augmentation du potentiel.

Ensuite, la diminution du potentiel observée après 8h d'essai proviendrait de la diminution importante du pH. Cette diminution du potentiel s'arrête une fois le pH stabilisé à environ 3,4.

Néanmoins, comme la corrosion feuilletante est un phénomène localisé, la surface active est non seulement difficile à évaluer mais en plus elle varie au cours de l'essai. Cette variation de surface active va avoir une influence sur le potentiel mixte.

Ainsi, l'évolution du potentiel d'abandon au cours du test EXCO, n'est pas évidente à interpréter. Cette évolution complexe du milieu (milieu très agressif, augmentation du pH, variation de la concentration en ions Al^{3+}) complique fortement les résultats, comme le montrent plusieurs études, utilisant la technique d'impédance électrochimique au cours du test EXCO [Keddou, 1997; Kuntz-Laguerre, 1997; Cao, 2004]. Kuntz-Laguerre conclut même que la technique d'impédance électrochimique dans la solution EXCO ne permet pas de caractériser la corrosion feuilletante.

IV.2.2.4 Conclusion sur le test EXCO

Le test EXCO a été utilisé pour caractériser la sensibilité à la corrosion feuilletante des différents états métallurgiques et alliages. Ce test révèle une forte susceptibilité des 3 alliages au pic de dureté (cotation ED). De plus, il met évidence la désensibilisation des états sur-revenus (cotation EB) et un effet bénéfique d'une grande vitesse de trempe au pic de dureté.

La mesure de paramètres électrochimiques (potentiel d'abandon, pH) mesurés au cours du test EXCO ne permet pas de caractériser la sensibilité à la corrosion feuilletante. Ainsi, ce test ne semble pas adapté à une étude électrochimique et ne permet d'obtenir des résultats quantitatifs.

IV.3 Essais à l'abandon avec une caverne artificielle

Le test EXCO permet le développement d'une corrosion feuilletante, mais dans des conditions très différentes de la réalité, avec notamment un pH de 0,3 en début d'immersion. En effet, sur les structures aéronautiques, la corrosion feuilletante est susceptible de se développer notamment aux environs des rivets et semble être le résultat d'une corrosion localisée [Chubb,

1995]. La figure IV.9.a) met en évidence cette localisation de la corrosion feuilletante sur une tôle de AA7178 exposée 9 mois en atmosphère marine [Zhao, 2006]. Nous avons cherché à réaliser des essais dans des conditions réalistes, c'est-à-dire avec un électrolyte beaucoup moins agressif et une géométrie confinée. La mesure des paramètres électrochimique est réalisée par la technique ZRA (Zero Resistance Ammeter), dont le principe est décrit dans le chapitre II. Elle permet, en configuration dite de potentiel libre, de mesurer simultanément les fluctuations de potentiel et de courant de corrosion à l'abandon au cours du temps.

IV.3.1 Conditions de mesure

IV.3.1.1 L'électrolyte

La solution du test EXCO, qui permet l'obtention d'une corrosion feuilletante pour des états sensibles, est principalement composée de chlorures et nitrates. Les chlorures permettent de déstabiliser le film passif des alliages d'aluminium, favorisant leur corrosion, alors que les nitrates sont connus pour être des inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium. Ainsi, le couplage de ces deux espèces a pour but de favoriser une corrosion localisée. Selon Kuntz-Laguerre, au cours d'un test EXCO, le principal rôle des nitrates, outre leur participation à la réaction cathodique, est de d'inhiber la surface, favorisant la localisation de la corrosion [Kuntz-Laguerre, 1997]. De plus leur présence aiderait à la formation de produits de corrosion, supposés nécessaires au développement d'une corrosion feuilletante.

L'association chlorures/nitrates avait aussi été utilisée par Hoerlé, qui étudiait la piqûration d'alliages 3000 [Hoerlé, 1998]. En effet, il a mis en évidence qu'une solution uniquement composée de chlorures et de nitrates favorisait un comportement déterministe, caractérisé par des piqûres stables, et que le rapport chlorures/nitrates était un paramètre de contrôle, comme le montre la figure IV.8.

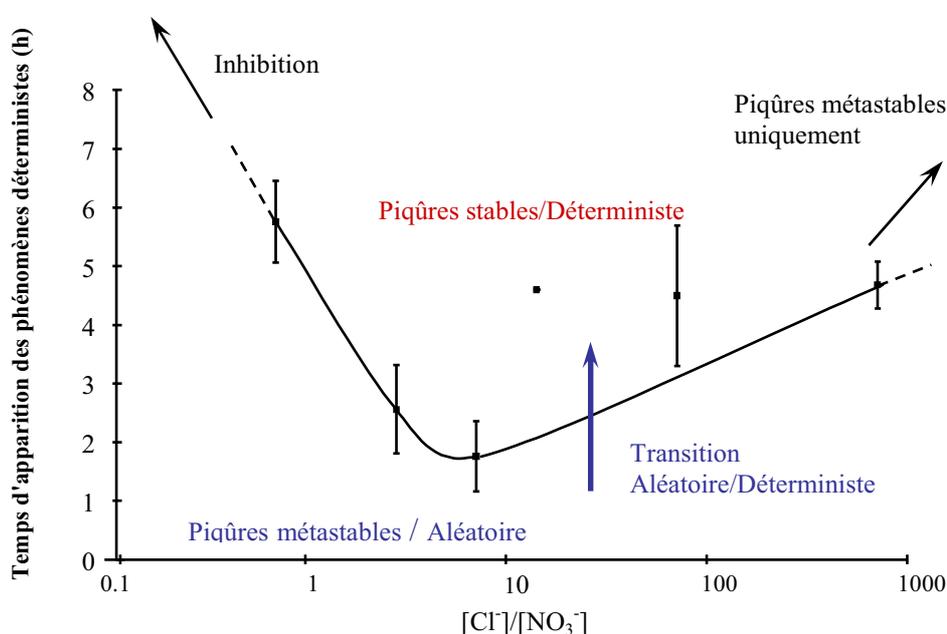


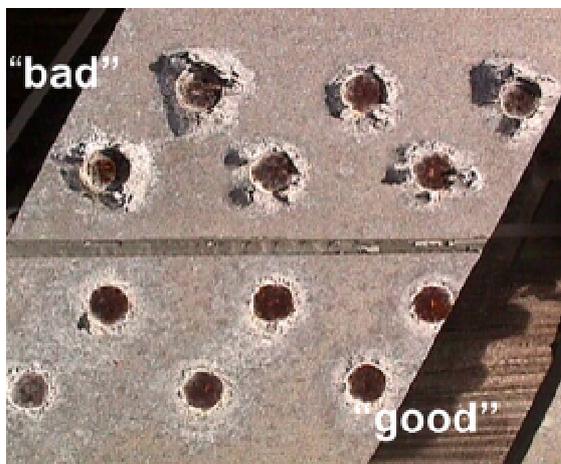
Figure IV.8: Temps d'apparition des comportements déterministes en fonction du rapport des concentrations en NO_3^- et Cl^- (avec de l'aluminium 3104, dans une solution de $NaCl$ et $NaNO_3$ de concentrations variables et à pH 4) [Hoerlé, 1998].

En s’inspirant de ses travaux, nous avons décidé de travailler avec une solution 1M NaCl, et 0,25M NaNO₃. Le pH de cet électrolyte se stabilise aux alentours de 5,5, grâce à l’effet tampon des nitrates.

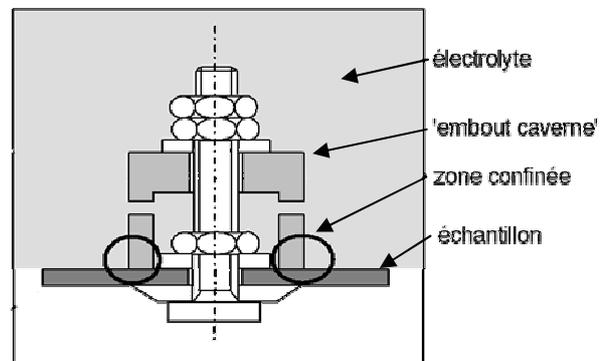
IV.3.1.2 Dispositif de caverne artificielle

Nous avons choisi de travailler avec un dispositif de caverne artificielle, qui a pour but de reproduire des zones confinées représentatives de zones rivetées. Nous avons utilisé un système vis-écrous (voir figure IV.9.b), qui permet l’obtention d’une zone confinée, résultant du contact entre la surface de l’échantillon testé et celle de ‘l’embout-caverne’ en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle). L’assemblage du système est assuré par une tige filetée et des écrous en PEEK (Polyetherethercetone). Le couple exercé est de 0,2 N.m. Ce montage a été développé au laboratoire au cours de la thèse de G. Berthomé, qui a montré la pertinence de cette méthode pour l’étude de la corrosion localisée. De plus amples détails sur le montage sont donnés dans son manuscrit [Berthomé, 2002].

Au niveau de l’échantillon testé (électrode de travail) le rapport des surfaces entre la zone confinée et la surface libre est fixé à 0,3. En réalité, 40 % de la surface libre de tout le système (électrode de travail + contre-électrode) se trouve sur l’électrode de travail (la contre-électrode étant entièrement libre). Compte tenu de la faible rugosité des échantillon ($R_a < 0,1 \mu\text{m}$), la géométrie de crevasse est contrôlée principalement par la rugosité de l’embout en PMMA ($R_a = 0,4 \mu\text{m}$).



a)



Electrode avec Caverne Artificielle (ECA)

b)

Figure IV.9: a) Photo de tôles de AA7178 exposées 9 mois en exposition marine [Zhao, 2006], dont l’une présente de la corrosion feuilletante dans les zones sous les rivets ; b) Schéma du montage du système vis-écrous permettant de créer une caverne artificielle.

IV.3.2 Résultats et discussion

IV.3.2.1 Résultats

L'observation visuelle des électrodes après les essais à l'abandon, révèle une corrosion uniquement sur les électrodes avec la cavité artificielle (ECA). La contre-électrode est seulement recouverte d'un dépôt noir, dû à une légère oxydation en surface. Ce constat est valable pour tous les alliages et les états métallurgiques étudiés.

Les faciès de corrosion du PA T651 et du PA T7651 après 48h d'immersion sont regroupés figures IV.10 a) et b). On peut observer une nette différence des faciès de corrosion de ces deux états métallurgiques. En effet, sur la surface du matériau au pic de dureté, des feuillettes non attaquées sont observés, caractéristiques d'une corrosion feuilletante. Par contre, le faciès de corrosion du sur-revenu ne présente pas de feuillettes.

Les figures IV.11 a) et b) montrent les évolutions du potentiel et du courant enregistrées au cours d'une immersion de 48h du PA T651. Le signe du courant enregistré confirme une corrosion uniquement sur l'ECA. Comme l'illustre le zoom (figure IV.11.b)), on observe simultanément d'importants transitoires vers le haut en courant et des transitoires vers le bas en potentiel. Ces événements électrochimiques semblent être la signature d'une corrosion feuilletante, puisqu'ils ne sont pas observés pour les états sur-revenus (cf. figure IV.11.c)).

Cependant, le dispositif ne permet pas d'obtenir une corrosion dans toute la cavité artificielle. Ceci est certainement dû à des différences géométriques de la crevasse, modifiant localement l'efficacité de celle-ci. Ainsi, l'efficacité globale de la cavité manque de reproductibilité. En effet, on peut observer des différences significatives après des durées d'immersion identiques pour un même matériau. Ainsi, une comparaison quantitative entre les différents matériaux n'a pu être réalisée. Nous avons simplement comparé les états T651 et T7651 du PA.

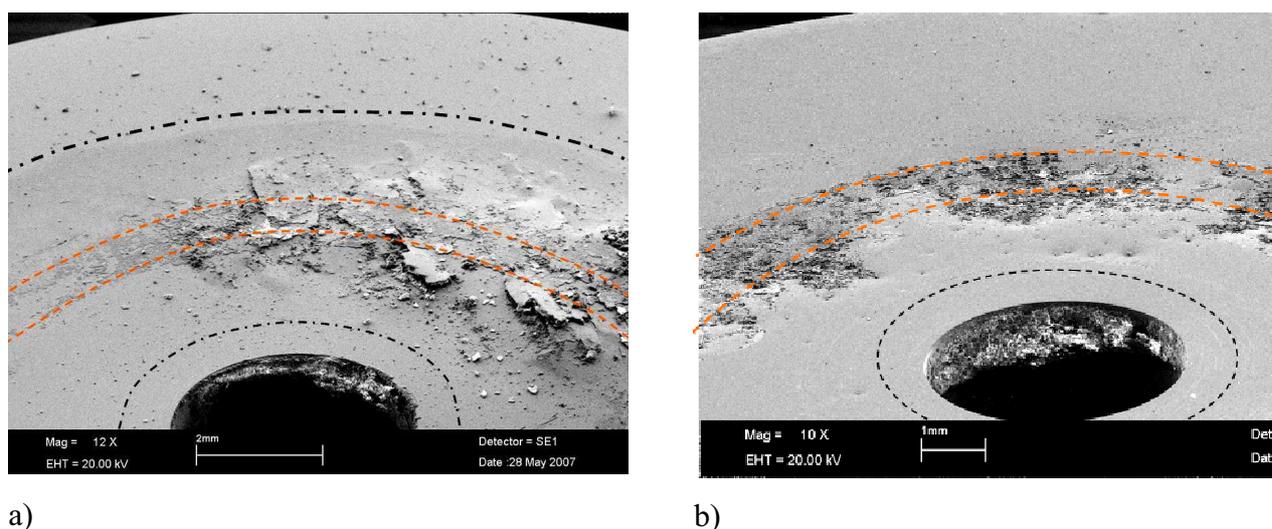


Figure IV.10: Faciès de corrosion de l'ECA après un essai à l'abandon de 48h : a) PA T651 ; b) PA T7651

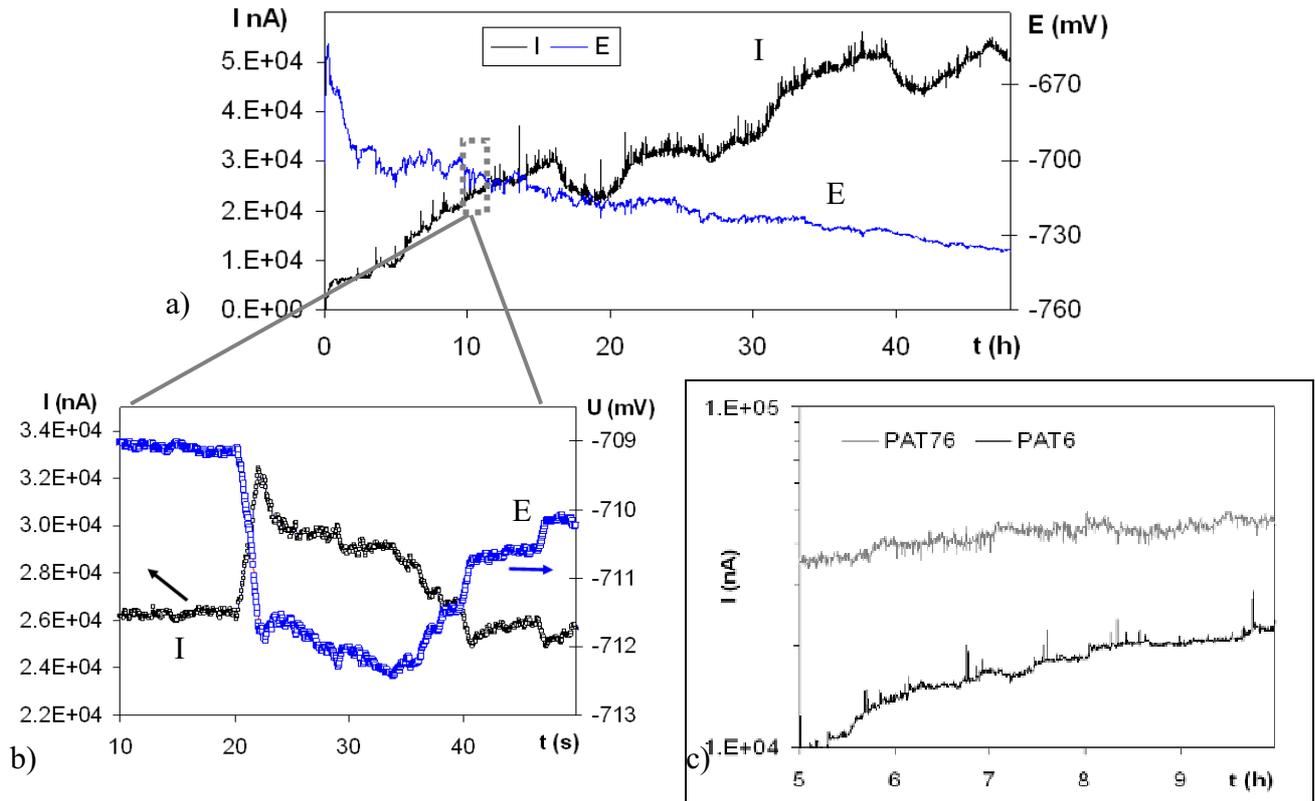


Figure IV.11: a) et b) Evolutions du potentiel et du courant lors d'un essai à l'abandon du PA T651 ; c) Comparaison des évolutions de courant du PA T651 et PA T7651 au cours d'essais à l'abandon

IV.3.2.2 Discussion

Le dispositif de cavene artificielle permet le développement d'une corrosion localisée, pour les deux états métallurgiques étudiés, qui présentent une sensibilité à la corrosion caverneuse. Le mécanisme de cette corrosion peut s'expliquer par un modèle d'acidification progressive [Crolet, 1973], appliqué à l'aluminium. Tout d'abord, la quantité d'oxygène présente dans la cavene est rapidement consommée par la réaction cathodique (réduction d'oxygène) et ne peut être renouvelée par diffusion (géométrie confinée). Ensuite, la dissolution passive, à travers le film, permet un enrichissement local en cations Al^{3+} . L'accumulation de Al^{3+} est accompagnée par un enrichissement en chlorures, migrant à l'intérieur de la cavene pour maintenir l'électroneutralité. L'hydrolyse des cations aluminium (cf. équation IV.3) acidifie le milieu de la cavene. Ce milieu agressif mène au développement d'une corrosion. D'autres mécanismes sont évoqués dans la littérature. Nous ne les développerons pas, puisque la détermination du mécanisme d'amorçage n'est pas l'objet de cette étude.

Malgré la variabilité des mesures, le courant de corrosion mesuré dans les états sur-revenus semble supérieur ou au moins égal à celui des états revenus au pic. Ainsi, la différence de nature de la corrosion de ces deux états métallurgiques ne provient pas de l'amorçage qui ne semble pas être une étape limitante.

Si l'on regarde plus en détail la surface de l'état revenu au pic (figure IV.10.a), on peut remarquer que la corrosion feuilletante n'est pas seulement localisée sous la cavene, mais

semble se propager sur toute l'électrode. Ainsi, la caverne permet l'amorçage d'une corrosion, qui pour un état sensible se propage en corrosion feuilletante. La différence de sensibilité à la corrosion feuilletante des matériaux PA T651 et T7651, obtenue avec cet essai est en accord avec ceux du test EXCO.

Les fluctuations de potentiel et de courant mesurées au cours de ces immersions, sont similaires pour les deux états métallurgiques. On obtient une évolution typique d'une corrosion caverneuse avec période d'incubation, suivie d'une chute brutale du potentiel correspondant à la localisation de la corrosion [Berthomé, 2002]. Le temps d'incubation avant l'amorçage varie de 2 à 10h pour un même matériau, confirmant le manque de reproductibilité de l'amorçage.

Une observation plus en détails des fluctuations en potentiel révèle, comme l'illustre la figure IV.11.c), d'importants transitoires simultanément en potentiel et en courant pour l'état T651. Ce phénomène électrochimique semble être la signature de l'activité de la corrosion feuilletante. En effet, l'origine physique de ces augmentations brutales du courant peut être expliquée par l'apparition de nouveaux sites anodiques, résultant de la composante mécanique de la corrosion feuilletante (soulèvement de feuillet). La signature électrochimique de la corrosion feuilletante, par de grands transitoires en courant a déjà été proposée par Bellenger [Bellenger, 2002]. Par des mesures de bruit électrochimique, il a mis en évidence l'existence de transitoires en courant, au cours d'un test EXCO sur le 7449, qu'il attribue au développement de surfaces fraîches sous l'effet des contraintes des produits de corrosion.

Malheureusement, aucune quantification de la sensibilité à la corrosion feuilletante ne peut être faite au cours de cet essai, à cause du manque de reproductibilité. Cette variabilité des mesures, peut aussi être due à une localisation privilégiée de la réaction cathodique sur l'ECA, court-circuitant la mesure. En effet, pour des essais de longue durée, nous avons observé (lorsqu'aucune fuite ne vient perturber la mesure) une diminution du courant mesuré, qui certaines fois devenait pratiquement nul, alors que la corrosion feuilletante continuait. Il semblerait donc que la réaction cathodique soit privilégiée proche des zones actives. Cette observation a déjà été faite pour le développement de piqûres d'alliages au cuivre. Elle serait due à la re-déposition du cuivre en surface, qui devient le siège de la réaction cathodique [Reboul, 1997].

IV.3.3 Conclusion

Les essais à l'abandon avec une caverne artificielle permettent le développement d'une corrosion feuilletante dans des conditions réalistes, c'est-à-dire une solution moins agressive et une géométrie confinée. Les résultats de cet essai corroborent avec ceux du test EXCO, montrant notamment la grande sensibilité des états revenus au pic, et la résistance des états sur-revenus. Les mesures de courant et de potentiel montrent l'apparition de transitoires simultanément en courant et en potentiel au cours de la corrosion feuilletante, qui sont attribués à l'apparition brutale de nouveaux sites anodiques.

IV.4 Mise au point d'un essai galvanostatique

IV.4.1 Introduction et but de l'essai

Les résultats précédents semblent montrer qu'une corrosion localisée, dans un milieu contenant des chlorures et des nitrates, suffit au développement d'une corrosion feuilletante, lorsque le matériau y est sensible. Cependant, le manque reproductibilité de l'amorçage, et/ou un court-circuit des mesures, dû à un processus cathodique favorisé aux environs de la corrosion, ne permettent pas de quantifier la sensibilité à cette corrosion.

Pour pallier à ce problème, nous avons mis au point un essai galvanostatique. Le montage galvanostatique, qui impose un courant de corrosion, a pour but de rendre les essais beaucoup plus reproductibles. Nous avons opté pour un électrolyte plus agressif, représentatif d'un milieu confiné. Ainsi la modification de l'électrolyte au cours l'essai sera fortement limitée.

IV.4.2 Mise en place de l'essai

IV.4.2.1 Choix de l'électrolyte

Nous cherchons à avoir un électrolyte représentatif de celui qui se développe, lors d'une corrosion localisée, dans un milieu confiné. Plusieurs études sur des alliages d'aluminium mesurent un pH en fond de piqûres allant de 3 à 4 [Wong, 1990; Mattson, 1977]. Selon Reboul et al., l'acidification lors de la corrosion de l'aluminium en milieu chloruré est régulé par l'auto-corrosion de l'aluminium, ne permettant pas d'atteindre des pH inférieurs à 3 [Reboul, 1997]. Cooper et al. mesurent sur le AA 7050 des pH du même ordre (<3,5), en fond de fissure lors d'essais de corrosion sous contrainte dans une solution chlorurée de pH 9.2 [Cooper, 2000]. Nous noterons que le pH en fin du test EXCO est du même ordre (~3,2-3,4)

Nous avons donc décidé de travailler dans un électrolyte identique à celui utilisé pour les mesures à l'abandon (1M NaCl, 0,25M NaNO₃), avec cependant un ajout de 0,033M d'AlCl₃. Cet ajout, permet de stabiliser le pH aux alentours de 3,2-3,3, par l'hydrolyse des cations aluminium.

IV.4.2.2 Condition d'attaque galvanostatique

Les essais galvanostatiques ont été réalisés avec un montage classique à 3 électrodes, composé d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence au calomel saturé. Les conditions d'attaque, notamment le courant de corrosion imposé au cours de l'essai, ont été optimisées sur le PA T651. En effet, si le courant de corrosion est trop important, une corrosion généralisée est observée. De même si ce dernier devient trop faible, une corrosion se développe uniquement sur les bords de l'échantillon, ne permettant pas d'obtenir des conditions reproductibles (cf. Annexe A.2). Ainsi la densité de courant a été fixée à 2,5 mA/cm². Sauf indication contraire, les essais sont réalisés sur des disques de 15 mm de diamètre, présentant une surface d'environ 80 mm² en contact avec la solution. Nous avons fixé la durée de l'essai à 24h.

IV.4.2.3 Premiers résultats sur le PA T651 et T7651

Les premiers essais ont été réalisés sur le PA aux états T651 et T7651, de sensibilités différentes à la corrosion feuilletante. En effet, les cotations au test EXCO respectives des

états T651 et T7651 sont ED et EB (cf. figure IV.12.a) et b)). Cette différence de sensibilité de ces deux états métallurgiques a été retrouvée avec les essais à l'abandon (§ IV.3).

IV.4.2.3 Observation visuelle des morphologies de corrosion

Les faciès de corrosion après le test galvanostatique pour les deux états métallurgiques sont regroupés sur la figure IV.12.d) et c). En accord avec le test EXCO, le PA T651 développe une corrosion feuilletante, alors qu'aucun feuillet apparent n'est observé en surface du PA T7651. La surface de l'état sur-revenu présente un faciès de corrosion généralisée, avec de la poudre d'oxyde en surface. Puisque la quantité de corrosion est imposée par l'essai (courant de corrosion et durée de l'essai fixés), nous ne tiendrons pas compte de la sévérité de la corrosion mais uniquement de la nature de la corrosion observée.

Cet essai semble, tout comme le test EXCO, mettre en évidence la sensibilité à la corrosion feuilletante.

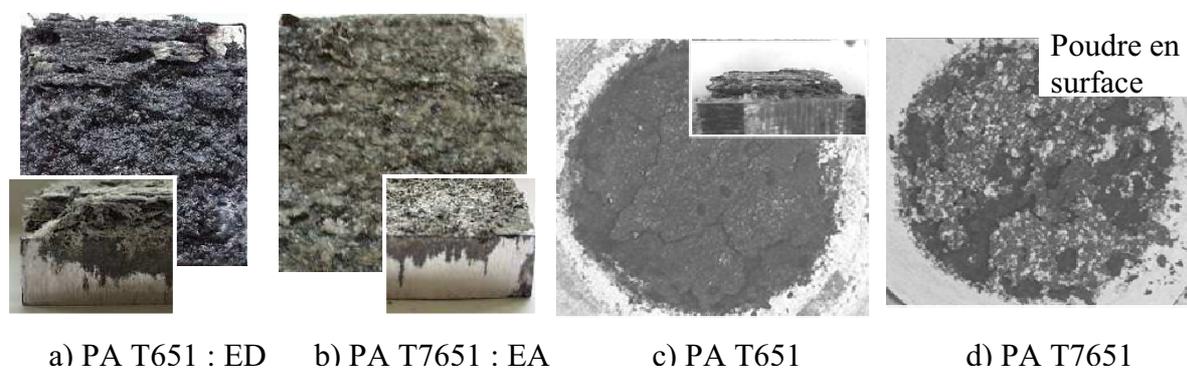


Figure IV.12: a) et b) Cotation visuelle des 2 états métallurgiques T651 et T7651 du PA, après le test EXCO. c) et d) Faciès de corrosion du PA T651 et T7651 après l'essai galvanostatique.

IV.4.2.3 Evolution du potentiel au cours de l'essai

Les fluctuations de potentiel ont été enregistrées au cours du test pour les deux états (figure IV.13). Dans les deux cas, la valeur globale du potentiel est constante durant le test. Ce potentiel global diffère pour les deux états : $E_{T7651} < E_{T651}$. Nous discuterons de l'origine de cette différence de potentiel global dans le § IV.6.1.2.

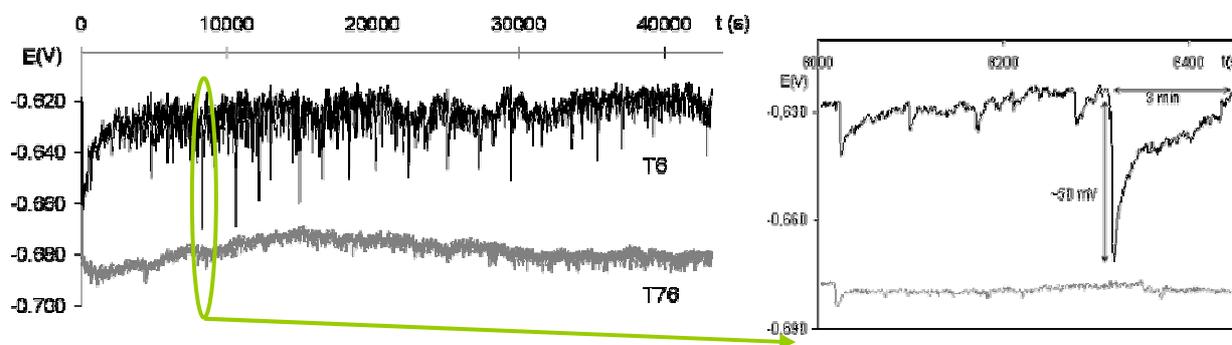


Figure IV.13: Fluctuations du potentiel durant le test galvanostatique pour le PA aux états métallurgiques T651 et T7651. D'importants transitoires en potentiels sont observés pour l'état T651 sensible à la corrosion feuilletante.

Si l'on regarde plus en détails les fluctuations du potentiel durant le test, d'importants transitoires vers le bas sont observés pour l'état T651. Ces transitoires, caractérisés par une chute presque instantanée puis un retour en quelques minutes, sont observés avec une amplitude beaucoup plus faible pour l'état sur-revenu T7651. Il semble donc que les transitoires en potentiel correspondent à une activité en corrosion feuilletante.

De manière générale en corrosion, un transitoire en potentiel vers des valeurs plus négatives peut s'expliquer par une augmentation soudaine du processus anodique, ou au contraire une diminution brutale du processus cathodique. Dans notre cas, une diminution brutale du processus cathodique ne pourrait provenir que d'une diminution de la taille de la cathode par l'apparition de bulle de gaz. Cette hypothèse est écartée, puisque le « retour à la valeur initiale » dure plusieurs minutes.

En régime galvanostatique, un transitoire en potentiel anodique peut être interprété comme une réponse du potentiostat à une augmentation brutale de la densité de courant, devenant supérieur au courant imposé. Ainsi, les transitoires traduiraient l'apparition d'une nouvelle surface fraîche au cours de la corrosion feuilletante.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des essais potentiostatiques aux potentiels globaux enregistrés lors du test galvanostatique ; c'est-à-dire -620mV pour le PA T651 et -680mV pour le PA T7651. Les évolutions du courant en fonction du temps pour les deux états métallurgiques sont regroupées figure IV.14. Nous retrouvons pour les deux états, une densité de courant d'environ 2,5 mA. Des transitoires en courant correspondant à un accroissement du courant sont observés uniquement pour l'état T651 sensible en corrosion feuilletante. Ainsi, les transitoires en potentiel, obtenus lors du test galvanostatique correspondent bien à une augmentation de la densité de courant.

Dans un premier temps, émettons une hypothèse de travail : on suppose que les transitoires sont reliés à un évènement en corrosion feuilletante, faisant apparaître soudainement une nouvelle surface fraîche. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite (§ IV.5).

Ainsi, la quantification en amplitude et fréquence des transitoires semble permettre la quantification de la susceptibilité à la corrosion feuilletante.

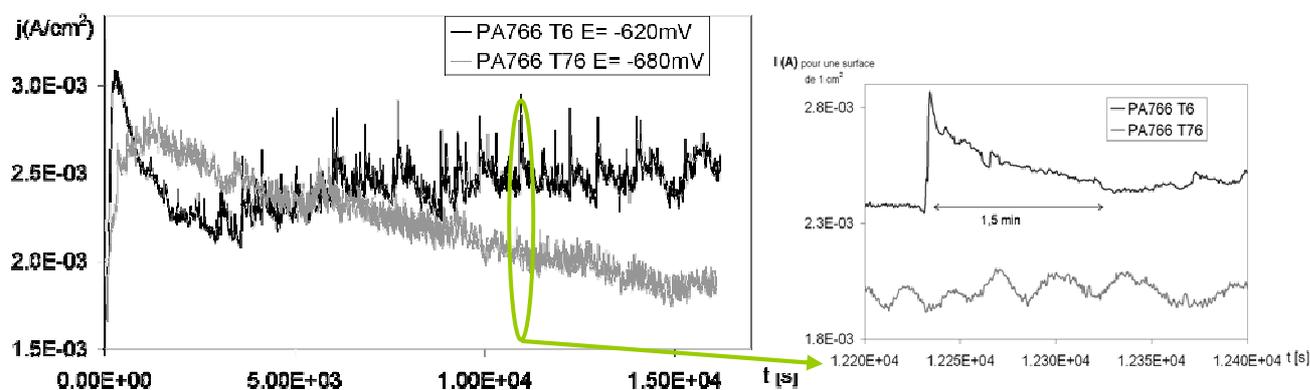


Figure IV.14: Fluctuations de courant durant le test potentiostatique. A droite, un zoom des fluctuations, qui mettent en évidence les transitoires observés pour l'état T651

IV.4.3 Quantification du signal

IV.4.3.1 Principe de la quantification

Afin de quantifier le signal (fluctuations de potentiels), nous avons réalisé un programme sous le logiciel LabVIEW. Ce programme permet la détection des transitoires, dont l'amplitude est supérieure à un seuil que l'on fixe. Les détails de ce programme, ainsi que son fonctionnement ne seront pas détaillés dans ce manuscrit. Les différentes données statistiques, extraites du signal sont : le nombre d'évènements (total, cumul en fonction du temps), l'amplitude des évènements (moyenne, évolution au cours du temps), le temps inter-évènements, la durée moyenne des évènements. Cette dernière donnée ne sera pas exploitée dans ce travail, puisque les valeurs sont souvent erronées, à cause d'un retour non systématique à la valeur initiale de potentiel.

IV.4.3.2 Etudes des états T651 et T7651 du PA

Une première manière de quantifier la susceptibilité à la corrosion feuilletante est de représenter le cumul des transitoires supérieurs à un seuil donné, en fonction du temps. La figure IV.15 regroupe le cumul du nombre de transitoires en fonction du temps pour des seuils de 10 et 2 mV des deux états. Ces deux seuils permettent de différencier le comportement des états T651 et T7651. Cependant par la suite nous travaillerons préférentiellement avec un seuil de 2 mV, qui permet d'avoir une meilleure statistique et de mieux différencier les états peu sensibles. Avec ce seuil, on obtient approximativement des droites, dont la pente est liée à la fréquence d'apparition des transitoires, et donc des évènements, quelle que soit leur importance.

Une autre manière, plus riche, consiste à comparer les distributions en amplitude de transitoires. La figure IV.16 illustre les 2 distributions obtenues pour le PA T651 et T7651. La distribution obtenue pour le PA T7651 présente un nombre et une taille moyenne de transitoires plus faibles que celle du PA T651.

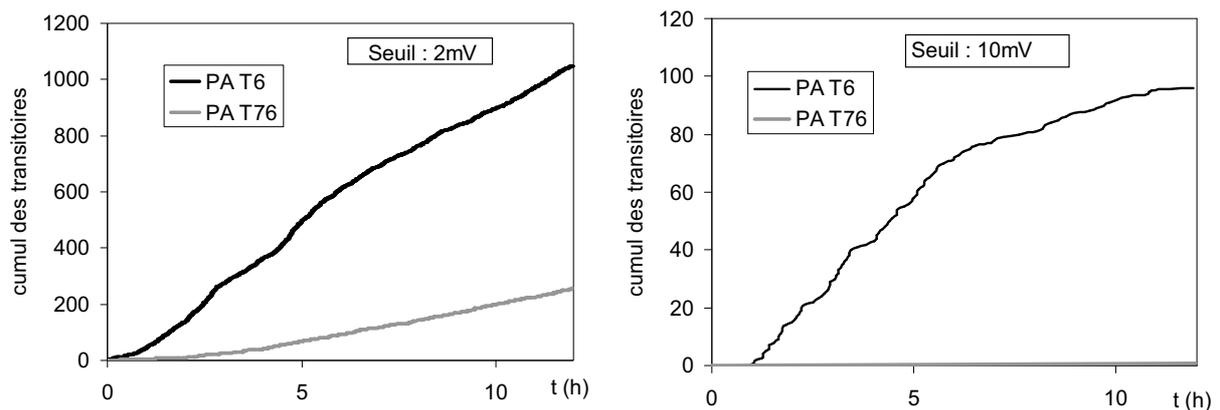
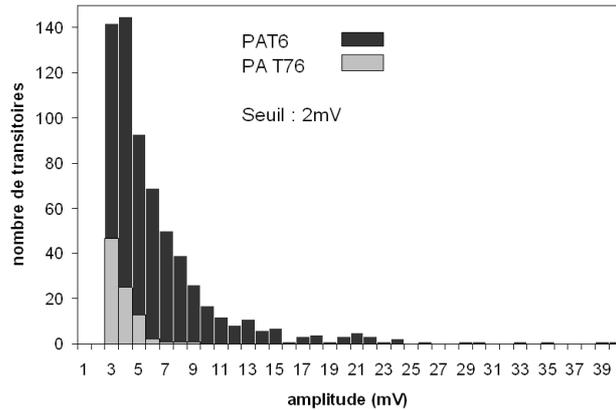


Figure IV.15: Cumul du nombre de transitoires supérieurs à un seuil de : 2mV à gauche ; 10mV à droite



	Amplitude moyenne (mV)
T651	5,24
T7651	3,05

Figure IV.16: Distributions en amplitude des transitoires pour le PA T651 et T7651 pour un seuil de détection de 2 mV

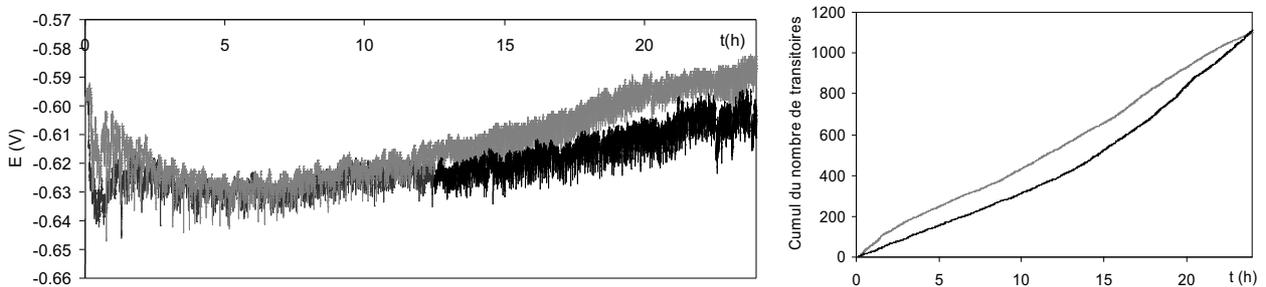


Figure IV.17: Exemple d'essais de reproductibilité en galvanostatique sur le 7449 T651 TR ; à gauche les évolutions du potentiel au cours de l'essai ; à droite les cumuls de transitoires supérieures à 2mV

IV.4.3.3 Validation des essais

IV.4.3.3 Reproductibilité

Afin de vérifier la reproductibilité de nos mesures et d'obtenir une précision sur la quantification du signal, des essais de reproductibilité ont été réalisés. La figure IV.17 illustre certains de ces essais. Les évolutions en potentiel au cours des 2 essais, ainsi que les évolutions du nombre cumulé de transitoires sont similaires. Nous avons donc une bonne reproductibilité des essais.

IV.4.3.3 Effet de la taille de l'échantillon

Les échantillons utilisés pour l'essai galvanostatique sont de petite taille (~80 mm² en contact avec la solution). La taille de grains des alliages étudiés, notamment dans le plan L/TL, ainsi que les cloques habituellement observées en corrosion feuilletante peuvent faire plusieurs centaines de microns, voire quelques millimètres pour certains feuillets. Nous avons donc voulu vérifier que les résultats obtenus n'étaient pas faussés par la faible taille de nos échantillons. Nous avons réalisé des essais sur un échantillon de PA T6 de surface 4 fois plus grande, mais à densité de courant égale.

L'amplitude moyenne des transitoires en potentiel obtenue pour l'échantillon de grande taille est bien plus faible que celle de l'échantillon de grande taille. Cherchons à expliquer cette différence.

Selon l'hypothèse de travail, un transitoire en potentiel est la réponse du potentiostat à une augmentation brutale du courant due à l'apparition d'une nouvelle surface fraîche (site anodique). L'amplitude du transitoire est donc proportionnelle à la variation de surface induite par l'apparition de ce nouveau site. En admettant que ces nouveaux sites anodiques correspondent à l'effeuillement des grains, alors ils dépendront uniquement de la structure granulaire du matériau. Ainsi, l'aire relative des surfaces créées lors des ruptures est d'autant plus faible que l'échantillon est grand, expliquant ainsi les amplitudes plus faibles pour les échantillons de grande taille. Comme le montre la figure IV.18, en divisant simplement par 4 le seuil de détection des transitoires pour l'essai de grande taille, nous retrouvons une distribution en amplitude similaire.

Compte tenu de ce résultat, la faible taille des échantillons utilisés ne fausse pas les résultats. Au contraire, elle semble être un avantage, puisqu'elle permet d'obtenir des transitoires de grandes amplitudes.

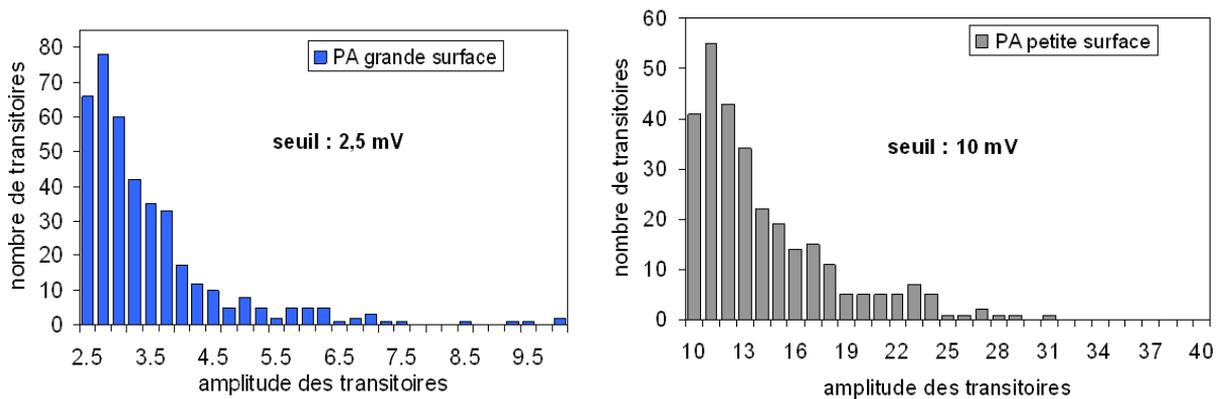


Figure IV.18: distributions en amplitude des transitoires pour un échantillon de grande taille à droite, de petite taille à gauche, pour deux seuils de détection différents

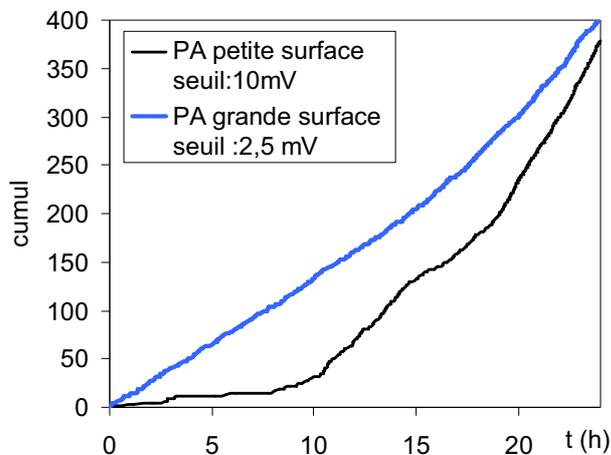


Figure IV.19: Cumul du nombre de transitoires pour des échantillons de taille différente, avec un seuil de détection adéquat : 10 et 2,5 mV

IV.5 Faciès de l'endommagement : origine des transitoires

Dans la perspective d'attribuer l'origine physique des transitoires en potentiel et donc de confirmer l'hypothèse de travail, des essais galvanostatiques de courte durée (1h30) ont été réalisés sur les états PA T651 et T7651.

IV.5.1 Observations en surface

Après ces essais de courte durée, la surface du PA T651 ne présente aucune cloque (caractéristique de la corrosion feuilletante), alors que des transitoires en potentiel sont enregistrés. Des cloques sont uniquement observées le lendemain, après séchage en fond d'attaque (cf. Figure IV.20). Un léger polissage (pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm) pour fracturer les cloques, nous a permis de montrer que l'apparition de ces cloques était due à la précipitation des produits de corrosion dans les zones confinées (figure IV.20.b), lors du séchage.

Par la suite, afin d'éviter au maximum l'évolution des faciès de corrosion avant les observations en coupe, les échantillons sont stockés 24h dans un grand volume d'eau déionisée, avant d'être séchés, enrobés, puis polis.

IV.5.2 Observations en coupe (plan L/TC)

Les observations en coupe des faciès de corrosion des états PA T651 et T7651 après 1h30 d'essai galvanostatique sont regroupées figure IV.21 et IV.22.

Les faciès de corrosion des 2 états métallurgiques diffèrent. La micrographie du PA T651 révèle d'importantes fissures ou zones localement corrodées, traversant des zones non corrodées. Alors que le faciès de corrosion de l'état T7651, présente une corrosion plus homogène, avec un faciès de corrosion inter- et intersub- granulaire (cf. zoom figure IV.22).

Des observations au MEB FEG (figures IV.23, IV.24 et Annexe A.3), confirment ces différences de faciès. On observe figure IV.23, sur le faciès du PA T651 de grandes fissures pouvant atteindre plusieurs centaines de microns. Les observations en tête de fissure révèlent la présence de ruptures intergranulaires, non observés à l'état sur-revenu. Effet, le faciès de l'état T7651, met en évidence une dissolution préférentielle aussi bien des joints que des sous joints de grains.

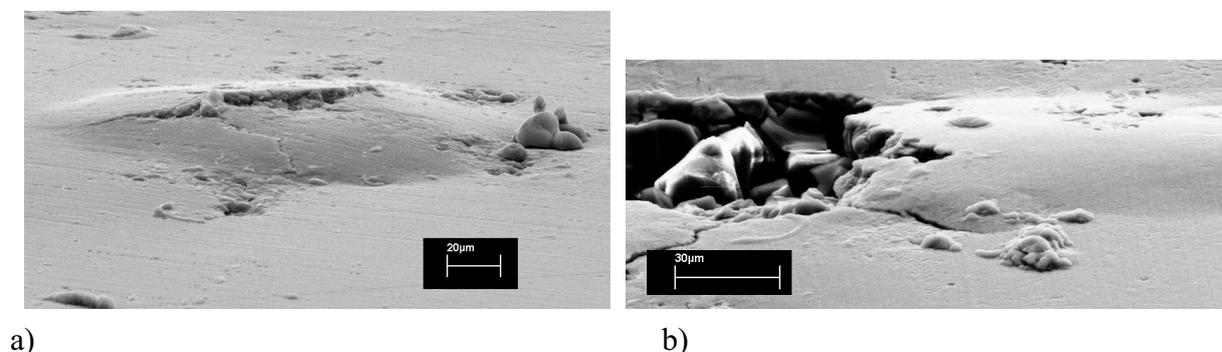


Figure IV.20: Faciès de corrosion PA T651 après 1h30 d'essai galvanostatique (L/TC), suivi de 12h d'attente

(a) ; et suivi d'un polissage au $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ (b)

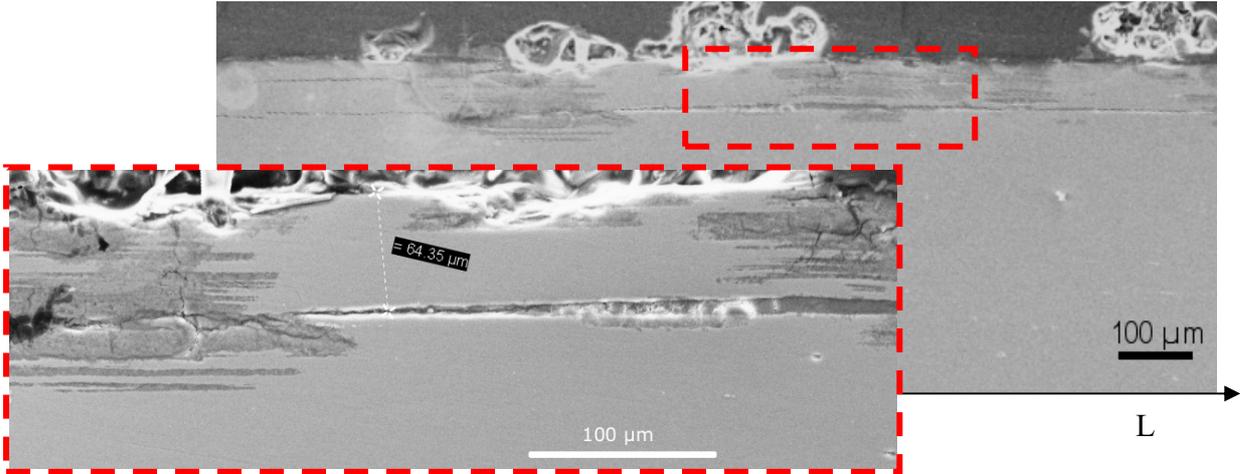


Figure IV.21: Faciès de corrosion PA T651 après 1h30 l'essai galvanostatique (L/TC)

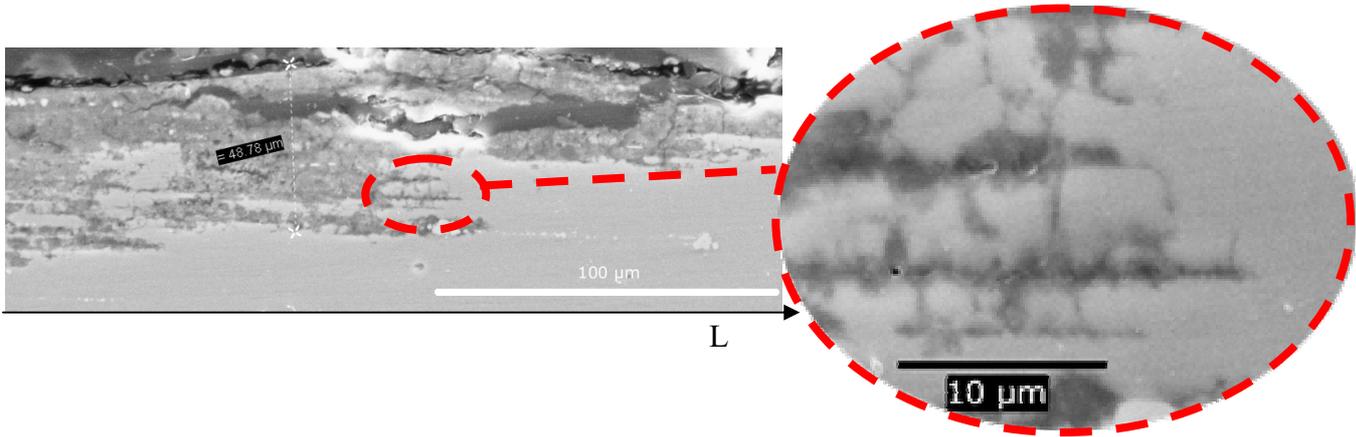


Figure IV.22: Faciès de corrosion PA T7651 après 1h30 d'essai galvanostatique (L/TC)

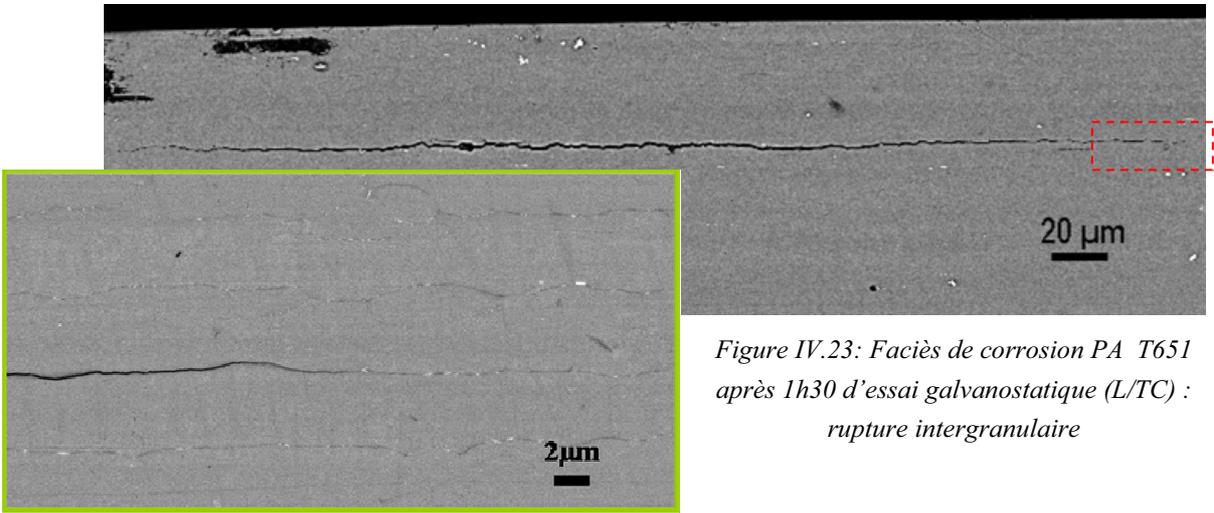


Figure IV.23: Faciès de corrosion PA T651 après 1h30 d'essai galvanostatique (L/TC) : rupture intergranulaire

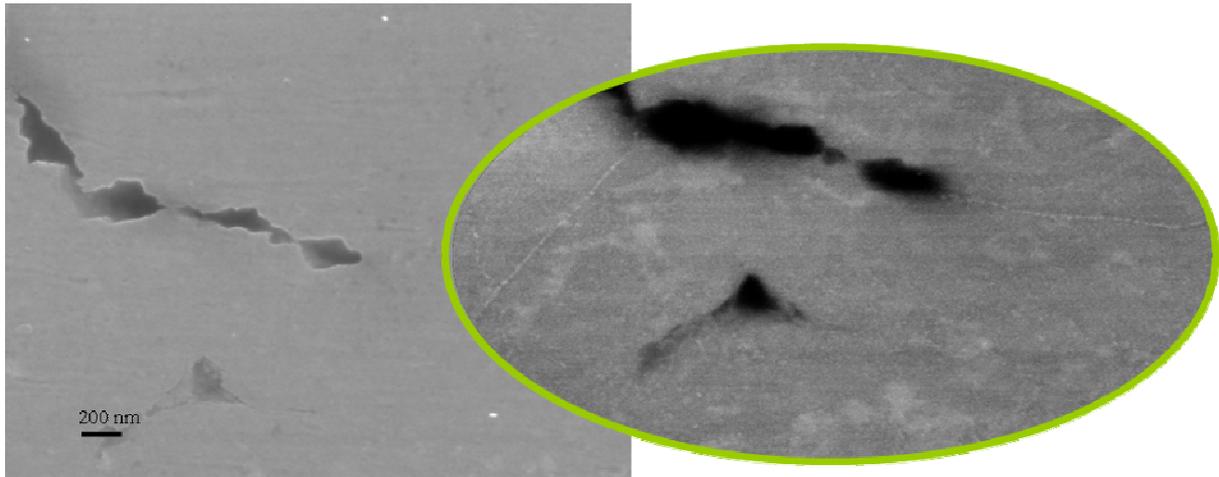


Figure IV.24: Faciès de corrosion PA T651 après 1h30 d'essai galvanostatique (L/TC) : attaque inter- et intersub-granulaire

IV.5.3 Discussion et synthèse

Nous avons vu précédemment que l'évolution du potentiel au cours de l'essai galvanostatique sur le PA T651 présente d'importants transitoires vers des potentiels plus faibles. Nous les avons reliés à l'apparition soudaine d'un nouveau site anodique. En effet, la création d'une nouvelle surface fraîche, réagissant instantanément avec l'électrolyte, augmente le nombre d'électrons créés via la réaction anodique. Or ces derniers sont évacués par la réaction cathodique, à la vitesse imposée par le potentiostat, du fait du montage galvanostatique. Ce stockage d'électrons en surface de la cathode se traduit par une diminution du potentiel. Il est donc pertinent de relier les transitoires en potentiel à la création d'une surface fraîche. De plus, cette hypothèse est corroborée par les faciès observés pour le PA T651 après 1h30 d'essai galvanostatique, qui révèlent de très fines fissures, provenant vraisemblablement de ruptures mécaniques. Dans le cas de l'état sur-revenu, pour lequel seulement quelques transitoires sont enregistrés, on n'observe pas ces fissures, mais un faciès de corrosion inter- ou intersub- granulaire. Compte tenu des observations sur le PA T651, on peut attribuer les transitoires en potentiel aux ruptures intergranulaires. Le soulèvement des feuilletts apparaît donc dans un deuxième temps, lors de la précipitation des produits de corrosion et ne semblent donc pas nécessairement être à l'origine de cette rupture intergranulaire.

Par ailleurs, il est intéressant de noter, que contrairement à ce qui est souvent proposé dans la littérature (cf. chapitre I), au vu de nos observations (figure IV.24), les états sur-revenus restent sensibles à la corrosion inter- et intersub- granulaire.

IV.6 Effet de la microstructure

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de la corrosion feuilletante, nous avons testé une multitude de microstructures avec cet essai galvanostatique. La sensibilité à la corrosion feuilletante de ces différentes microstructures, combinée à leur caractérisation métallurgique

(décrite dans le chapitre III) permettront de voir l'influence des différents paramètres (composition, taille des joints de grains...) dans le mécanisme de la corrosion feuilletante.

IV.6.1 Evolution de la sensibilité lors d'un sur-revenu

Avec l'essai galvanostatique, on retrouve, comme avec le test EXCO, des différences de sensibilité des états métallurgiques PA T651 et T7651. Nous avons cherché à caractériser plus précisément la séquence de désensibilisation au cours d'un sur-revenu.

IV.6.1.1 Résultats

Comme le récapitule la figure IV.25, nous avons réalisé différents temps de revenus à 135°C, depuis l'état T651 (12h) jusqu'à des états très sur-revenus. Les évolutions de potentiel au cours de l'essai galvanostatique pour les différents états sont regroupées figure IV.26. Une simple comparaison des signaux, notamment sur l'amplitude maximum des transitoires, semble montrer une diminution de la corrosion feuilletante au cours du revenu. En effet, la comparaison du nombre cumulé de transitoires supérieurs à 2mV (figure IV.27), confirme la désensibilisation à la corrosion feuilletante du PA au cours du sur-revenu. La figure IV.27.b représente le nombre de transitoires cumulés après 24h d'essai, en fonction du temps sur un graphique semi-log. Une variation linéaire est obtenue.

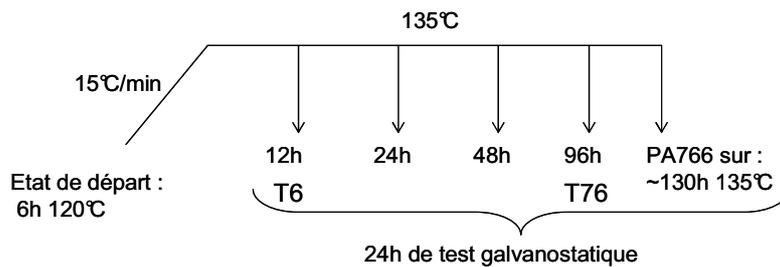


Figure IV.25: Schéma expliquant les différents temps de sur-revenus choisis pour l'alliage PA

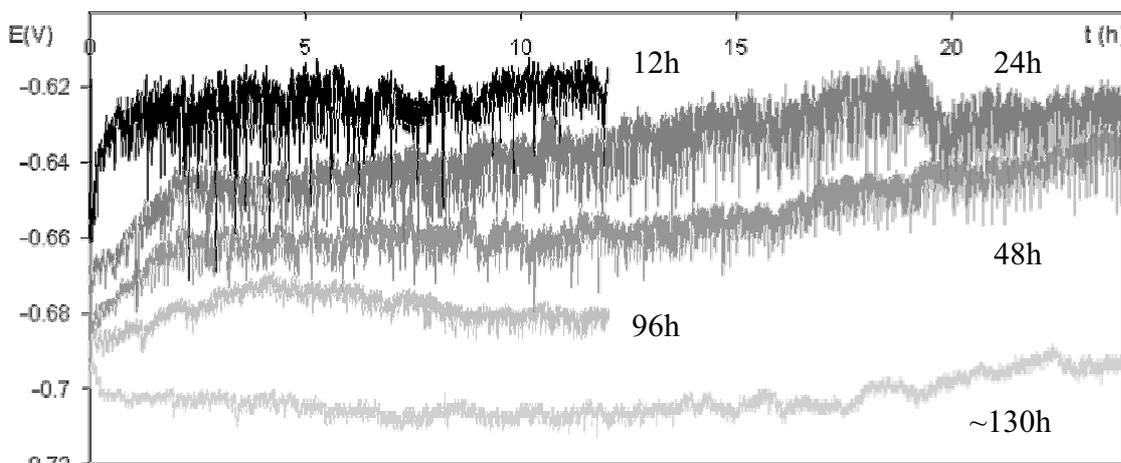


Figure IV.26: Evolution du potentiel des différents états de sur-revenus du PA (cf. figure IV.25)

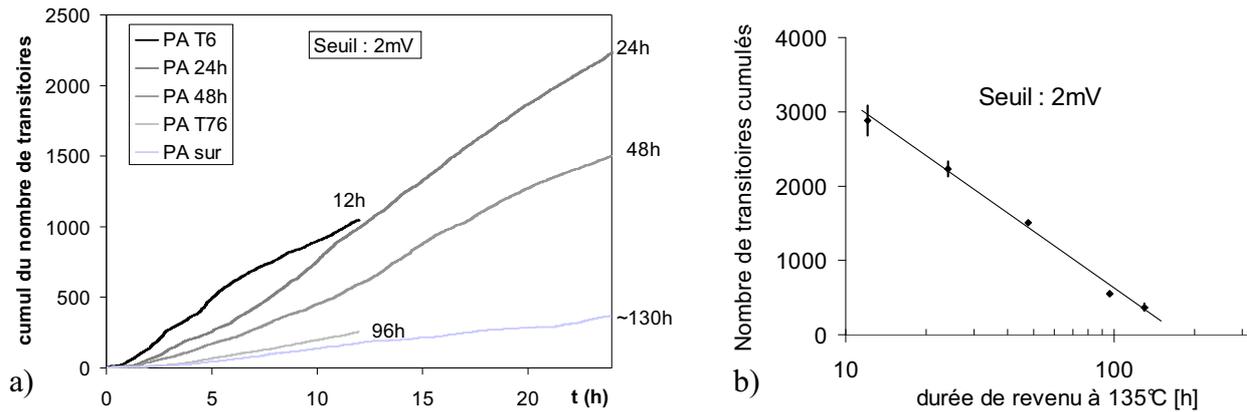


Figure IV.27: Cumul du nombre de transitoires supérieurs à 2mV, pour les différents états de sur-revenus du PA (cf. figure IV.25) ; b) nombre de transitoires cumulé après 48h de revenu au cours du traitement thermique

IV.6.1.2 Discussion

La comparaison des évolutions en potentiel, mesurées pour les différents états métallurgiques (figure IV.26), montre, outre la différence concernant les transitoires, une évolution de la valeur moyenne du potentiel, qui baisse plus l'alliage est sur-revenu. Cette différence de potentiel peut avoir plusieurs origines : elle peut simplement traduire une localisation plus ou moins marquée de l'attaque, qui modifie la surface active, siège de la dissolution anodique et/ou provenir d'une différence de potentiel de corrosion des deux états. Effectivement, comme nous l'avons vu au chapitre I, la composition chimique de la solution solide modifie le potentiel de corrosion (figure I.13, [Hollingsworth, 1987]). Cette deuxième hypothèse semble la plus probable. En effet, comme le montre les résultats du chapitre III, l'incorporation en cuivre dans les précipités intragranulaires, au cours du sur-revenu, appauvrit la matrice en cuivre. Cette diminution de la teneur en cuivre, en accord avec les résultats d'Hollingsworth, est certainement à l'origine de la diminution du potentiel global, mesuré lors des essais galvanostatiques, au cours du sur-revenu (cf. figure IV.26).

Ainsi, on peut naturellement se demander si la valeur du potentiel ne contrôle pas le mode de corrosion. Pour répondre à cette question, des essais potentiostatiques ont été réalisés à différents potentiels. La figure IV.28 illustre les évolutions en courant mesurées. La densité de courant évolue fortement avec le potentiel. A $E = -680$ mV, correspondant au potentiel global enregistré lors des essais galvanostatiques du PA T7651, la densité de courant est quasiment nulle. Néanmoins, des transitoires en courant sont enregistrés, d'amplitude similaire à ceux observés à -620 mV. Le mode de corrosion ne semble donc pas dépendre du potentiel global de l'échantillon.

Revenons à l'effet du sur-revenu sur la susceptibilité à la corrosion feuilletante. L'évolution du nombre de transitoires, mesurés au cours de 24h d'essai galvanostatique, montre une désensibilisation progressive du PA à la corrosion feuilletante. Cette désensibilisation ne semble donc pas être liée à une modification de la cohérence de la précipitation (semi-cohérent / incohérent)

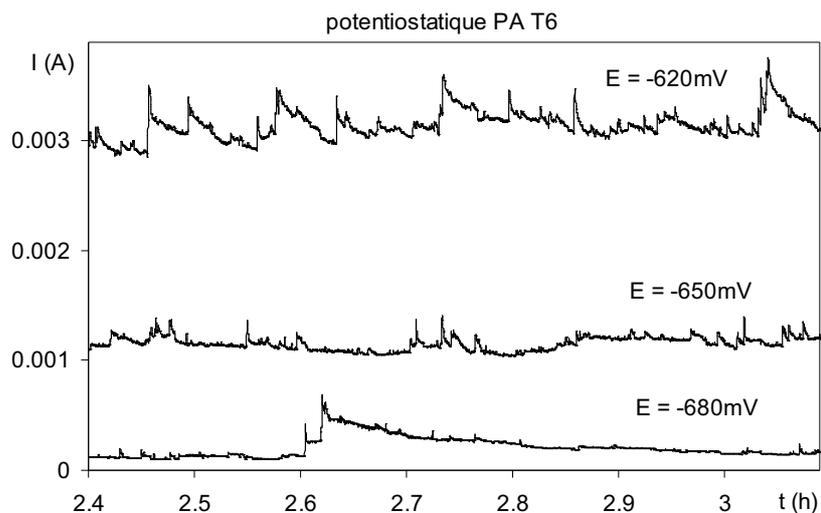


Figure IV.28: Evolutions du courant mesuré pour différents essais en potentiostatique sur la PA T651 aux potentiels : -620mV, -650mV et -680mV

IV.6.2 Effet de la vitesse de trempe

Les précédents résultats ont montré une différence de sensibilité à la corrosion feuilletante, selon la vitesse de trempe après mise en solution. Dans le but de mieux quantifier cet effet, des essais galvanostatiques ont été réalisés sur le 7449 T651 TR, TN et TL et sur le PA Pic TN et TL.

IV.6.2.1 Résultats

L'évolution du nombre cumulé de transitoires en fonction du temps pour les trois trempes du 7449 T651 ainsi que la morphologie de corrosion sont regroupées figure IV.29. Le nombre de transitoires mesurés au cours du test galvanostatique ne montre aucune différence significative entre les trois trempes. Le même résultat a été obtenu pour les deux trempes TN et TL du PA. Ces résultats suggèrent en première analyse un comportement identique des trois vitesses de trempe à la corrosion feuilletante. Cependant l'observation visuelle des morphologies de corrosion met en avant un soulèvement de feuillets plus important pour l'échantillon trempé lentement, par rapport à la trempe rapide. Cette observation visuelle est confirmée par une perte de masse plus importante de la trempe lente après que les feuillets soulevés aient été enlevés mécaniquement.

IV.6.2.2 Discussion

Les résultats d'EXCO interrompu, qui mettent en évidence, par des observations visuelles, une diminution de sensibilité à la corrosion feuilletante, pour des trempes rapides sont corroborés par les observations visuelles des faciès de corrosion des deux trempes après 24h d'essai galvanostatique. Néanmoins, la comparaison du nombre de transitoires ne révèle aucune différence significative entre les trois vitesses de trempe. Ces résultats suggèrent un comportement similaire de ces trois échantillons vis-à-vis du phénomène électrochimique se traduisant par un transitoire en potentiel, qui selon notre hypothèse de travail consiste à la mise à nue soudaine d'une surface fraîche. Nous verrons par la suite, que les essais

galvanostatiques mettent en évidence un endommagement spécifique, donnant des informations complémentaires au test EXCO.

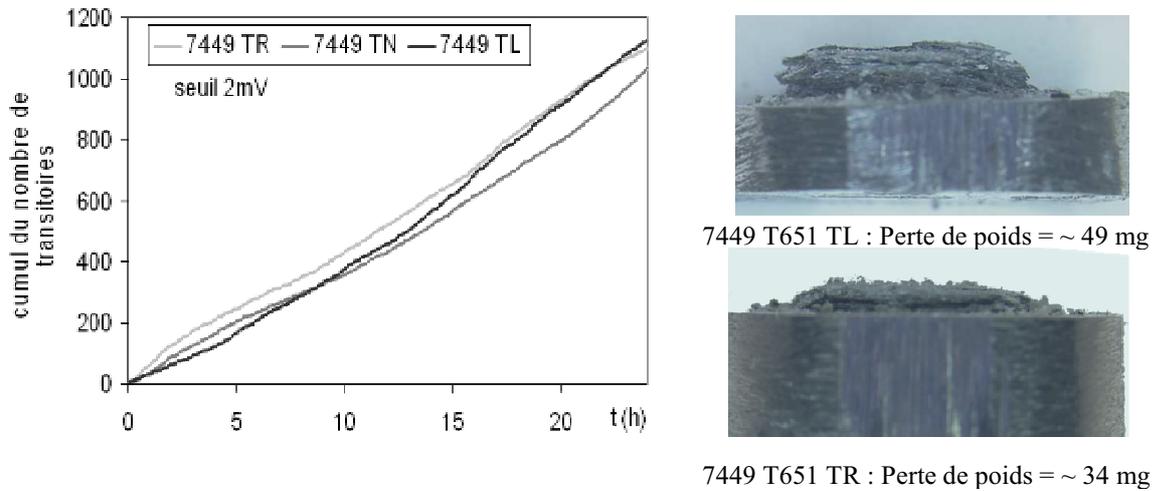


Figure IV.29: Cumul du nombre de transitoires au cours d'essais galvanostatiques pour le 7449 T651 TL, TN et TR ; Photos de la morphologie de corrosion après 24h d'essai galvanostatique du 7449 T651 TL et TR.

IV.6.3 Traitement thermique RRA

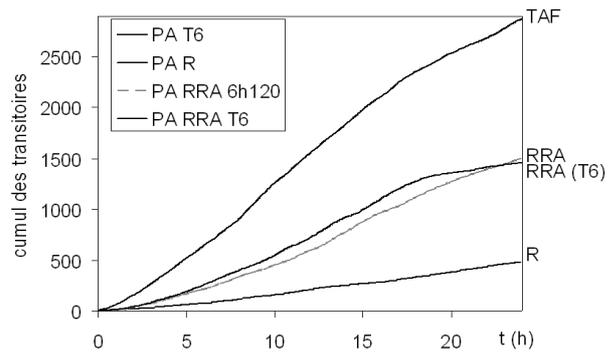
Dans l'hypothèse où le mécanisme de la corrosion feuilletante fait intervenir une action mécanique (effet coin), la résistance à la corrosion sous contrainte semble pouvoir améliorer la sensibilité à la corrosion feuilletante. Il est donc intéressant de regarder l'effet du traitement thermique RRA qui a été initialement développé pour obtenir un compromis entre les propriétés mécaniques et la corrosion sous contrainte. Comme nous venons de le voir avec les différentes vitesses de trempe, les résultats de l'essai galvanostatique peuvent différer avec ceux du test EXCO ; c'est pourquoi les états testés avec le test galvanostatique ont été systématiquement testés également en EXCO.

IV.6.3.1 Résultats

L'essai galvanostatique a été réalisé sur différents états, au cours du traitement RRA : état de départ (TAF), après réversion (R), après réversion et revenu 6h 120°C (RRA(TAF)) et après réversion et revenu T6 (RRA (T6)). Le nombre cumulé de transitoires, ainsi que la cotation visuelle EXCO de ces quatre microstructures sont regroupés figure IV.30.

Les résultats de l'essai galvanostatique sont cohérents avec les cotations EXCO. En effet, on retrouve une désensibilisation importante après la réversion à 185°C, puis une nouvelle dégradation de la tenue en corrosion, après le second revenu.

Cependant, malgré cette dégradation au cours du dernier palier, le traitement RRA désensibilise légèrement l'alliage à la corrosion feuilletante. De plus, les distributions en amplitude des transitoires (figure IV.30), montrent que le traitement RRA diminue surtout le nombre de transitoires de grande amplitude, qui correspondent selon notre hypothèse de travail, à l'apparition de grandes surfaces anodiques.



	TAF	R	RRA (TAF)	RRA (T6)
Nombre cumulé de transitoires	2878	484	1501	1460
Cotations EXCO	ED	EA/EB	EB/EC	EB/EC

Figure IV.30: Evolutions du nombre cumulé de transitoires en potentiel supérieur à 2 mV au cours de l'essai galvanostatique pour les différents états métallurgiques du traitement RRA. A droite, la comparaison entre le nombre cumulé de transitoires et la cotation EXCO.

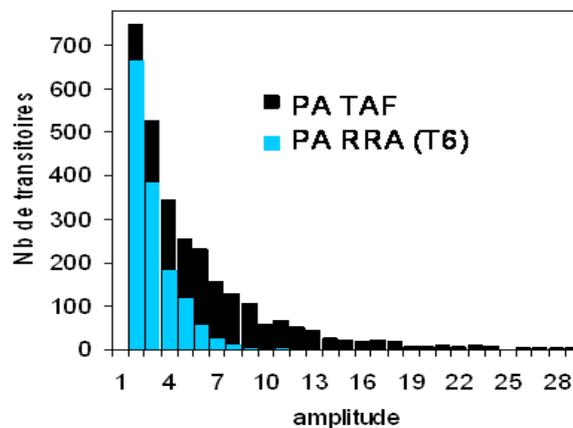


Figure IV.31: Distributions en amplitude des transitoires supérieures à 2 mV au cours de l'essai galvanostatique, pour le PA TAF et le PA RRA (T6)

IV.6.3.2 Discussion

Ces résultats mettent en évidence une forte désensibilisation à la corrosion feuilletante après la réversion. Mais contrairement aux états sur-revenus, eux aussi désensibilisés, la matrice de cet état métallurgique est riche en soluté. Nous avons donc deux microstructures différentes d'un même alliage, avec des caractéristiques mécaniques similaires (réversion et T7651), qui permettent tous les deux une désensibilisation à la corrosion feuilletante.

Le second revenu augmente la sensibilité à la corrosion feuilletante. Cependant, la sensibilité est inférieure à celle d'un état revenu au pic. Ainsi, le traitement RRA semble améliorer le compromis entre propriétés mécaniques et sensibilité à la corrosion feuilletante. De plus, la distribution en amplitude des transitoires montre une forte diminution des transitoires de grande amplitude après le traitement RRA.

IV.6.4 Comparaison des trois alliages

Dans le but de mieux comprendre l'influence de la concentration globale de l'alliage en cuivre et en zinc, nous avons comparé la sensibilité des 3 alliages étudiés (7150, 7449, PA) à

l'essai galvanostatique. Cette comparaison a été faite sur les états « Pic » et « Sur », du traitement thermique modèle.

IV.6.4.1 Résultats de l'essai galvanostatique

Le nombre de transitoires supérieurs à 2mV, après 24h d'essai galvanostatique des 6 états métallurgiques sont regroupés figure IV.32. Pour les trois alliages, nous retrouvons un nombre de transitoires plus important à l'état « Pic » qu'à l'état « Sur ». Ainsi, en accord avec les résultats EXCO, nous retrouvons l'effet bénéfique d'un sur-revenu.

Néanmoins, comme le montre la figure IV.32, la sensibilité des 3 alliages à l'état « Pic » diffère. En effet, à cet état métallurgique, le nombre de transitoires du PA est environ 5 fois plus important que celui du 7150. On retrouve cette tendance sur les traitements T651 industriels des différents alliages (résultats non présentés ici). Cette surprenante différence de susceptibilité des états au pic n'est pas observée avec le test EXCO, donnant une cotation ED pour les trois alliages.

De plus, d'après les résultats du test galvanostatique, le 7449 « Sur » serait plus sensible que le 7150 « Pic ». Ce résultat n'est pas non plus en accord avec l'EXCO.

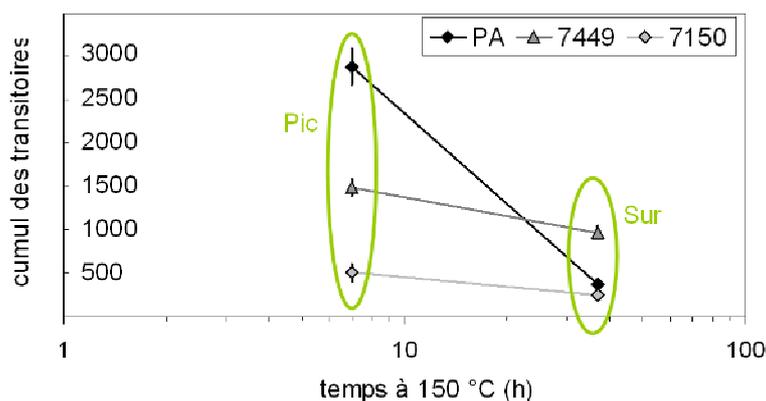


Figure IV.32: Nombre cumulé de transitoires en potentiel supérieurs à 2 mV après 24h d'essai galvanostatique pour les états « Pic » et « Sur » des 3 alliages

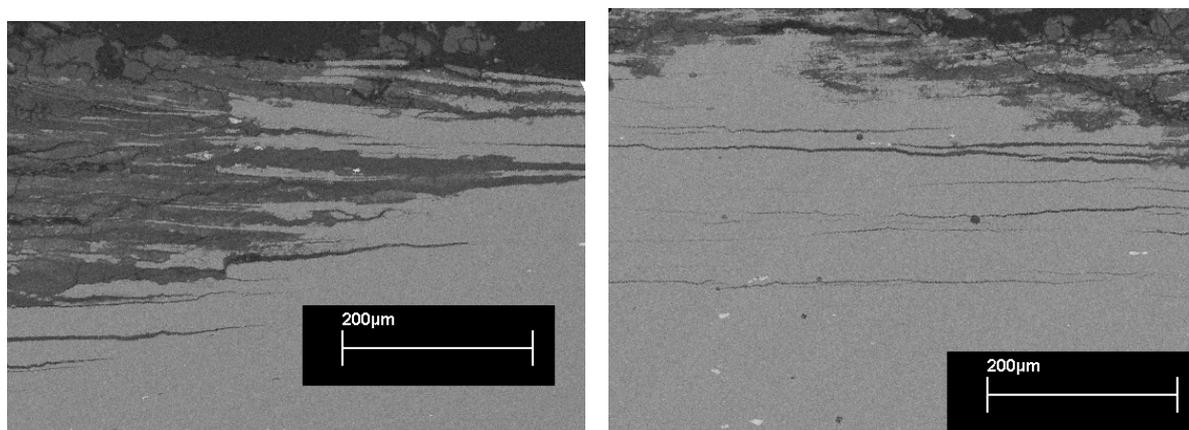


Figure IV.33: Observations MEB en électrons rétrodiffusés après 24h d'essai galvanostatique du 7150 Pic (à gauche), du PA Pic (à droite)

IV.6.4.2 Observations MEB en coupe

Cette différence du nombre cumulé de transitoires au pic de revenu des trois alliages, n'étant pas en accord avec l'EXCO, nous avons voulu comparer par des observations MEB en coupe, leur faciès de corrosion après 24h d'essai galvanostatique (cf. figure IV.33). Les observations à la périphérie de la zone corrodée (figure IV.33), révèlent des faciès de corrosion différents pour les deux alliages. En effet, un nombre important de fissures très fines est observé pour le PA Pic. Alors que le caractère du faciès du 7150 Pic est plutôt un faciès de corrosion intergranulaire, avec des fissures plus larges. Ces observations confortent les résultats obtenus par l'essai galvanostatique et confirment l'hypothèse selon laquelle, les transitoires traduisent un endommagement par rupture intergranulaire.

Il semblerait donc que les mécanismes de corrosion feuilletante de ces deux alliages, tous deux cotés ED en EXCO, diffèrent.

IV.6.5 Conclusion

Pour le PA, les résultats obtenus par l'essai galvanostatique sont en accord avec ceux du test EXCO. Cependant, cet essai permet de quantifier la sensibilité à la corrosion. Il nous a notamment permis de montrer une désensibilisation graduelle au cours d'un sur-revenu. Il met aussi en évidence une forte désensibilisation après la réversion du traitement thermique RRA, ainsi qu'une légère désensibilisation après le traitement RRA complet.

De plus, il semble mettre en évidence une différence de mécanisme de corrosion feuilletante entre les alliages. En effet, le 7150 Pic, cotés ED en EXCO, présente un faible nombre de transitoires en potentiel, mesuré au cours de l'essai galvanostatique.

IV.7 Attaque transverse : plan TL/TC

La corrosion feuilletante est uniquement observée pour des matériaux fibrés, pour lesquels la structure granulaire favorise l'effeuillement des grains de surface. L'attaque suivant le plan TL/TC permet de voir l'influence de la structure granulaire (cf. schéma figure IV.34.a). Une attaque dans le plan TL/TC est une manière artificielle d'obtenir une structure granulaire défavorable à la création de feuillets, puisque la dimension maximale des grains n'appartient pas à ce plan. Ainsi, on peut logiquement espérer limiter fortement la composante mécanique de la corrosion feuilletante et n'avoir plus que de la corrosion intergranulaire.

IV.7.1 Essai galvanostatique transverse sur le PA Pic

Contrairement à ce que nous pouvions attendre, des transitoires en potentiel sont aussi observés lors de l'attaque galvanostatique de la face transverse. Néanmoins, le nombre de transitoires est plus faible que pour l'attaque de la face L/TL, et d'amplitude moins grande. Il semblerait alors que malgré une structure granulaire non propice à l'effeuillement, des ruptures mécaniques soient couplées à la corrosion du PA Pic.

Des observations MEB en coupe ont été réalisées pour vérifier l'existence de fissures, après 6h d'essai galvanostatique. On peut observer sur la figure IV.34, un faciès de corrosion particulier, en bandes parallèles à la structure granulaire. Sur la micrographie de droite, on

peut distinguer une longue fissure suivant le plan de laminage, qui confirme l'existence de ruptures intergranulaires. Ainsi, il semblerait que les bandes de corrosion parallèles à la direction de laminage, proviennent de la corrosion de fissures intergranulaires.

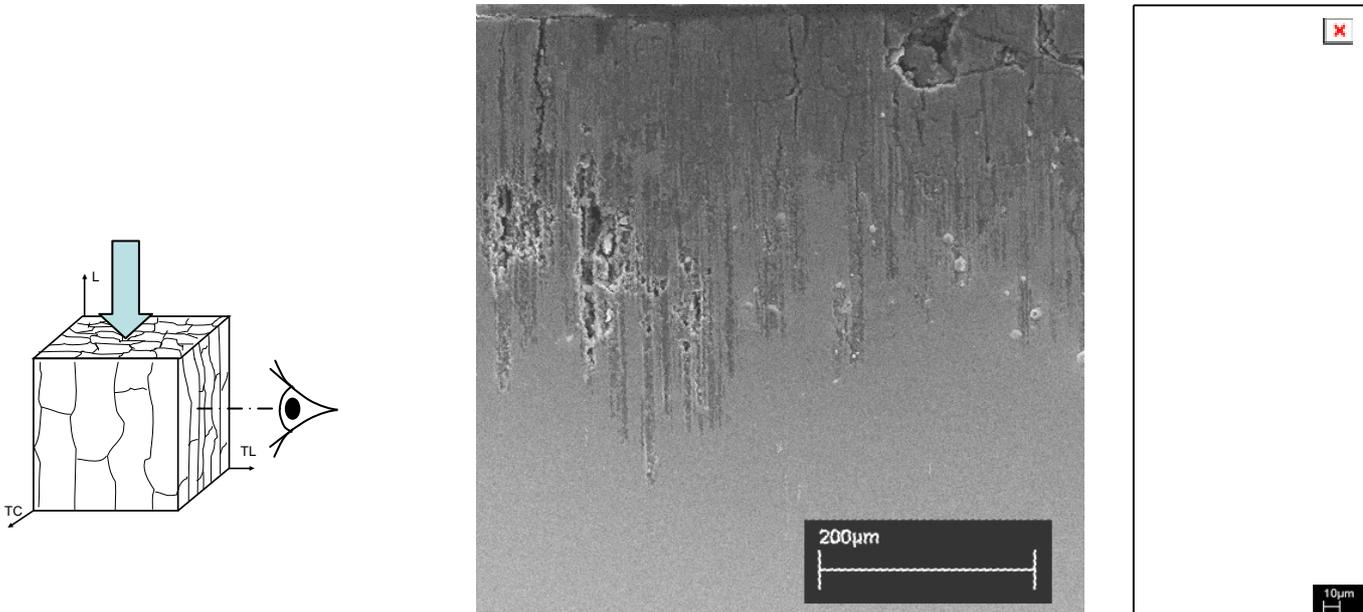


Figure IV.34: Observations MEB dans le plan L/TC après 6h d'essai galvanostatique transverse du PA Pic. La micrographie de droite met en évidence la présence de fissures intergranulaires.

IV.7.2 Vieillissement en milieu aéré

IV.7.2.1 Mise en évidence sur le PA Pic

Une évolution du faciès a été observée lors du stockage des échantillons, ayant subi une attaque transverse. En effet, après 6h d'essai galvanostatique, un échantillon de PA Pic, qui a été rincé dans un grand volume d'eau déionisée, puis séché, continue d'évoluer dans un milieu aéré avec une humidité relative d'environ 50%. En effet, le faciès du PA Pic (figure IV.34, après l'essai galvanostatique), a radicalement changé après un vieillissement d'une vingtaine de jours (figure IV.35.a). De nombreuses fissures sont observables, dont certaines traversent l'échantillon. Après les 6h d'essais galvanostatique transverse, la profondeur de défauts était d'environ 200 μm, alors qu'après le vieillissement, l'endommagement atteint plusieurs millimètres. Jusqu'à environ 1 mm de la surface d'attaque, des produits de corrosion sont observables sur la surface de l'échantillon, qui avait été poli avant le vieillissement. Ainsi, une corrosion a eu lieu durant le vieillissement.

Nous noterons qu'après un vieillissement du PA Pic, dans les mêmes conditions (décrites précédemment), mais sous vide primaire, aucune évolution du faciès n'est observée.

IV.7.2.2 Observation du faciès de rupture

Dans le but de comprendre l'origine de ce mode d'endommagement, nous avons cherché à observer le faciès de rupture. Les fissures ont été ouvertes par un essai de traction dans la direction TC, perpendiculairement à ces dernières.

La figure IV.35.b montre le faciès obtenu après ouverture des fissures. Des observations dans les zones proches de la surface d'attaque mettent en évidence un faciès intergranulaire, recouvert par un oxychlorure d'aluminium (figure IV.35.c). Au contraire des observations loin de la surface d'attaque, illustrées par les figures IV.35.d et IV.35.e, révèlent un faciès de rupture intergranulaire fragile, sans la moindre trace de corrosion.

○ *Faciès loin de la surface d'attaque*

Le fait qu'aucune trace de corrosion ne soit observée, confirme que cet endommagement provient bien de ruptures mécaniques. Cependant, comme le montrent ces observations, ces ruptures sont de nature fragiles. La figure IV.35.e révèle clairement un faciès intergranulaire et intersub-granulaire. En effet, à gauche on peut observer un joint de grains avec notamment des cratères, correspondant à l'emplacement des précipités intergranulaires avant rupture. Et à droite, nous observons un sous-joint de grains, avec des précipités plus petits. On peut cependant s'interroger sur le faible nombre de précipités intergranulaires observés sur la figure IV.35.e. Il n'est pas dû à la dissolution électrochimique des précipités. En effet, sur d'autres joints de grains, au contraire, la présence de la quasi-totalité des précipités est observée. Les travaux de Park et al. permettent de l'expliquer [Park, 1986]. Ils montrent que pour des joints fortement désorientés, la croissance des précipités se fait principalement dans un seul des deux grains, avec lequel les précipités auront une relation d'orientation.

Sur la figure IV.35.e, On peut distinguer, notamment sur le sous-joint, l'émergence de bandes de glissement de dislocations, qui témoignent d'une activité mécanique.

○ *Faciès proche de la surface d'attaque*

Le caractère intergranulaire du faciès de corrosion dans la partie ayant été au contact avec la solution lors des 6h d'essai galvanostatique, peut s'expliquer de 2 façons : soit il résulte d'une corrosion intergranulaire, soit il est le résultat de ruptures intergranulaires fragiles dans lesquelles s'est engouffré l'électrolyte. Nous privilégierons la seconde hypothèse, qui est cohérente avec la mesure de transitoires au cours de l'essai galvanostatique.

IV.7.2.3 Comportement des différentes microstructures durant le vieillissement

La même procédure a été réalisée sur les différentes microstructures étudiées, mais cette fois-ci après 12 h d'essai galvanostatique. Des observations en coupe (plan L/TC) ont été faites après 1,10 et 15 jours de vieillissement à 25°C, avec une humidité relative de 50% (± 5). Lors de ces observations, la profondeur maximale des fissures (ou zones d'attaque) a été mesurée. Ces mesures sont regroupées dans le tableau IV.6.

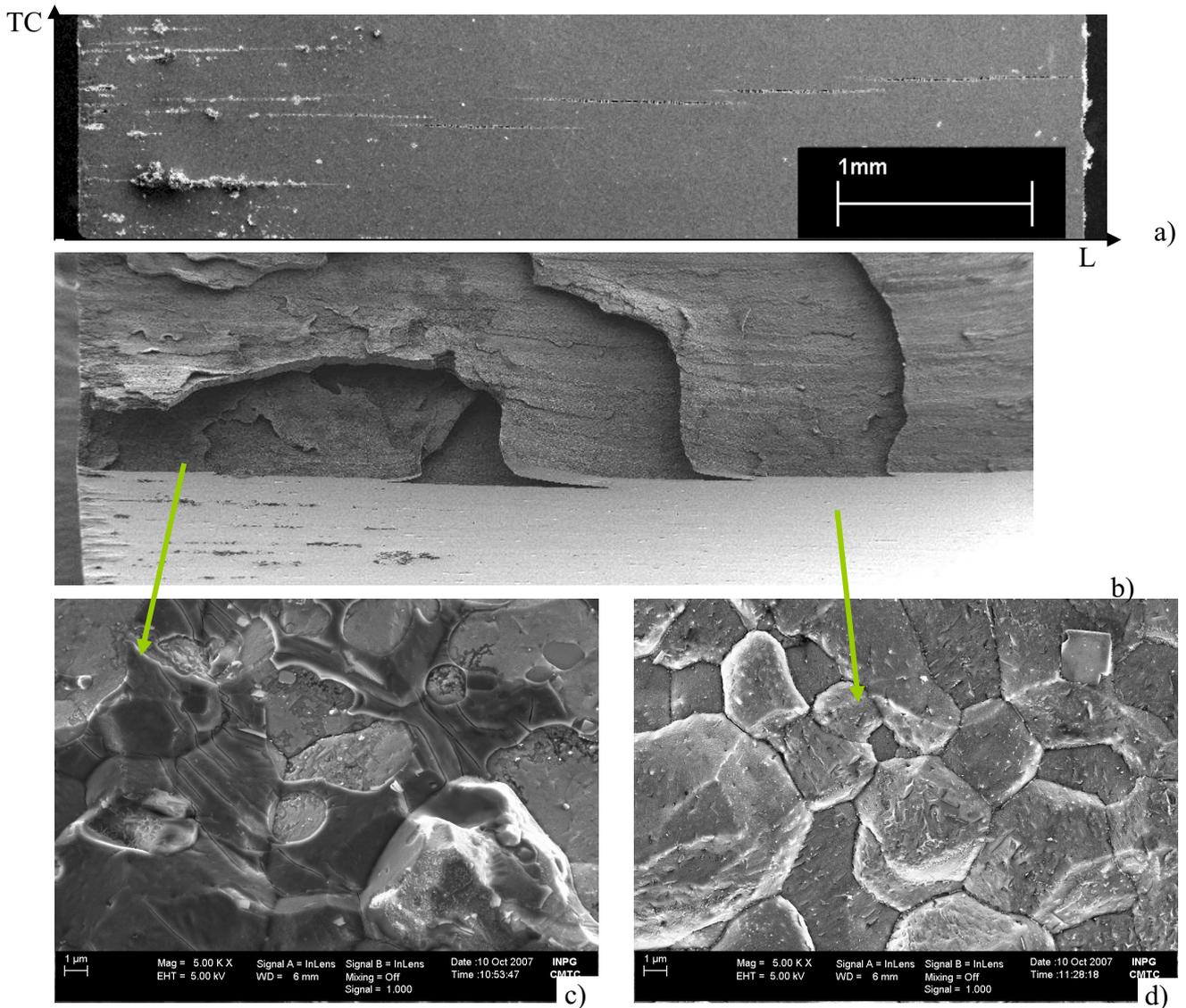
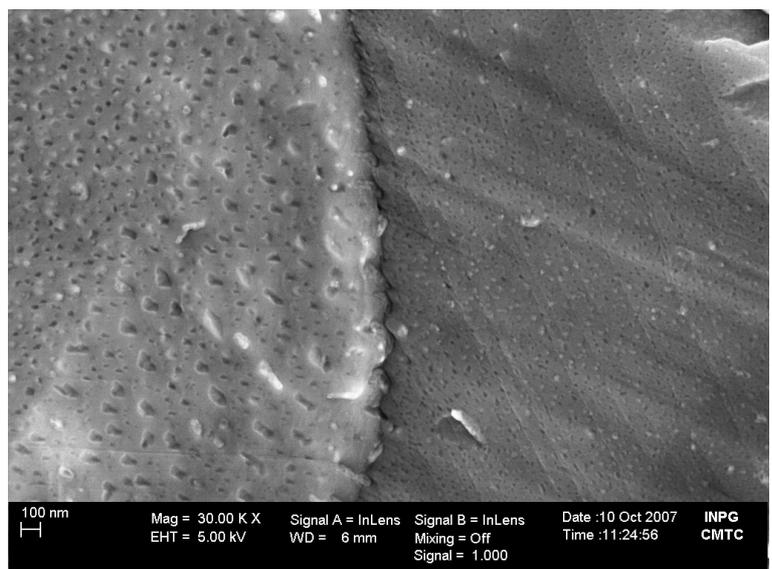


Figure IV.35: a) Observation en coupe du PA Pic après 6h d'essai galvanostatique transverse et vieillissement en milieu ~50%HR ; b) Même échantillon après ouverture mécanique de la fissure ; c) Observations proche de la surface d'attaque : faciès intergranulaire recouvert d'un oxy-chlorure d'aluminium ; d) et e) Observations loin de la surface d'attaque : Faciès de rupture intergranulaire fragile



Durée (jours)	Profondeur maximale d'attaque (mm ± 0,1)							
	7150 T6	7449 T6	PA T6	PA Pic	PA Pic TL	PA Sur	PA Sur TL	PA R
1	~1	~1	~1	~1	~1	~0,5	~0,5	~0,5
10	~1	~2,4	~3,1	~2,4	~1,8	~0,5	~0,5	~0,5
15	~1,2	~3,2	~5,5					

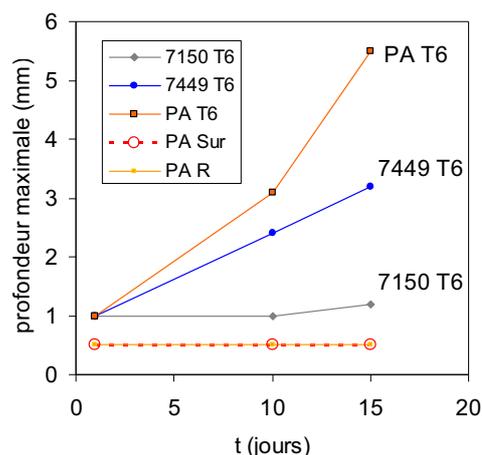


Tableau IV.6 : Profondeurs maximales (en mm) des fissures au cours du vieillissement, mesurées par des observations en coupe

○ *Effet du sur-revenu*

Contrairement aux états au pic de dureté, les états sur-revenus ne présentent aucune évolution marquée au cours du vieillissement en milieu aéré humide. Cette différence de comportement des états sur-revenus, qui ne semblent pas être sensibles à ce mode de dommage, est cohérente avec le nombre de transitoires en potentiel mesuré lors de l'essai galvanostatique (cf. IV.4.3.2). Des produits de corrosion sont observés en surface, témoignant d'une corrosion durant le vieillissement.

De plus, ils présentent, après les 12h d'essai galvanostatique transverse, une profondeur d'attaque moins importante que les états revenus au pic. Cette différence de profondeur de corrosion peut s'expliquer par les ruptures intergranulaires au cours de l'essai galvanostatique uniquement présentes pour les états revenus au pic, comme en témoignent les transitoires enregistrés.

○ *Effet de la trempe lente*

Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser d'essai sur des échantillons trempés rapidement. En effet, ces derniers ont des épaisseurs trop fines pour permettre des essais transverses. Nous nous contenterons donc de la comparaison des trempes lentes et normales aux états Pic et Sur.

Les micrographies, réalisées après 24h, montrent des profondeurs d'attaque similaires, même si la morphologie de corrosion est différente. En effet, le caractère intergranulaire du faciès de corrosion est beaucoup plus marqué pour la trempe lente, que pour la trempe normale, notamment au pic de dureté.

Lors du vieillissement, un endommagement est observé pour les deux microstructures, même si la profondeur maximale des défauts semble plus faible pour la trempe lente. Ainsi, en accord avec les résultats de l'essai galvanostatique, la trempe lente ne semble pas diminuer la résistance de ces alliages à ce dommage.

○ *Comparaison des trois alliages*

Après les 12h d'essai galvanostatique transverse, les trois alliages présentent une profondeur d'attaque similaire, mais la nature des faciès diffère. En effet, du PA au 7150, la corrosion semble de plus en plus intergranulaire.

La sensibilité à la fissuration au cours du vieillissement est au contraire décroissante du PA au 7150. Quasiment aucune évolution n'est observée pour le 7150 T651 après quinze jours, alors que des fissures traversent l'échantillon de PA T651. Ces observations sont en accord avec le nombre de transitoires enregistrés au cours de l'essai galvanostatique (cf. IV.6.4).

IV.8 Sensibilité à la corrosion intergranulaire

Les alliages 7000 dans certains états métallurgiques présentent une sensibilité à la corrosion intergranulaire [Adenis, 1967], qui est peut être une condition nécessaire au développement d'une corrosion feuilletante. Cependant l'origine de cette sensibilité est encore mal comprise. Selon Andreatta, elle est liée aux précipités η , dont il a montré par des mesures de microélectrochimie sur des phases modèles, le caractère anodique par rapport à la matrice, dans un milieu chloruré neutre [Andreatta, 2004]. Les conclusions de Deshais sont différentes. Il considère un caractère anodique de la PFZ, dont il observe la dissolution par des observations en MET et en MEB, après immersion dans un milieu chloruré [Deshais, 2000].

Afin de mieux comprendre la sensibilité de nos alliages et de la relier à la dissolution préférentielle d'une des phases, nous avons réalisé des observations avant et après immersion de lames MET dans la solution utilisée pour les essais galvanostatiques (1M NaCl, 0,25M NaNO₃, 0,033M AlCl₃, pH~3,2). Cette solution a pour but d'être représentative d'une solution en fond de fissure. De nombreuses études montrent un pH d'environ 3-3,2 en milieu confiné [Cooper, 2000; Le, 1984], avec une forte concentration d'ions aluminium et de chlorures [Cooper, 1999].

La figure IV.36 montre les micrographies MET avant et après l'immersion sur le PA Sur TL. Ces observations révèlent une dissolution préférentielle des précipités η . En effet, la PFZ n'est pas dissoute, étant donné que sa largeur moyenne pour cet état métallurgique est d'environ 70 nm (cf. chapitre III). De plus, la dissolution de la PFZ ne permettrait pas d'obtenir ce faciès en zigzag, correspondant à l'emplacement des précipités.

D'autres observations ont été réalisées sur le PA Pic TL (présentées en Annexe A.4), révélant aussi une dissolution très localisée.

Au vu de ces résultats, les alliages 7000 étudiés sont sensibles à la corrosion intergranulaire dans un milieu représentatif de celui présent en milieu confiné, pour les états revenus au pic et sur-revenus. Cette sensibilité résulte de la dissolution préférentielle des précipités intergranulaires η .

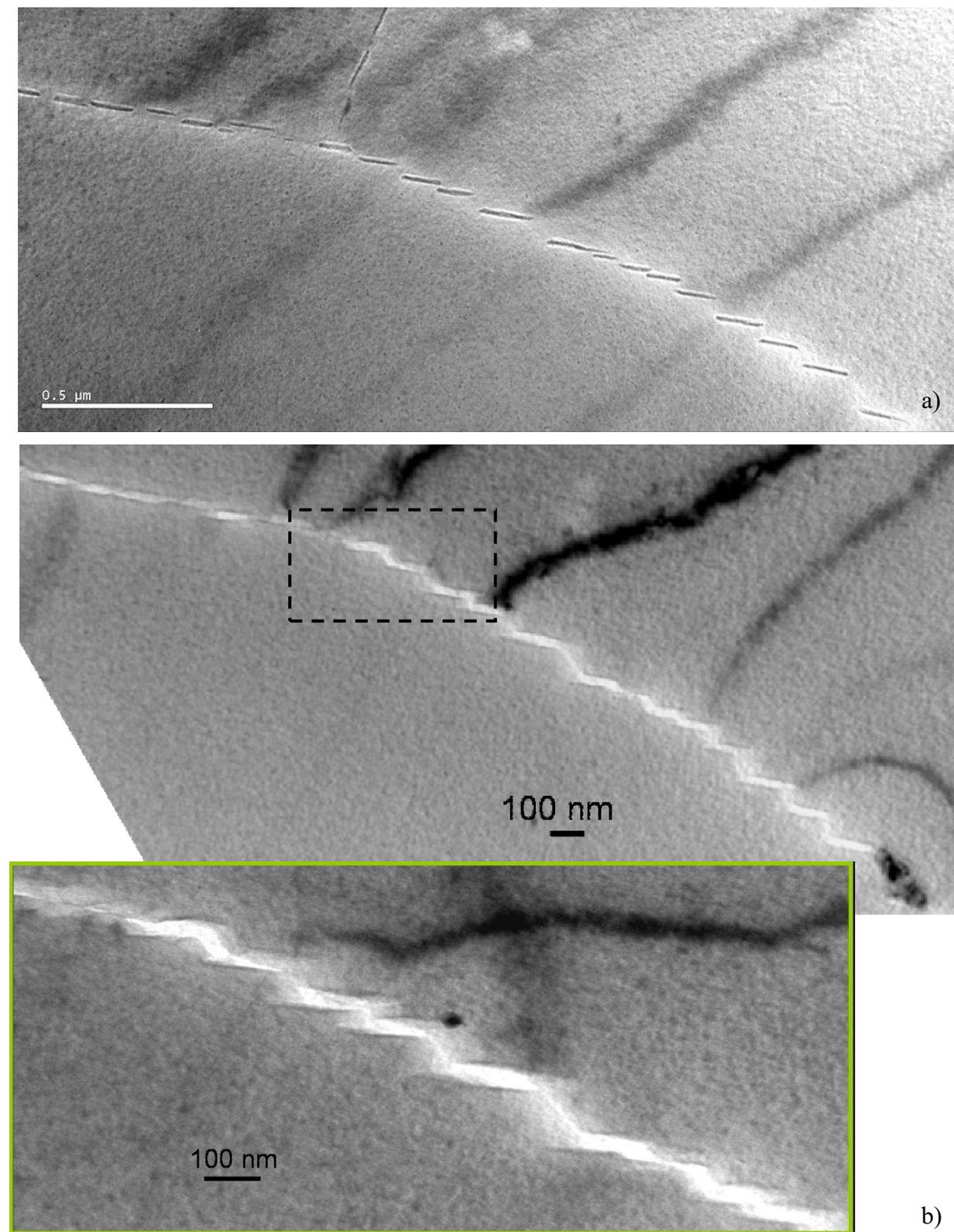


Figure IV.36: Observations MET du PA Sur TL, (a) ; après immersion 30 secondes de la même lame dans une solution 1M NaCl, 0,25M NaNO₃ et 0,033M AlCl₃. La dissolution des précipités intergranulaires est observée (b)

IV.9 Synthèse

Comparaison des essais

La sensibilité à la corrosion feuilletante des différentes microstructures a été étudiée par trois méthodes : le test EXCO standard, l'essai à l'abandon avec une caverne artificielle et un essai galvanostatique. Le test EXCO met en évidence une susceptibilité à la corrosion feuilletante des trois alliages au pic de dureté, ainsi que leur désensibilisation au cours du sur-revenu. Ces résultats sont corroborés par ceux de l'essai à l'abandon avec une caverne artificielle. Cet essai reproduit le développement de la corrosion feuilletante, dans des conditions réalistes, c'est-à-dire à l'aide de mesures en circuit ouvert dans une solution à pH neutre et avec un montage représentatif d'une zone rivetée et de son environnement. Les deux autres essais, au contraire, forcent la corrosion.

Au pH au début du test EXCO, égal à 0,3, les échantillons sont hors du domaine de passivité, et présentent une forte corrosion. Cette corrosion, de par la compétition entre la réaction cathodique et la réaction d'hydrolyse des cations aluminium, conduit à une augmentation du pH jusqu'à 3,2-3,4 (cf. § IV.2.2.3). Ainsi, après quelques heures d'immersion, la solution est comparable à l'électrolyte d'un milieu confiné (pH, $[Al^{3+}]$, $[Cl^-]$) [Wong, 1990; Reboul, 1997; Cooper, 2000], et permet le développement d'une corrosion feuilletante, à l'abandon.

L'essai galvanostatique, contrairement aux deux autres, de par sa nature, impose un courant de corrosion.

L'essai galvanostatique : l'origine des transitoires en potentiel

Comme nous l'avons évoqué au § IV.5.3, au cours des essais galvanostatiques, l'accumulation d'électrons, suite à une brusque augmentation de la réaction anodique, est à l'origine des transitoires en potentiel. Ainsi, la valeur de courant imposée, contrôlant la vitesse d'évacuation des électrons, devrait avoir une influence sur les transitoires en potentiel. Effectivement, lorsque l'on impose un courant de 5 mA au lieu de 2,5 mA lors des essais galvanostatiques sur le PA T651, l'amplitude maximale des transitoires mesurés passe de 50 mV à 25 mV (cf. tableau en Annexe A.2).

On peut donc s'interroger sur la différence du nombre de transitoires mesuré sur les trois alliages au pic de dureté. Effectivement, la valeur de densité de courant imposée, ayant été optimisée sur le PA, elle n'est peut-être pas adaptée pour les deux autres alliages, et pourrait masquer les événements de corrosion. Nous écartons cette hypothèse : effet, au cours du vieillissement en atmosphère humide, durant lequel aucun courant n'est imposé, une différence de comportement des trois alliages au pic de dureté est révélée, confirmant les résultats de l'essai galvanostatique.

Revenons à l'origine des transitoires en potentiel, que nous attribuons aux ruptures intergranulaires. Nous avons voulu vérifier que la durée ($\sim 4-5$ s) correspondante à l'augmentation soudaine du courant lors des essais potentiostatiques (cf. figure IV.14), était cohérent avec la diffusion des espèces en fond de fissure. En considérant que le transfert de charge est instantané et que le coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte est de $D \sim 10^{-6}$ cm²/s à température ambiante, nous obtenons une distance caractéristique de diffusion d'environ $2 \cdot 10^{-5}$ m, durant l'augmentation de courant. L'ordre de grandeur de cette distance

caractéristique est cohérente avec l’hypothèse selon laquelle les transitoires sont reliés aux ruptures intergranulaires.

Endommagement par rupture intergranulaire au cours du vieillissement

La figure IV.37 compare deux faciès de rupture du PA Pic, après 6h d’attaque galvanostatique transverse, suivies d’un vieillissement en atmosphère humide (cf. §IV.7.2.1) : d’une part le faciès de rupture obtenu après fissuration lors du vieillissement en atmosphère humide ; d’autre part le faciès de rupture après ouverture mécanique des fissures, loin de la zone affectée par la corrosion (cf. schéma).

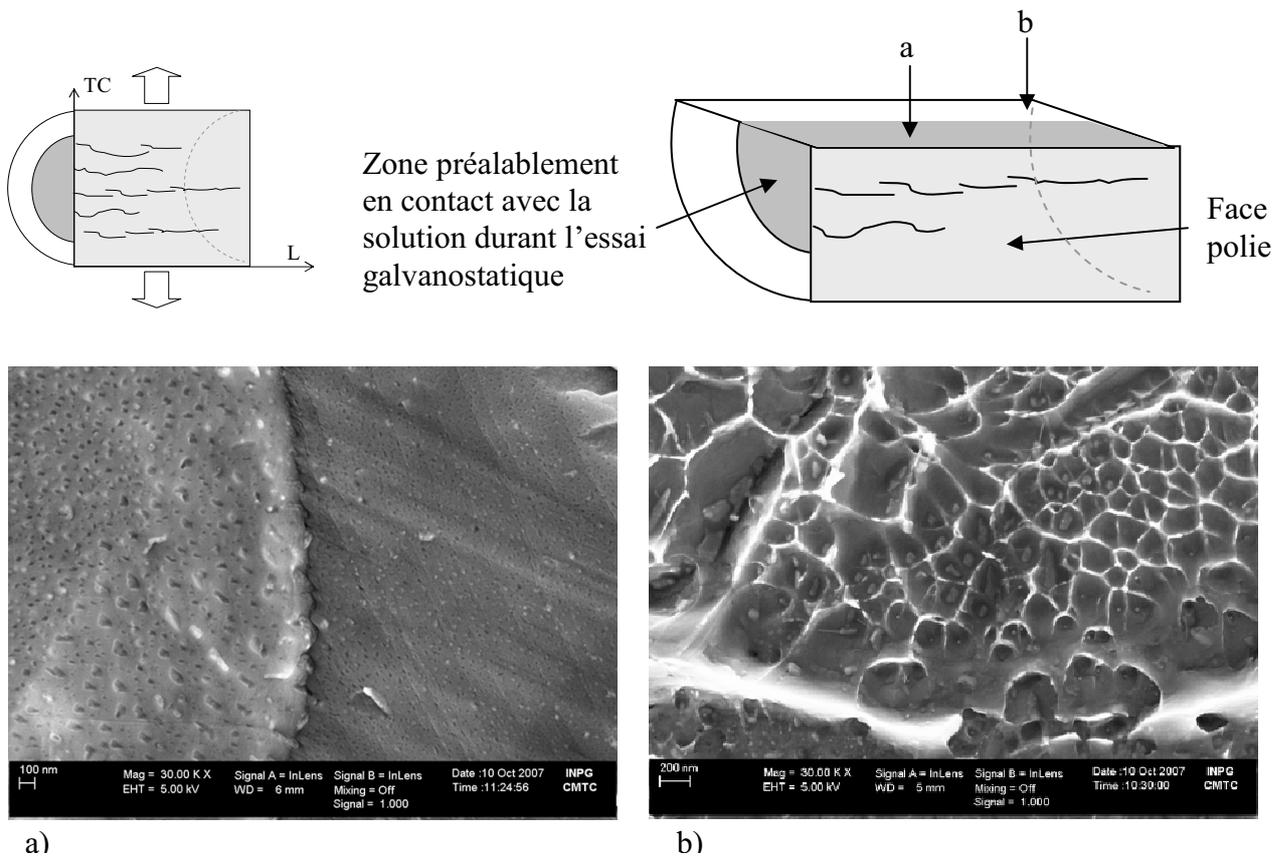


Figure IV.37 : Observations en MEB FEG des faciès après 6h d’essais galvanostatiques, suivies d’un vieillissement en milieu humide du PA Pic ; a) zone fissurée durant le vieillissement b) faciès de rupture suite à l’ouverture.

Les deux faciès sont intergranulaires. En effet, sur le faciès (b) (ouvert mécaniquement), on observe des cupules, et au fond de celles-ci les précipités intergranulaires. Ces cupules résultent de la déformation plastique de la PFZ. L’absence de déformation plastique (cupules...) sur le faciès (a), confirme le caractère fragile de la rupture lors du vieillissement. Kotsikos observe des faciès similaires sur des alliages 7000 après des essais de fatigue dans un milieu chloruré, qu’il associe à la fragilisation par hydrogène des joints de grains [Kotsikos, 2000], diminuant leur énergie de cohésion [Gruhl, 1978; Song, 2004]. Ainsi, l’hypothèse d’une fragilisation des joints de grains, par la ségrégation d’hydrogène atomique

ou moléculaire, est cohérente avec les faciès observés. La pertinence de cette hypothèse sera discutée dans le chapitre V.

Il est par ailleurs intéressant de noter, que, au vu du faciès (b), un simple vieillissement humide ne suffit pas à fragiliser les joints de grains, mais qu'une corrosion préalable est nécessaire.

IV.9.1.1 Synthèse

Dans ce chapitre, pour obtenir des résultats quantitatifs sur la sensibilité à la corrosion feuilletante des différentes microstructures, nous mis en œuvre deux essais spécifiques :

- Un essai à l'abandon avec une cavagne artificielle permet par des mesures simultanées du potentiel et du courant de corrosion en circuit ouvert, de mettre en évidence la sensibilité à la corrosion feuilletante, dans des conditions représentatives de zones rivetées (cavagne et son environnement), avec un électrolyte à pH presque neutre.
- Un essai galvanostatique nous a permis d'obtenir une signature électrochimique de la corrosion feuilletante, permettant de faire un vrai suivi cinétique in-situ et de faire une comparaison objective de différents états métallurgiques.

Ci-après, nous résumons les principaux résultats, obtenus avec ces deux essais, et complétés par le test EXCO.

- Une désensibilisation des états sur-revenus est observée, et ce pour les trois alliages. Celle-ci est progressive au cours du sur-revenu.
- Le traitement thermique RRA permet d'augmenter légèrement la résistance à la corrosion. Après la réversion, une désensibilisation du PA, similaire à celle des états sur-revenus de cet alliage, est mise en évidence.
- Des observations visuelles révèlent une sensibilité plus marquée des états au pic de dureté trempés lentement, et ce quelque soit l'essai utilisé. Mais aucune différence significative n'est mesurée par l'essai galvanostatique.
- De même, le 7150 au pic de dureté présente une cotation ED en EXCO, mais seulement peu de transitoires sont enregistrés durant les essais galvanostatiques.
- Le vieillissement en atmosphère humide, après des essais galvanostatiques transverses, confirme les résultats des essais galvanostatiques, et l'observation des faciès de rupture suggère une fragilisation par hydrogène des joints de grains.

Ainsi, au vu des principaux résultats et notamment ceux de l'essai galvanostatique, nous ne pouvons expliquer les différences de comportement des trois alliages au pic de dureté, autrement que par l'existence de deux mécanismes d'endommagement, dont l'un conduit à des ruptures intergranulaires.

Chapitre V. Discussion sur les relations entre microstructure et sensibilité à la corrosion ; mécanismes possibles.....	183
V.1 Deux mécanismes d'endommagement.....	183
V.2 Confrontation des résultats	184
V.3 Analyse des mécanismes possibles	187
V.3.1 Endommagement par rupture intergranulaire	187
V.3.1.1 Mécanismes possibles.....	187
V.3.1.2 Création d'hydrogène.....	187
V.3.1.3 Pénétration de l'hydrogène dans l'alliage.....	187
V.3.1.4 Ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains	189
V.3.1.4.1 Pièges à hydrogène	189
V.3.1.4.2 Approvisionnement en hydrogène	190
V.3.1.5 Aboutissement à une fissure	191
V.3.1.5.1 Contrainte interne	191
V.3.1.5.2 Effet coin	193
V.3.1.5.3 Recombinaison de l'hydrogène en hydrogène gazeux.....	195
V.3.2 Endommagement par « dissolution intergranulaire »	195
V.4 Proposition de mécanismes de corrosion feuilletante	197
V.4.1.1 Endommagement par « dissolution intergranulaire »	197
V.4.1.2 Endommagement par rupture intergranulaire	197
V.4.1.3 Discussion.....	198
V.5 Perspectives.....	199

Chapitre V. Discussion sur les relations entre microstructure et sensibilité à la corrosion ; mécanismes possibles

Dans ce dernier chapitre, à travers la confrontation des différents résultats, nous avons cherché à progresser dans la compréhension des mécanismes de corrosion feuilletante. Nous étudierons d'abord les mécanismes possibles de corrosion feuilletante. Puis, par une confrontation directe de la caractérisation métallurgique des différents états, et de leur comportement en corrosion, nous proposerons des mécanismes de corrosion feuilletante.

V.1 Deux mécanismes d'endommagement

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, notamment par les résultats du test EXCO, et par les mesures de potentiel à l'abandon dans une caverne artificielle, les trois alliages au pic de dureté sont sensibles à la corrosion feuilletante. Néanmoins, les essais galvanostatiques et les essais de « vieillissement » en atmosphère humide révèlent l'existence de deux mécanismes différents de corrosion feuilletante : un mode d'endommagement par rupture intergranulaire, prédominant pour le PA, et un mécanisme, prédominant pour le 7150, que nous nommerons par la suite : « endommagement par dissolution intergranulaire ».

Cette différence de mécanisme peut expliquer la différence de faciès des deux alliages au pic de dureté après le test EXCO. Ces deux faciès, cotés tous les deux ED par la norme, sont représentés figure V.1. De petits feuillets sont observés dans le cas du 7150 T651, alors que le PA T651 présente des feuillets traversant tout l'échantillon. Ceux-ci sont reliés aux ruptures intergranulaires qui se propagent sur de grandes distances et qui donnent lieu au cours de l'essai galvanostatique aux transitoires en potentiel.

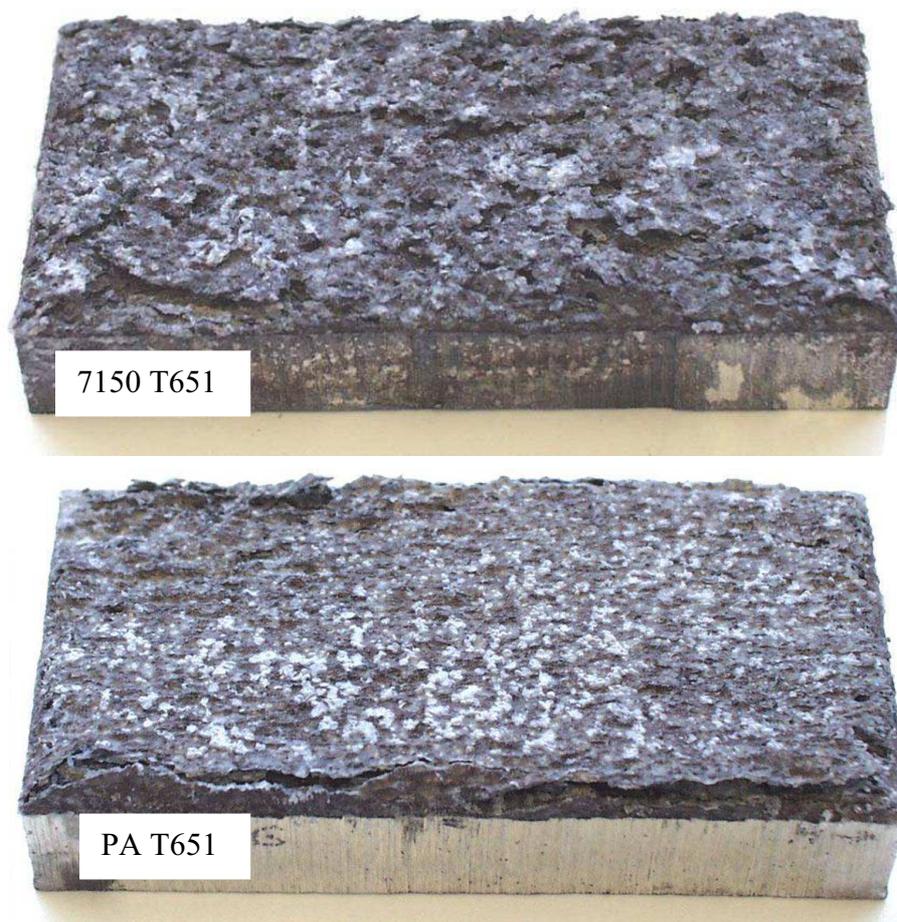


Figure V.1 : Faciès après 48h d'immersion en EXCO, respectivement du haut vers le bas du 7150 T651 et PA T651.
Une nette différence est observée entre ces deux faciès cotés tous les deux ED.

V.2 Confrontation des résultats

Une fois ces deux mécanismes d'endommagement identifiés, il est nécessaire de faire un bilan sur l'effet des différents paramètres de traitement thermique et de composition d'alliage sur ces mécanismes, ainsi que sur les différentes entités de la microstructure.

Le tableau V.1, réparti sur les deux prochaines pages, résume et confronte les résultats de la caractérisation métallurgique et du comportement en corrosion. Nous distinguerons les deux modes de dégradation :

- endommagement par rupture intergranulaire
- endommagement par « dissolution intergranulaire »

	Sur la microstructure	Sur la sensibilité à la corrosion																																														
Effet de la composition de l'alliage au pic de dureté	<p>- Matrice : \nearrow Zn, \searrow Mg et \simCu du 7150 au PA</p> <p>Composition des matrices (at %)</p> <p>7150 Pic 7449 pic PA Pic</p> <p>■ C Al ■ C Mg ■ C Cu ■ C Zn</p> <p>- Précipités : Même taille ($R \sim 38 \text{Å}$), nature (η'), forme ($AR=0,35$)</p> <p>7150 7449 PA</p> <p>Diminution de la teneur en cuivre Augmentation de f_v (~ 4 à 7%)</p> <p>- Joints de grains : Pas de différence notable de taille des précipités, PFZ. Pas de donnée sur les compositions.</p>	<p>7150 7449 PA</p> <p>→</p> <p>Faciès de corrosion intergranulaire plus marqué</p> <p>7150 7449 PA</p> <p>→</p> <p>Augmentation de la sensibilité à l'endommagement par rupture intergranulaire</p>																																														
	Effet du revenu	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Pic de revenu</th> <th colspan="3">Sur revenu</th> </tr> <tr> <th colspan="6">Matrice</th> </tr> <tr> <th>Mg</th> <th>Zn</th> <th>Cu</th> <th>Mg</th> <th>Zn</th> <th>Cu</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,65</td> <td>3,32</td> <td>1,01</td> <td>0,24</td> <td>1,34</td> <td>0,58</td> </tr> <tr> <td colspan="3">7449 Pic (wt%)</td> <td colspan="3">7449 Sur (wt%)</td> </tr> </tbody> </table> <p>Appauvrissement en soluté</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Précipités</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Semi-cohérents η', $R \sim 40 \text{Å}$ Densité $\sim 2.10^{20}$ (7449) $C_{Cu} \sim 4-6\%$</td> <td>Incohérents η, $R \sim 55 \text{Å}$ Densité $\sim 7.10^{19}$ (7449) $C_{Cu} \sim 8-10 \text{at}\%$</td> </tr> </tbody> </table> <p>Enrichissement en Cu</p> <p>Joints de Grains</p> <p>PFZ $\sim 30 \text{ nm}$ PFZ $\sim 50 \text{ nm}$ Elargissement de la PFZ</p> <p>Précipités : $20-30 \text{ nm}$ 50 nm Augmentation de la taille de précipités</p>	Pic de revenu			Sur revenu			Matrice						Mg	Zn	Cu	Mg	Zn	Cu	0,65	3,32	1,01	0,24	1,34	0,58	7449 Pic (wt%)			7449 Sur (wt%)			Précipités		Semi-cohérents η' , $R \sim 40 \text{Å}$ Densité $\sim 2.10^{20}$ (7449) $C_{Cu} \sim 4-6\%$	Incohérents η , $R \sim 55 \text{Å}$ Densité $\sim 7.10^{19}$ (7449) $C_{Cu} \sim 8-10 \text{at}\%$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Pic de revenu</th> <th>Sur revenu</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>→</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Désensibilisation à l'endommagement par rupture intergranulaire</td> </tr> <tr> <td></td> <td>→</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Désensibilisation à l'endommagement par « dissolution intergranulaire »</td> </tr> <tr> <td>Dissolution préférentielle des précipités intergranulaires</td> <td>Dissolution préférentielle des précipités intergranulaires</td> </tr> </tbody> </table>	Pic de revenu	Sur revenu		→	Désensibilisation à l'endommagement par rupture intergranulaire			→	Désensibilisation à l'endommagement par « dissolution intergranulaire »		Dissolution préférentielle des précipités intergranulaires
Pic de revenu			Sur revenu																																													
Matrice																																																
Mg	Zn	Cu	Mg	Zn	Cu																																											
0,65	3,32	1,01	0,24	1,34	0,58																																											
7449 Pic (wt%)			7449 Sur (wt%)																																													
Précipités																																																
Semi-cohérents η' , $R \sim 40 \text{Å}$ Densité $\sim 2.10^{20}$ (7449) $C_{Cu} \sim 4-6\%$	Incohérents η , $R \sim 55 \text{Å}$ Densité $\sim 7.10^{19}$ (7449) $C_{Cu} \sim 8-10 \text{at}\%$																																															
Pic de revenu	Sur revenu																																															
	→																																															
Désensibilisation à l'endommagement par rupture intergranulaire																																																
	→																																															
Désensibilisation à l'endommagement par « dissolution intergranulaire »																																																
Dissolution préférentielle des précipités intergranulaires	Dissolution préférentielle des précipités intergranulaires																																															

Tableau V.1 : Résultats de la caractérisation métallurgique et du comportement en corrosion feuilletante

V.3 Analyse des mécanismes possibles

V.3.1 Endommagement par rupture intergranulaire

Nous avons vu que les différentes microstructures présentent une sensibilité à la corrosion intergranulaire (cf. IV.8). Ainsi la sensibilité à l'endommagement par rupture intergranulaire semble être une conséquence d'une dissolution localisée aux joints de grains. Nous chercherons à comprendre quelles conditions conduisent la corrosion intergranulaire à dégénérer en l'endommagement par rupture intergranulaire.

V.3.1.1 Mécanismes possibles

Dans le but de balayer les différents mécanismes possibles, nous avons répertorié ci-après les étapes nécessaires pour aboutir à la rupture intergranulaire.

- (a) Création d'hydrogène (protons)
- (b) Pénétration de l'hydrogène dans l'alliage
- (c) Ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains
- (d) Aboutissement à une rupture

Dans la suite, nous analyserons chacune de ces étapes, et discuterons de l'influence possible de la microstructure sur celles-ci.

V.3.1.2 Création d'hydrogène

Cette première étape dépend de la concentration locale en protons de l'électrolyte. Or comme nous l'avons vu au chapitre IV (cf. § IV.4.2.1), le pH en fond de fissure en milieu chloruré est contrôlé par la réaction d'auto-corrosion de l'aluminium, et est égal à 3-3,4. Ainsi, ce dernier ne dépend pas de la microstructure de précipitation, et donc ne semble pas être une étape limitante.

Une autre hypothèse est souvent avancée pour expliquer la fragilisation par l'hydrogène lors d'essais en fatigue en environnement humide, pour des vitesses rapides d'avancée de fissures. Le mécanisme proposé fait intervenir une réaction de la vapeur d'eau sur les surfaces fraîches, juste après rupture [Wei, 1981]:



Celle-ci permettrait d'alimenter la fissure en hydrogène, au fur et à mesure que la fissuration avance. Selon Wei et Simons, le facteur limitant de cet approvisionnement est la diffusion de la vapeur d'eau en fond de fissure [Wei, 1981].

V.3.1.3 Pénétration de l'hydrogène dans l'alliage

- Confinement de la zone d'attaque

Premièrement, le confinement de la zone attaquée semble pouvoir jouer un rôle important. En effet, la grande majorité des protons se recombine en hydrogène gazeux [Cooper, 2007], s'échappant de la zone d'attaque par la solution aqueuse. Ainsi, plus le faciès d'attaque est

localisé, et plus ce transport sera difficile, accumulant de l'hydrogène en tête de fissure et facilitant son adsorption par l'alliage.

- Potentiel de corrosion

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, le pH en fond de fissure est contrôlé par la réaction d'auto-corrosion de l'aluminium, et égale environ 3. Si nous considérons l'équilibre thermodynamique, à pH égal, plus le potentiel est faible et plus la réaction de réduction du proton est favorisée. Ainsi, les faibles potentiels de corrosion favoriseront la réduction du proton, et donc la pénétration d'hydrogène dans l'alliage.

Comme nous l'avons vu au chapitre I (§ I.2.1.2), les éléments d'addition influent beaucoup sur le potentiel de corrosion (cf. figure V.2).

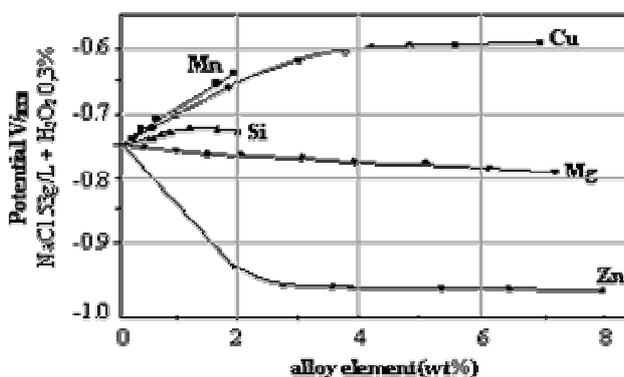


Figure V.2 : Influence des principaux éléments d'alliage sur le potentiel de corrosion de l'aluminium dans une solution NaCl 23g/L + H₂O₂ 3% [Hollingsworth, 1987]

Considérons que les évolutions de potentiel dans le milieu confiné en fond de fissure soient similaires à celles mesurées par Hollingsworth dans un milieu neutre [Hollingsworth, 1987]. Nous retiendrons des effets inverses de l'ajout de cuivre et de zinc sur le potentiel de corrosion. Ainsi, avec ces considérations et en tenant compte des compositions globales des alliages, le potentiel de corrosion diminuerait du 7150 au PA. La pénétration de l'hydrogène serait donc plus facile dans ce dernier alliage, favorisant les ruptures intergranulaires. Néanmoins, il ne permet pas d'expliquer la désensibilisation après la réversion du traitement RRA, qui enrichit la matrice en zinc.

- Film passif

Garrido montre par des analyses XPS la présence d'éléments de soluté dans la couche passive d'alliages 7000, et notamment celle du zinc et du magnésium [Garrido, 1996]. Plus récemment, Puiggali montre la présence d'oxyde MgO sous le film passif, dont la proportion diminue au cours du sur-revenu [Puiggali, 1998]. Ainsi, la composition de la matrice semble avoir une influence sur celle du film passif, et pourrait donc modifier sa perméabilité à l'hydrogène. Selon Scamans, le magnésium facilite la pénétration de l'hydrogène dans les alliages, par la création de MgO en surface. Cette hypothèse semble devoir être écartée, puisqu'au pic de dureté, c'est la matrice du 7150 qui est la plus riche en magnésium, alors qu'il présente une faible sensibilité à ce type d'endommagement. De plus, vraisemblablement,

la pénétration de l'hydrogène s'effectue lors de la dissolution anodique, et donc sans film passif [Magnin, 1985].

V.3.1.4 Ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains

Une fois que l'hydrogène a pénétré dans l'alliage, il doit ségréger aux joints de grains pour ensuite jouer son rôle fragilisant. Ainsi, l'existence de pièges à hydrogène, comme les interfaces matrice / précipités, peut limiter fortement la ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains. Nous discuterons ensuite de l'approvisionnement en hydrogène, notamment lors du vieillissement en atmosphère humide.

V.3.1.4.1 Pièges à hydrogène

- Précipitation intergranulaire

La modification de la précipitation intergranulaire pour une même microstructure de grains, par des vitesses de trempe différentes et un revenu au pic, n'a aucune influence sur la sensibilité à l'endommagement par rupture intergranulaire. Il semblerait donc, que la précipitation intergranulaire n'intervienne pas directement dans la sensibilité à cet endommagement. Si l'on considère qu'il faut une grande quantité d'atomes d'hydrogène pour induire une rupture intergranulaire, alors ceci est cohérent avec la nécessité de stocker cet hydrogène dans un volume plus important que le voisinage du joint de grain.

- Précipitation durcissante

○ *Enrichissement en cuivre des précipités*

Si l'on regroupe les résultats de sonde atomique et de diffusion anormale, il semblerait que la résistance à l'endommagement par rupture intergranulaire soit corrélée à la teneur en cuivre des précipités. Effectivement, la désensibilisation lors d'un sur-revenu est accompagnée d'un enrichissement en cuivre des précipités ; de même, la réversion et la différence des trois alliages revenus au pic, correspondent à un enrichissement en cuivre de la précipitation. Cet effet de la composition des précipités peut être lié à une capacité de stockage de l'hydrogène par les précipités d'autant plus importante que la teneur en cuivre est élevée, limitant de ce fait la quantité d'hydrogène ségrégée aux joints de grains. Avec ce raisonnement, la quantité d'hydrogène stockée serait directement proportionnelle à la densité de précipités. Or le PA a une densité de précipités bien supérieure à celle du 7150 au pic de dureté, et la composition des précipités n'en diffère que très peu. De la même manière, la chute de la densité de précipités lors de la réversion, amenant une désensibilisation à la rupture intergranulaire, semble écarter cette hypothèse.

○ *Nature et répartition des précipités durcissants*

De nombreuses études ont cherché à expliquer la dépendance du phénomène de fragilisation par l'hydrogène, en corrosion sous contrainte, avec la microstructure du matériau, et le

traitement thermique [Albrecht, 1979; Albrecht, 1982; Burleigh, 1991]. Il ressort de ces études que la nature et la répartition des précipités durcissants seraient d'une importance primordiale. Ainsi, des précipités fins et cohérents favorisent un glissement plan et à l'inverse, des précipités larges et incohérents favorisent un glissement sinueux. Or un glissement plan est lié à une déformation hétérogène, et un tel type de déformation permettrait une plus grande accumulation d'hydrogène et une action de ce dernier plus importante. A l'inverse, si la déformation est répartie de façon homogène, il y aurait impossibilité d'atteindre une pression locale suffisante pour que la fragilisation se produise. Les auteurs avancent notamment ces hypothèses pour expliquer la désensibilisation des états sur-revenus.

Cependant, dans notre cas, aucune contrainte macroscopique n'est appliquée (cf. § V.3.1.5). Il semble donc difficile d'attribuer la désensibilisation au cours d'un sur-revenu à une différence de comportement de déformation plastique. Aussi, la transition cohérent/incohérent au cours du revenu ne permet ni d'expliquer la désensibilisation progressive du matériau (cf. résultats des essais galvanostatiques § IV.6.1.1), ni la différence de résistance des trois alliages au pic de dureté.

Ainsi, la ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains ne semble pas être à l'origine des différences entre alliages et entre les états métallurgiques.

V.3.1.4.2 Approvisionnement en hydrogène

L'approvisionnement en hydrogène semble provenir d'une pénétration de l'hydrogène lors de la dissolution en fond d'attaque. Néanmoins, lors des essais de vieillissement en atmosphère humide, après 6h d'attaque galvanostatique transverse (cf. § IV.7.2), il n'y a pas d'électrolyte en fond de fissure, et aucune dissolution n'est observée sur les faciès de rupture. Nous avons évoqué l'éventuelle approvisionnement d'hydrogène, nécessaire au mécanisme d'endommagement, par la diffusion de la vapeur d'eau (cf. § V.3.1.2). Deux autres sources semblent envisageables : l'hydrogène peut provenir de la diffusion de l'hydrogène préalablement stocké dans l'alliage, et/ou de la diffusion d'hydrogène créé au cours du vieillissement, par de la corrosion dans les zones ayant piégé de l'électrolyte de l'essai galvanostatique. Ces fissures intergranulaires peuvent parcourir plus de 5 mm en 15 jours, correspondant à une diffusion d'environ $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ($l_c = \sqrt{Dt}$). Dans la littérature, les valeurs de coefficient de diffusion apparent à température ambiante sont très dispersées sur 4 ordres de grandeur (10^{-15} à $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) [Tahakur, 1997; Kotsikos, 2000; Kamousti, 2006; Takano, 2007]. Plus récemment, Young montre, dans l'aluminium pur, que les lacunes sont des pièges à hydrogène efficaces, et que la concentration en lacunes joue beaucoup sur le coefficient de diffusion apparent dans l'aluminium, qui peut atteindre à 25°C les $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, pour de faibles concentrations en lacunes (10^{-12} lacunes par site du réseau) [Young, 1998]. Il est donc envisageable de penser que l'hydrogène provienne de son accumulation durant l'essai galvanostatique et qu'il diffuse à travers le matériau durant le vieillissement.

V.3.1.5 Aboutissement à une fissure

Comme nous l'avons vu au chapitre IV (§ IV.9), nous pouvons formuler l'hypothèse d'une fragilisation des joints par l'hydrogène, avant leur rupture. Cependant, une simple fragilisation ne suffit pas à expliquer les ruptures observées lors du vieillissement. Une contrainte dans la direction transverse est nécessaire à l'ouverture de ces fissures. Nous discuterons ci-après les différentes origines possibles de cette contrainte.

V.3.1.5.1 Contrainte interne

a) Contraintes internes de type I

Une des origines possibles de contraintes internes à l'échelle de la pièce, est l'apparition de contraintes durant la trempe, après la mise en solution. En effet, les gradients thermiques, qui apparaissent au cours de ces trempes, sont la source de contraintes résiduelles de traction au cœur de la tôle. Les contraintes qui seraient susceptibles de participer aux ruptures intergranulaires considérées, sont celles dans l'épaisseur (direction TC). Au vu de la géométrie des tôles, et notamment de leur faible épaisseur, les contraintes résiduelles dans cette direction sont faibles. En effet, selon Tanner et Robinson, pour des tôles de 7010 ou de 7075 d'épaisseur de 124 mm, six fois plus épaisses que celles étudiées, les contraintes maximales de traction dans cette direction atteignent environ 80 MPa [Tanner, 2003]. Dans notre cas, celles-ci seraient encore plus faibles. De plus, aucune différence de comportement entre les états détensionnés (T651) et non détensionnés (Pic) n'est observée. Il ne semble donc pas raisonnable de considérer ces contraintes de trempe comme étant motrices dans le mécanisme des ruptures intergranulaires. De plus, de telles contraintes ne permettraient pas d'expliquer que les fissures traversent totalement l'échantillon. En effet, au cours de l'avancée de la fissure, une relaxation des contraintes serait observée.

b) Contraintes internes de type II

Intéressons-nous maintenant aux contraintes internes de type II, à l'échelle des grains. Dans la mesure où la désensibilisation à l'endommagement par ruptures intergranulaires, s'obtient par un simple sur-revenu et donc une redistribution des éléments d'addition, on peut imaginer des contraintes internes provenant des hétérogénéités de composition, notamment entre la matrice et la PFZ. Ainsi, la désensibilisation des états sur-revenus pourrait s'expliquer par la diminution de ces hétérogénéités. La figure V.3 décrit les évolutions du paramètre de maille non contraint, présenté comme une déformation apparente, en fonction de la teneur en solutés, pour différents éléments d'addition. Selon ces résultats, l'addition de 1% at. de magnésium augmente le paramètre de maille de la même manière qu'une déformation de $930 \cdot 10^{-6}$. L'addition du cuivre ou du zinc, au contraire, diminue la taille du réseau non contraint. Cette différence se comprend simplement par la taille des atomes des éléments Cu, Zn, Al, Mg, qui ont respectivement les rayons de $\sim 128, 134, 143$ et 160 pm.

Essayons maintenant de quantifier les contraintes pouvant provenir de ces hétérogénéités, dans le cas du PA et du 7150.

Considérons que la loi de Vegard soit valable pour notre alliage quaternaire, c'est-à-dire que la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration en éléments de soluté, soit égale à la somme des effets de chaque élément. Dans le cas du PA au pic de dureté, en prenant comme concentration de la matrice celle mesurée par sonde atomique, et pour la PFZ une concentration proche de celle mesurée pour l'état sur-revenu, le paramètre de maille de la PFZ serait supérieur à celui de la matrice, de manière équivalente à une déformation d'environ $400 \cdot 10^{-6}$. En première approximation, par une simple relation d'élasticité, on pourrait avoir des contraintes internes d'environ 30 MPa. Dans le cas du 7150 Pic, avec le même raisonnement, on obtient une contrainte du même ordre, mais inversée. En effet, pour le 7150, le paramètre de maille du réseau non contraint de la matrice, serait supérieur à celui de la PFZ.

Il est néanmoins difficile de conclure à une influence des contraintes sur le mécanisme de corrosion feuilletante, puisque ces différences sont faibles, et nous ne tenons pas compte de l'influence de la précipitation. En effet, celle-ci à une échelle plus locale peut jouer sur les contraintes internes. Dans notre cas, le volume atomique des précipités η est du même ordre que celui de la matrice. En effet, avec les paramètres de maille communément acceptés dans la littérature de la phase η : $a = 5,2$ nm et $c = 8,4$ à $8,6$ nm, on obtient un volume atomique proche de celui de l'aluminium ($\sim 16,6 \text{ \AA}^3$). En ce qui concerne la précipitation de η' , semi-cohérent pour de petites tailles, nous n'avons malheureusement pas de données sur le champ de contrainte qu'elle induit. Cependant, Steuwer mesure par diffraction X, des variations de paramètres de maille sur le 7010 T7651, entre des zones totalement dissoutes par soudage friction malaxage (FSW) et la matrice non affectée, proches de celles prédites par une simple loi de Vegard [Steuwer, 2007]. Ainsi, la précipitation ne semble pas modifier de manière significative le paramètre de maille moyen.

Une autre source envisageable de contraintes internes, aurait pu être la différence de dilatation des grains et des PFZ durant la trempe, à cause notamment de leurs différences de compositions. Néanmoins, les trois solutés majoritaires ont une faible influence sur le coefficient de dilatation thermique [Mondolfo, 1976; Hidnert, 1952], et ne peuvent être, à ces concentrations, à l'origine de contraintes internes.

Il semble donc peu probable que les contraintes internes, de trempe ou d'hétérogénéité de composition puissent expliquer l'ouverture des fissures durant le vieillissement.

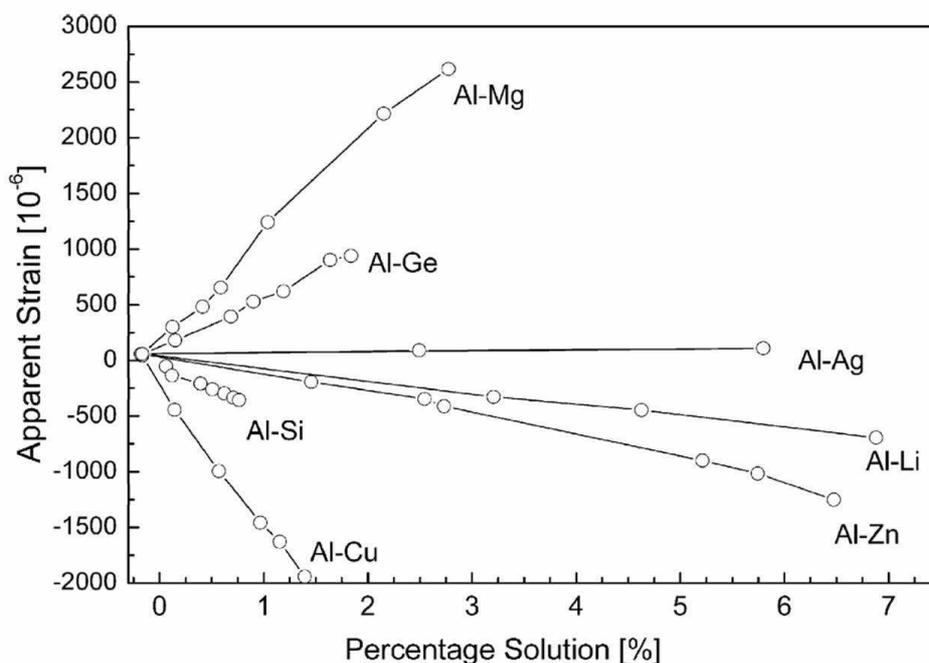


Figure V.3 : Evolution du paramètre de maille du réseau, représentée par la déformation correspondante du réseau d'aluminium pur, en fonction de la concentration en soluté pour différents éléments d'addition [Steuwer, 2007].

V.3.1.5.2 Effet coin

Pour expliquer la corrosion feuilletante, la précipitation de produits de corrosion plus volumineux est souvent proposée. On peut donc se demander si la contrainte nécessaire à l'apparition des fissures ne provient pas de la précipitation des produits de corrosion dans les zones corrodées durant l'essai galvanostatique, créant un « effet coin ».

Dans l'optique de vérifier si cette hypothèse est raisonnable, nous avons cherché à quantifier l'évolution des contraintes en amont de la fissure, au fur et à mesure que celle-ci progresse. Pour simplifier le problème, considérons une fissure infiniment fine, ce qui, au vu des observations MEB, est une bonne approximation. Nous pouvons considérer une largeur infinie de la fissure, ce qui nous ramène à un problème à 2 dimensions. La fissure, de longueur a , est débouchante d'un côté, comme schématisé figure V.4. Le facteur d'intensité de contrainte en tête de fissure K_I , lorsqu'une pression linéaire $P(x)$ est appliquée, s'obtient par la relation suivante [Maugis, 1999] :

$$K_I = 2,244 \sqrt{\frac{a}{\pi} \int_0^a \frac{P(x) dx}{\sqrt{a^2 - x^2}}} \quad \text{V.2}$$

Considérons une pression $P(x)$ définie par l'équation V.3, qui traduit une contrainte des produits de corrosion appliquée uniquement sur une petite partie de la fissure (là où s'effectue la précipitation des produits de corrosion à un instant t):

$$\begin{aligned} P(x) &= P \quad \text{pour } 0 \leq x \leq k \\ P(x) &= 0 \quad \text{pour } x \geq k \end{aligned} \tag{V.3}$$

L'intégration de V.2, avec cette fonction $P(x)$, nous donne cette expression du facteur d'intensité de contrainte en tête de fissure :

$$K_I = 2,244P \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \arcsin\left[\frac{k}{a}\right] \tag{V.4}$$

La figure V.4.b montre l'évolution du facteur d'intensité de contrainte en tête de fissure en fonction de la longueur de la fissure, pour une contrainte $P = 100 \text{ MPa}$ s'appliquant sur $100\mu\text{m}$ (surface d'un grain). Nous noterons que Robinson, à l'aide d'un dispositif expérimental, mesure une pression maximale très faible d'environ $4,8 \text{ MPa}$, exercée par les produits de corrosion au cours d'un test EXCO [Robinson, 1983].

Nous pouvons observer que le facteur d'intensité de contrainte décroît très rapidement avec la longueur de la fissure, diminuant d'un ordre dix pour une fissure de 4 mm . Même si l'on peut imaginer une cohésion des joints de grains plus faible, fragilisé par l'hydrogène, un facteur d'intensité de contrainte en tête de fissure inférieur à $0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ semble beaucoup trop faible pour expliquer son ouverture. On peut donc écarter l'hypothèse d'un effet coin des produits de corrosion, comme contrainte motrice de la rupture intergranulaire, en tout cas pour l'attaque galvanostatique transverse.

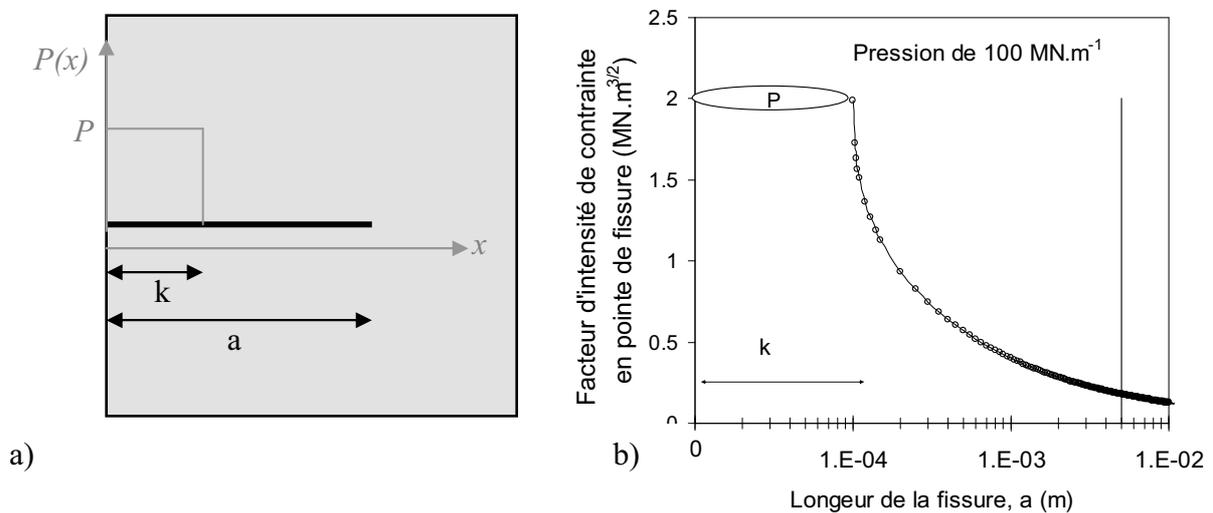


Figure V.4 : A gauche : schéma de la fissure considérée ; A droite : évolution du facteur d'intensité de contrainte en tête de fissure en fonction de la longueur de la fissure, pour une contrainte $P = 100 \text{ MPa}$ s'appliquant sur $100\mu\text{m}$ (surface d'un grain)

V.3.1.5.3 Recombinaison de l'hydrogène en hydrogène gazeux

Christodoulou a observé par MET, sur des alliages 7000, des bulles aux environs des précipités intergranulaires qu'il attribue à la recombinaison de l'hydrogène en hydrogène gazeux [Christodoulou, 1980]. Dans la mesure où cette recombinaison en hydrogène gazeux permet la création de bulles aux environs des joints de grains, il est raisonnable de penser que cet hydrogène gazeux soit à la source des contraintes permettant les ruptures intergranulaires.

Cette hypothèse considère une accumulation importante d'hydrogène aux joints de grains, supérieure à une concentration critique, au-dessus de laquelle la recombinaison en hydrogène gazeux devient opérante. Smiyan mesure sur des alliages 7000, par spectroscopie de masse combinée à une sonde laser, des concentrations élevées d'hydrogène à plus de 3 mm devant le front de fissure, confortant l'hypothèse considérée [Smiyan, 1986].

V.3.2 Endommagement par « dissolution intergranulaire »

Le 7150 au pic de dureté présente une sensibilité à la corrosion feuilletante, mais n'est pas susceptible à l'endommagement par rupture intergranulaire. De même, on observe des différences significatives de comportement en EXCO des 7449 T651 en fonction de la vitesse de trempe, alors que leur sensibilité à la rupture intergranulaire est identique. Dans ces deux cas, il est donc nécessaire d'invoquer un autre mécanisme, qui fasse intervenir la sensibilité des joints de grains à une attaque préférentielle.

Le 7150 au pic de dureté, le PA Pic TL et le 7446 T651 TL, présentent un faciès de corrosion intergranulaire marqué, comme l'illustre la figure V.5.b dans le cas du PA Pic TL. Comme nous l'avons vu au chapitre IV (§ IV.8), la sensibilité à la corrosion intergranulaire provient de la présence de précipités intergranulaires très anodiques. Dans le cas d'une diminution de la vitesse de trempe, la fraction des joints de grains recouverte de précipités augmente, et les rend donc plus sensibles à cette corrosion intergranulaire.

Cependant, les états sur-revenus, présentent eux aussi une sensibilité à la corrosion intergranulaire alors qu'ils ne sont plus sensibles à la corrosion feuilletante (cf. figure V.5). Le simple critère de sensibilité à la corrosion intergranulaire est donc insuffisant, pour rendre compte de la sensibilité à ce second mécanisme de corrosion feuilletante. Néanmoins, la comparaison des deux faciès de corrosion intergranulaire, pour une microstructure intergranulaire similaire (PA Pic Trempe lente et PA T7651 Trempe normale - cf. chapitre III), met en évidence une corrosion beaucoup plus localisée pour les états au pic de dureté.

Cette localisation beaucoup moins marquée de la corrosion pour les états sur-revenus, est certainement à l'origine de leur désensibilisation à la corrosion feuilletante. Et inversement, il semble que la corrosion feuilletante par dissolution intergranulaire soit liée à une dissolution intergranulaire extrêmement localisée.

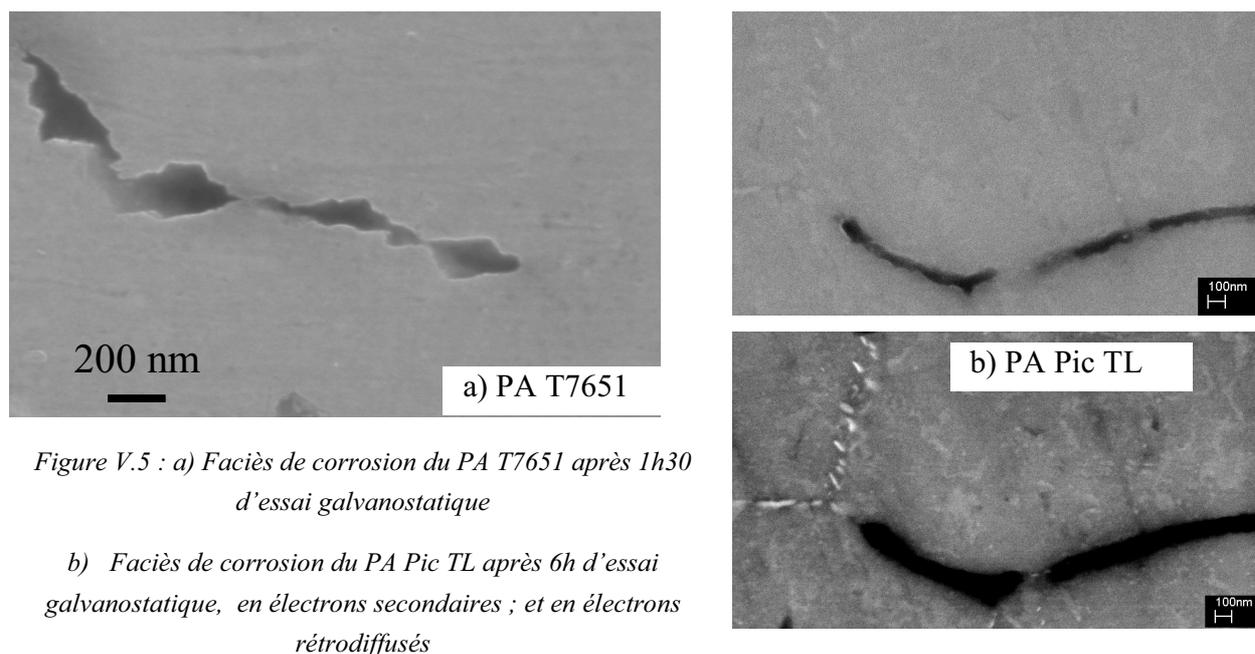


Figure V.5 : a) Faciès de corrosion du PA T7651 après 1h30 d'essai galvanostatique

b) Faciès de corrosion du PA Pic TL après 6h d'essai galvanostatique, en électrons secondaires ; et en électrons rétrodiffusés

Nous analyserons ci-après les origines possibles de cette différence de localisation de la dissolution.

Evolution de la composition des précipités intergranulaires

Les résultats de la caractérisation métallurgique montrent clairement une évolution de la composition en cuivre des précipités intragranulaires au cours du revenu, et qui dépend de la composition globale de l'alliage. Une évolution similaire de composition de la précipitation aux joints de grains est envisageable. Avec cette considération, les précipités intergranulaires s'enrichiraient en cuivre au cours du sur-revenu. Ainsi, cette différence de composition pourrait être à l'origine de la désensibilisation des états sur-revenus.

En poursuivant le raisonnement sur l'enrichissement en cuivre des précipités aux joints de grains, les précipités des états trempés lentement, se formant à haute température et n'évoluant pas durant le revenu, auraient une teneur en cuivre plus importante que les états trempés rapidement, similaire à celle des états sur-revenus. Néanmoins, les états trempés lentement ne se désensibilisent pas comme les états sur-revenus.

Evolution du contraste de composition matrice/PFZ

La précipitation du soluté aux joints de grains étant rapide par rapport à celle des grains, on peut émettre l'hypothèse que les précipités ont une composition proche de celle d'équilibre, et donc avec une teneur élevée en cuivre. Ainsi, au pic de dureté, la composition en cuivre de la PFZ serait beaucoup plus faible que celle de la matrice (cf. chapitre III). L'existence de contraste de composition en cuivre entre la matrice et la PFZ, qui s'amenuise au cours du sur-revenu, semble pouvoir expliquer les différences de faciès de dissolution intergranulaire entre les états revenus au pic et sur-revenus. Nous discuterons ces aspects plus en détails, dans le paragraphe V.4.1.1.

V.4 Proposition de mécanismes de corrosion feuilletante

Au vu de cette analyse des mécanismes possibles, et des principaux résultats de notre étude, nous pouvons maintenant proposer une explication cohérente avec effets du traitement thermique et de la comparaison d'alliages sur le comportement en corrosion feuilletante, et ainsi progresser sur la compréhension de ces mécanismes.

V.4.1.1 Endommagement par « dissolution intergranulaire »

Les états revenus au pic de dureté présentent une sensibilité à la corrosion intergranulaire, résultant de la présence des précipités intergranulaires η . Cette corrosion est très localisée et semble se limiter aux précipités et à la PFZ (cf. figure V.5.b). Nous pouvons expliquer ce phénomène par une différence de potentiel de corrosion. En effet, en supposant que les précipités intergranulaires ont une composition similaire à celle des phases obtenues par précipitation de surface, c'est-à-dire $\sim 12\%$ atomique de cuivre, alors la PFZ aura une concentration beaucoup plus faible en cuivre que la matrice au pic de dureté. Ainsi, si l'on se réfère aux résultats d'Hollingsworth (cf. figure V.2, [Hollingsworth, 1987]), on peut supposer que le potentiel de corrosion de la PFZ est plus faible que celui de la matrice, conduisant à la dissolution de la PFZ.

Le mécanisme d'endommagement par « dissolution intergranulaire » est vraisemblablement une corrosion intergranulaire, accélérée par la précipitation de produits de corrosion. Il permet d'expliquer une sensibilisation plus marquée lorsque la vitesse de trempe diminue, puisque la fraction des joints de grains recouverte augmente, favorisant la dissolution intergranulaire.

Au cours du sur-revenu, la microstructure du matériau s'homogénéise. Il n'y a plus vraiment de différence de composition entre la matrice et la PFZ, et précipités intergranulaires et intragranulaires sont de même nature et de compositions similaires. Ainsi, le couplage galvanique matrice/PFZ devient inopérant, et donc la corrosion intergranulaire est beaucoup moins localisée. De plus, après un sur-revenu, la précipitation intersubgranulaire devient plus importante, et favorise la dissolution des sous-joints de grains conjointement à celle des joints de grains. Ceci empêcherait en bonne partie l'accélération de cet endommagement par soulèvement des feuillets, puisque ceux-ci sont réduits en poudre de taille caractéristique de quelques microns, soit la taille des sous-grains.

V.4.1.2 Endommagement par rupture intergranulaire

Le mécanisme que nous proposons consiste en trois étapes :

- pénétration de l'hydrogène dans l'alliage, lors de la corrosion intergranulaire localisée.
- ségrégation et accumulation de l'hydrogène aux joints de grains
- recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène gazeux, lorsqu'une concentration critique d'hydrogène est atteinte : rupture du joint de grains.

Nous expliquons la différence de comportement des trois alliages au pic de dureté par une différence de pénétration de l'hydrogène. En effet, le pH en fond de fissure étant égal à ~ 3

pour les trois alliages, plus le potentiel est faible, et plus la pénétration d'hydrogène dans l'alliage est facilitée (cf. § V.3.1.3). Ainsi, au vu des influences des compositions globales d'alliages en zinc et en cuivre sur le potentiel de corrosion, la pénétration de l'hydrogène est favorisée lorsqu'on passe du 7150 au PA.

Au cours du sur-revenu, comme nous l'avons vu précédemment, le caractère localisé de la dissolution intergranulaire devient moins marqué. En effet, il n'y a plus, ou presque plus de différence de concentration en cuivre entre la PFZ et la matrice. La PFZ et l'intérieur des grains se dissolvent conjointement, aboutissant à une géométrie moins confinée. Celle-ci facilite l'évacuation de l'hydrogène sous forme gazeuse par l'électrolyte, et donc limite la pénétration de l'hydrogène dans la phase solide.

Ce même raisonnement permet d'expliquer la légère désensibilisation après le traitement thermique RRA complet. En effet, l'incorporation de cuivre au cours de ce traitement permet d'appauvrir la matrice en cuivre, et donc d'amoindrir les différences de potentiel entre la matrice et la PFZ.

La désensibilisation des états après réversion (premier palier du traitement RRA), peut aussi se comprendre. En effet, nous avons vu que la réversion permet d'enrichir la matrice en zinc et en magnésium, sans modifier de manière notable la précipitation intergranulaire (et donc la PFZ), ni la concentration de la matrice en cuivre. Ainsi, la PFZ a toujours une composition en cuivre plus faible que celle de la matrice, baissant son potentiel de corrosion. Mais en parallèle, l'enrichissement en zinc de la matrice, diminue le potentiel de celle-ci et compense, voire inverse l'ordre des potentiels des deux entités de la microstructure. En conséquence, l'enrichissement en zinc de l'intérieur des grains a le même effet que l'appauvrissement général lors du sur-revenu, et induit une désensibilisation à la corrosion feuilletante par la perte du caractère localisé de la dissolution intergranulaire.

V.4.1.3 Discussion

On peut se demander, quel type d'endommagement est le plus néfaste. Dans les structures réelles, la phase d'amorçage de la corrosion feuilletante se fait notamment par une corrosion localisée, par exemple dans les zones rivetées [Chubb, 1995]. Ainsi, le mécanisme d'endommagement par rupture intergranulaire, de grandes surfaces dans la direction de laminage, permet le développement de la corrosion loin de la zone d'amorçage et se révèle particulièrement néfaste.

Ces mécanismes proposés mettent en avant l'influence des différents éléments de solutés, notamment le rôle du zinc et du cuivre et de leur distribution dans la microstructure. Il apparaît que sont importants, à la fois la composition globale de l'alliage (qui fixe le potentiel de corrosion et donc la force motrice de réduction du proton H^+), et le contraste de composition entre la PFZ et la matrice. Avec ces considérations, nous avons vu que l'effet du zinc est intrinsèquement néfaste, puisqu'il tend à abaisser le potentiel de corrosion et donc à faciliter la pénétration de l'hydrogène dans l'alliage. Néanmoins, comme nous l'avons vu pour l'état après réversion du traitement RRA, la redistribution du zinc dans les différentes entités microstructurales, peut permettre une homogénéisation électrochimique, et peut

s'avérer bénéfique. En ce qui concerne le cuivre, il semble être à l'origine de la sensibilité à une dissolution intergranulaire localisée.

V.5 Perspectives

Pour confirmer les mécanismes que nous avons proposés, et statuer sur l'influence des différents éléments d'addition, nous proposons de poursuivre l'étude suivant différents axes, et nous suggérons d'effectuer un certain nombre d'essais complémentaires.

Compréhension des mécanismes de corrosion feuilletante

Pour vérifier la présence d'hydrogène, nous proposons de réaliser des essais galvanostatiques transverses, suivis d'une rupture mécanique des échantillons dans un spectromètre de masse. De plus, ces essais seraient un moyen quantitatif de comparer la quantité d'hydrogène stockée selon la microstructure, ce qui permettrait d'affiner nos hypothèses.

Pour statuer sur le mécanisme d'approvisionnement en hydrogène lors des essais de vieillissement, après les attaques galvanostatiques transverses, nous proposons de :

- Réaliser des vieillissements à pression de vapeur d'eau variable.
- Effectuer une désorption thermique de l'hydrogène stocké durant l'essai galvanostatique, par traitement thermique, suivie d'un vieillissement en atmosphère humide. Néanmoins, il semble difficile de réaliser une désorption complète de l'hydrogène, sans modifier la microstructure. Kamousti montre sur les alliages 2000, que la désorption complète de l'hydrogène n'est obtenue qu'après une montée à 500°C [Kamousti, 2006].

Il est en effet important de comprendre d'où provient l'hydrogène. S'il est issu d'un stockage intragranulaire préalable au vieillissement, alors une faible corrosion n'engendrera pas d'endommagement catastrophique. Si l'hydrogène pénètre en tête de fissure au cours de l'endommagement par rupture intergranulaire, grâce à l'humidité de l'air, une faible corrosion peut s'avérer particulièrement néfaste au cours du vieillissement.

Pour mieux comprendre l'influence des éléments de solutés sur le potentiel, et notamment vérifier que les effets sur le potentiel d'abandon, mis en évidence par Hollingsworth, sont valables en fond de fissure, nous conseillons de réaliser des mesures de potentiel de corrosion, dans un milieu représentatif de l'électrolyte se développant lors de la corrosion localisée ; c'est-à-dire dans une solution désaérée contenant des chlorures, des cations aluminium, et à pH~3. Des mesures sur différentes compositions d'alliages binaires, ternaires (avec notamment du Zn et du Cu) et sur des alliages modèles représentatifs des matrices au pic et sur-revenu, permettraient, outre de confirmer nos hypothèses, d'obtenir des données nécessaires au développement de nouveaux alliages.

De même, nous proposons de réaliser des mesures de potentiel de corrosion, par micro-électrochimie, sur les phases obtenues par précipitation de surface dans une solution

représentative de celle d'un milieu confiné. Ces mesures permettraient de confirmer le caractère anodique de ces phases par rapport à la matrice. Par la comparaison des phases de précipitation de surface, obtenues sur les trois alliages, nous pourrions comprendre l'influence de la composition en cuivre de ces phases sur le comportement électrochimique (potentiel de corrosion, vitesse de dissolution...).

Aspects métallurgiques

La connaissance incomplète de la composition des entités microstructurales aux joints de grains reste un frein à la compréhension des mécanismes de corrosion. En effet, la sensibilité à la corrosion intergranulaire, et notamment la localisation de la dissolution, semble déterminante pour le développement d'une corrosion feuilletante. Ainsi, des analyses par sonde atomique tomographique pourraient s'avérer très fructueuses. Mais la faible fraction volumique de joints et/ou sous-joints de grains, combinée à la fragilité intrinsèque des joints de grains, qui se rompent lorsqu'ils sont perpendiculaires à la direction d'analyse, rendent celles-ci difficiles. Cependant, récemment, une sonde atomique tomographique à grand angle (LaWaTap) a été développée. Elle permet d'augmenter considérablement le volume analysé. De plus, des découpes par sonde ionique focalisée (FIB : Focused Ion Beam), combinées à des observations MEB, seraient un moyen efficace pour sélectionner un joint de grains dans les pointes analysées. L'association de ces techniques complémentaires pourrait rendre possible l'analyse des joints de grains.

La caractérisation métallurgique fine a permis d'obtenir de nombreux résultats sur les évolutions de la précipitation et de la composition chimique des entités au cours de divers traitements thermiques, et notamment anisothermes, comme le traitement RRA. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes, nous envisageons une modélisation de ces évolutions microstructurales pour des traitements thermiques isothermes et anisothermes.

Essai de corrosion réaliste

Les essais à l'abandon avec une caverne artificielle ont permis de mettre en évidence la sensibilité des alliages à la corrosion feuilletante dans des conditions réalistes. Nous suggérons de mettre au point des conditions d'essai pour pallier au manque de reproductibilité, permettant ainsi, par l'étude des évolutions de courant et de potentiel, mesurées simultanément au cours des essais, d'obtenir des résultats quantitatifs. Cet essai pourrait permettre d'obtenir des cinétiques de corrosion, dans des conditions proches de la réalité.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de ce travail était de progresser dans la compréhension des mécanismes de corrosion feuilletante des alliages 7000, en s'attachant particulièrement à identifier le rôle des principaux éléments d'alliage : zinc, magnésium et cuivre. Pour traiter ce problème complexe, et notamment décorréler les influences des différentes entités de la microstructure :

- d'une part, nous avons réalisé une caractérisation métallurgique fine des différentes microstructures. Celle-ci a notamment permis, par des techniques expérimentales complémentaires (sonde atomique et diffusion anormale des rayons X), de mesurer la composition des précipités durcissants nanométriques et de la matrice.
- d'autre part, nous avons caractérisé le comportement en corrosion des différents états métallurgiques. Outre des essais classiques de comportement en test EXCO, deux essais spécifiques ont été mis au point :
 - Un essai à l'abandon avec une caverne artificielle a permis par des mesures simultanées du potentiel et du courant de corrosion en circuit ouvert, de mettre en évidence la sensibilité à la corrosion feuilletante, dans des conditions réalistes (c'est-à-dire dans une solution à pH neutre et une géométrie confinée).
 - Un essai galvanostatique nous a permis d'obtenir une signature électrochimique de la corrosion feuilletante, permettant d'effectuer un vrai suivi cinétique in-situ et de réaliser une comparaison objective de différents états métallurgiques. De plus, il a permis de révéler l'existence de plusieurs mécanismes d'endommagement opérant en corrosion feuilletante.

Les principaux résultats de ce travail sont les suivantes :

Tout d'abord, nous avons mis en évidence l'existence de deux mécanismes de corrosion feuilletante :
- un mécanisme d'endommagement par «dissolution intergranulaire »
- un mécanisme d'endommagement par rupture intergranulaire

○ *Effet de la composition de l'alliage au pic de dureté*

La composition de la matrice au pic de dureté dépend fortement de la composition globale de l'alliage. En passant de l'alliage 7150 au PA, la teneur de la matrice en zinc augmente, et diminue parallèlement en cuivre et en magnésium. Ces trois alliages au pic de dureté présentent une sensibilité à la corrosion feuilletante. Celle-ci est attribuée à la dissolution intergranulaire des précipités aux joints de grains et de la PFZ, assistée par une contrainte provenant de la précipitation des produits de corrosion. Cependant, un mécanisme d'endommagement par rupture intergranulaire, faisant intervenir une fragilisation par hydrogène, devient prédominant pour des teneurs d'éléments d'alliage élevées en zinc, et faibles en cuivre. Nous expliquons cette sensibilité à ce mode d'endommagement par une diminution du potentiel de corrosion, qui dépend de la composition globale de l'alliage en zinc et en cuivre. La diminution de ce potentiel favorise la pénétration de l'hydrogène dans l'alliage au niveau de la zone confinée, résultant d'une dissolution intergranulaire localisée.

○ *Effet du sur-revenu*

Par rapport au pic de dureté, un traitement de sur-revenu modifie largement la microstructure des grains et diminue fortement les différences entre les microstructures inter- et intra-granulaires. La matrice s'appauvrit en solutés, les précipités durcissants se transforment en la phase stable η , coalescent, et s'enrichissent en cuivre. Les compositions de la matrice et des précipités s'approchent de celles au niveau des joints de grains, menant à une microstructure plus homogène. Le sur-revenu désensibilise progressivement à la corrosion feuilletante et ce, pour tous les alliages. Pour expliquer cette désensibilisation, nous avons proposé que l'incorporation de cuivre dans les précipités équilibre les potentiels de corrosion de la matrice et de la PFZ, conduisant ainsi à une dissolution moins localisée.

○ *Effet de la vitesse de trempe au pic de dureté*

Un refroidissement lent ($\sim 5^\circ\text{C/s}$) après la mise en solution conduit uniquement à une modification importante de la précipitation intergranulaire, les précipités atteignant une taille moyenne d'environ 100 nm (au lieu de 20 nm en trempe rapide). La baisse de la vitesse de trempe augmente la sensibilité à la corrosion par « dissolution intergranulaire ». Néanmoins, elle n'a pas d'influence notable sur la sensibilité à l'endommagement par rupture intergranulaire. Nous avons expliqué le premier point par l'augmentation du taux de couverture des joints de grains par les précipités, et le deuxième par un confinement de la corrosion au niveau des joints de grains qui ne dépend pas de la vitesse de trempe, puisque la différence de composition entre la matrice et la PFZ reste identique.

○ *Effet du traitement thermique RRA (Retrogression and ReAgeing)*

La réversion permet un enrichissement de la solution solide en zinc et en magnésium, un élargissement de la distribution en taille des précipités et une augmentation de la teneur en cuivre des précipités, avec une faible évolution du rayon moyen. On observe, lors de cette réversion, une désensibilisation à la corrosion feuilletante, et notamment à l'endommagement par rupture intergranulaire. De manière similaire à l'effet d'un sur-revenu, nous considérons

que cette désensibilisation provient d'une homogénéisation des propriétés électrochimiques de la matrice et de la PFZ. Celle-ci résulte, dans le cas de la réversion, de l'augmentation de la concentration en Zn, qui vient s'opposer à l'effet de déplétion en cuivre de la PFZ.

Revenons à la problématique industrielle. Les nouvelles générations d'alliages 7000 à hautes caractéristiques mécaniques, développées en vue d'accroître les propriétés, contiennent toujours plus d'éléments d'addition. Comme nous l'avons vu à travers la comparaison des trois alliages (7150, 7449, PA), l'augmentation des propriétés mécaniques est notamment obtenue via des teneurs en zinc élevées, qui permettent d'augmenter considérablement les fractions volumiques de précipités.

Cependant, cet élément semble favoriser intrinsèquement l'endommagement par rupture intergranulaire, pouvant s'avérer très néfaste. En effet, d'après les résultats d'attaques transverses, ce mode de dommage se produit vraisemblablement au sein de pièces massives, et de par les mécanismes, ne nécessitant pas de contrainte externe, il peut se propager sur de longues distances. Ce caractère localisé, outre le fait qu'il rende cette dégradation difficilement détectable, peut altérer considérablement la résistance mécanique des structures. De plus, compte tenu des essais sous une cavité artificielle, dans des conditions réalistes, le développement de ce mode de corrosion est envisageable sur les structures réelles.

Toutefois, une désensibilisation de ces alliages peut être obtenue par une distribution adéquate des solutés, homogénéisant vraisemblablement les propriétés électrochimiques, comme nous l'avons vu à travers la caractérisation des états sur-revenus et après réversion du traitement RRA. La comparaison de différentes microstructures, et notamment de différentes vitesses de trempe après homogénéisation, a permis de montrer que la résistance intrinsèque des joints de grains et/ou la résistance à la fissuration des matériaux (la ténacité), avaient un rôle secondaire par rapport aux aspects électrochimiques.

Ainsi, les résultats de ce travail ouvrent certainement des perspectives de développement, permettant l'optimisation, entre autre, du compromis entre limite d'élasticité et corrosion. L'approche adoptée au cours de ce travail de thèse, peut être appliquée à d'autres séries d'alliages, dont les problématiques sont similaires.

Annexes

A.1 Protocole de mesure des compositions en sonde tomographique

Indépendamment des problèmes possibles de détection, la quantitativité des mesures de composition en sonde atomique sont soumis à des problèmes liés à la technique elle-même. En effet, le phénomène d'évaporation des atomes de la surface de la pointe est un processus complexe : différence de champ d'évaporation des précipités, formation d'hydrures qui se superposent sur d'autres ions dans le spectre de masse...

Ci-après nous donnerons quelques détails concernant les protocoles de mesure. Pour plus de détails, reportez vous à la thèse de F. De Geuser [De Geuser, 2005]

- Détection d'amas

Le principe de cette identification est basé sur la différence de composition des phases, dans notre cas les précipités. L'algorithme développé au sein du Groupe de Physique des Matériaux de l'université de Rouen, permet d'identifier les atomes appartenant aux précipités, de par la concentration en un élément son environnement local, centré sur l'atome considéré. Dans notre cas, nous avons décidé de travailler sur le zinc qui est l'élément majoritaire des précipités.

- Mesure de la composition des précipités

Les phénomènes de convolution provenant des recouvrements de trajectoires, rendent les interfaces diffuses, comme le montre le profil de concentration selon l'axe Z, illustré figure A.1. Ainsi pour s'affranchir de ce problème, et ne pas sur-estimer la composition des précipités en aluminium, des profils d'érosion sont effectués, à partir du seuil de détection d'amas (cf. figure A.1).

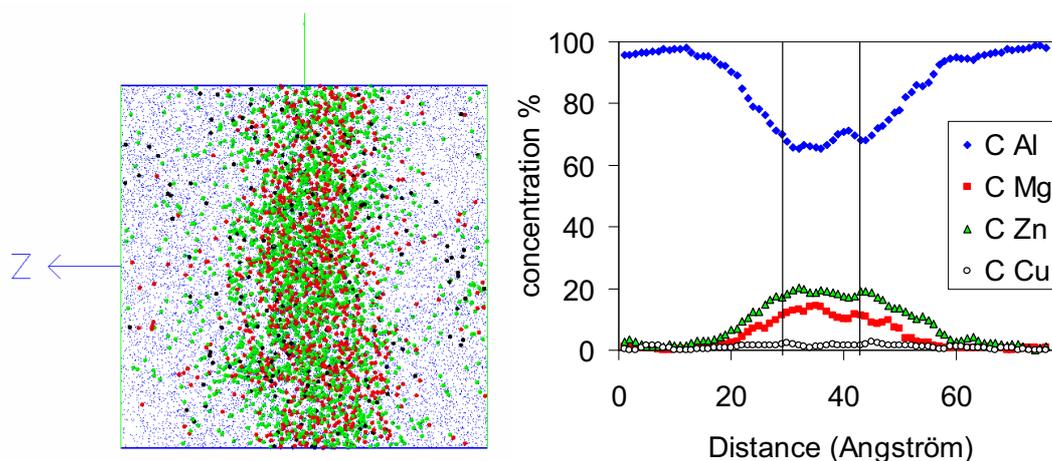


Figure A.1 : Exemple de profil de composition d'un précipités durcissant du 7449 Pic

- Composition des solutions solides

Une fois les amas détectés, il est possible d'isoler la matrice pour en mesurer la composition.

Cependant, le choix du critère (nombre d'atomes de Zn pour un volume cubique de 10 \AA^3) utilisé lors de la détection des amas influe beaucoup sur la composition de la matrice. En effet, les zones de recouvrement provenant des différences de champs d'évaporation des précipités et de la matrice, artéfact bien connu en sonde atomique, rendent les interfaces diffuses. La figure montre l'évolution de la composition de la matrice selon le choix du critère de détection d'amas. On peut observer un changement de régime, correspondant à la contribution de la matrice, puis des précipités, mais trop faible pour conclure.

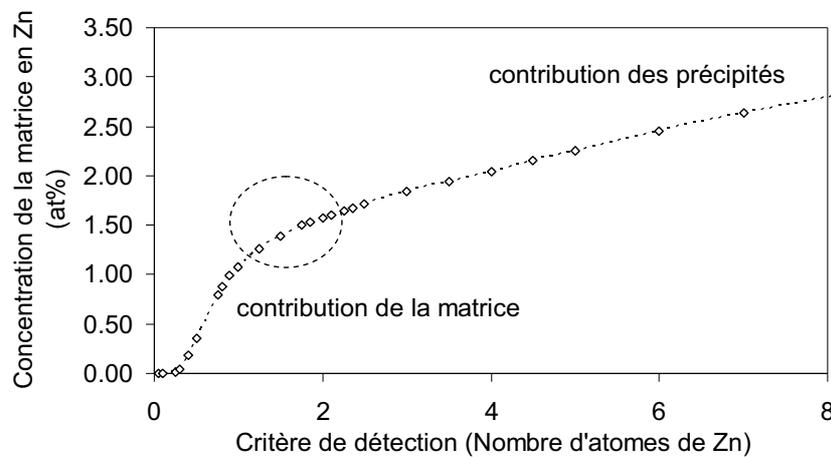


Figure A.2 : Evolution de la concentration de la matrice en zinc selon le critère de détection d'amas choisi

- Nouvelle procédure : Détection d'amas couplée aux profils d'érosion

Tout d'abord, un critère sévère de détection d'amas est choisi de manière à obtenir la forme des précipités. Ensuite, une érosion est effectuée à partir des interfaces précipités/matrice, comme pour la détection des précipités. La figure A.3 présente l'évolution du profil d'érosion, à partir de l'interface détectée par le critère de détection d'amas en zéro (exemple sur le 7449 Pic). On voit très clairement la différence de contribution de la matrice (à droite) et celle des précipités (à gauche). L'interface non franche traduit le phénomène de convolution provenant des recouvrements de trajectoires. Pour mesurer la composition de la matrice, on se place en dehors de la zone perturbée. Mais cette fois-ci, le choix du critère n'a que peu d'influence sur les compositions obtenues comme le montre la figure A.4

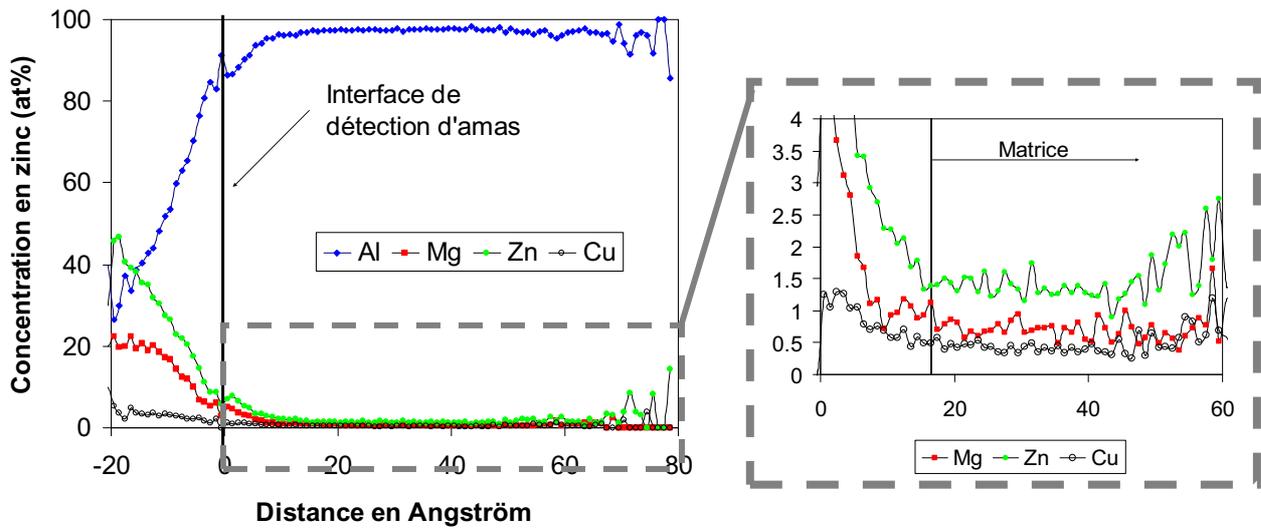


Figure A.3 : Profil d'érosion à partir de la surface de détection des différents précipités

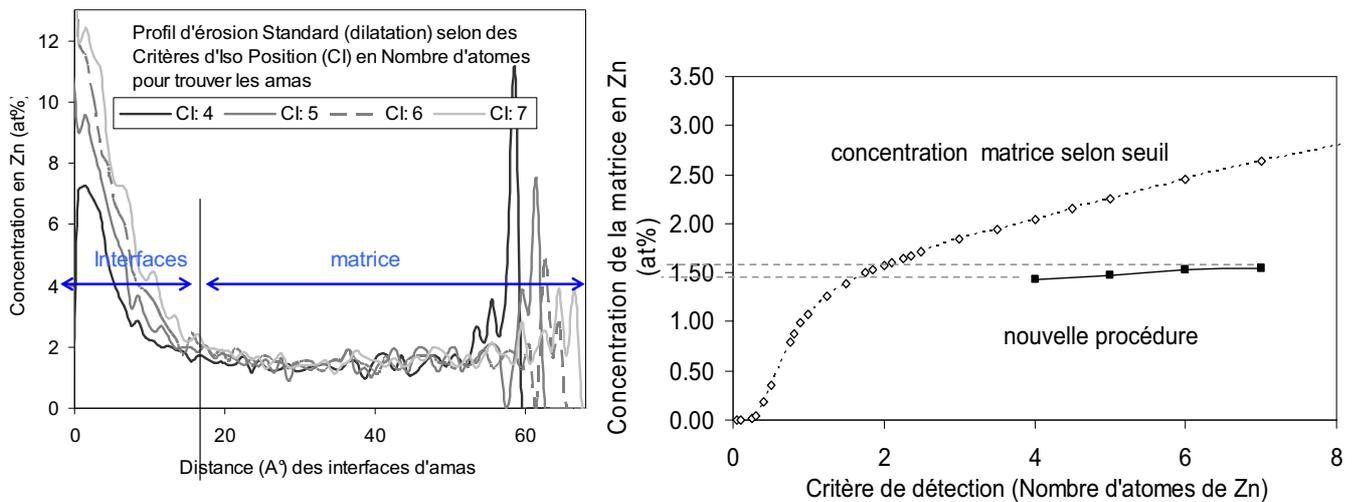


Figure A.4 : Influence composition selon le Critère d'Iso-positions du Zn en nombre d'atomes (7449Pic avec des Critères d'Iso positions (C.I.) en nombre d'atomes de 4 à 7)

Comparaison des deux procédures de détection : Influence du choix du critère sur la composition en Zn de la solution solide

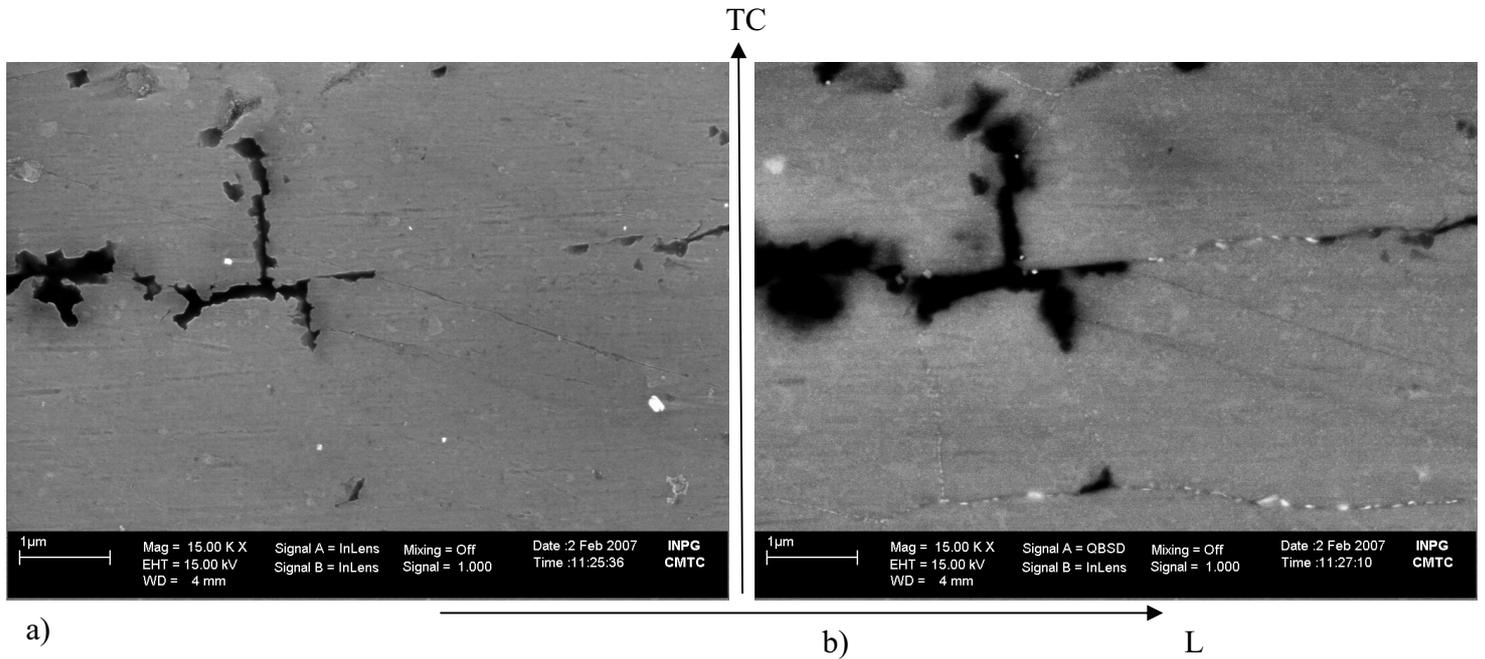
A.2 Etude paramétrique concernant l'optimisation d'essai galvanostatique

Dans la perspective d'obtenir des conditions d'essai reproductibles, qui permettent de quantifier la sensibilité à la corrosion feuilletante, nous avons optimisé le rapport des concentrations chlorures sur nitrates, ainsi que la densité de courant imposée au cours des essais de 24 heures sur l'alliage PA. Le tableau résume l'influence des ces différents paramètres sur le type de corrosion observé après l'essai complet, et sur l'amplitude maximale des transitoires en potentiel mesurés.

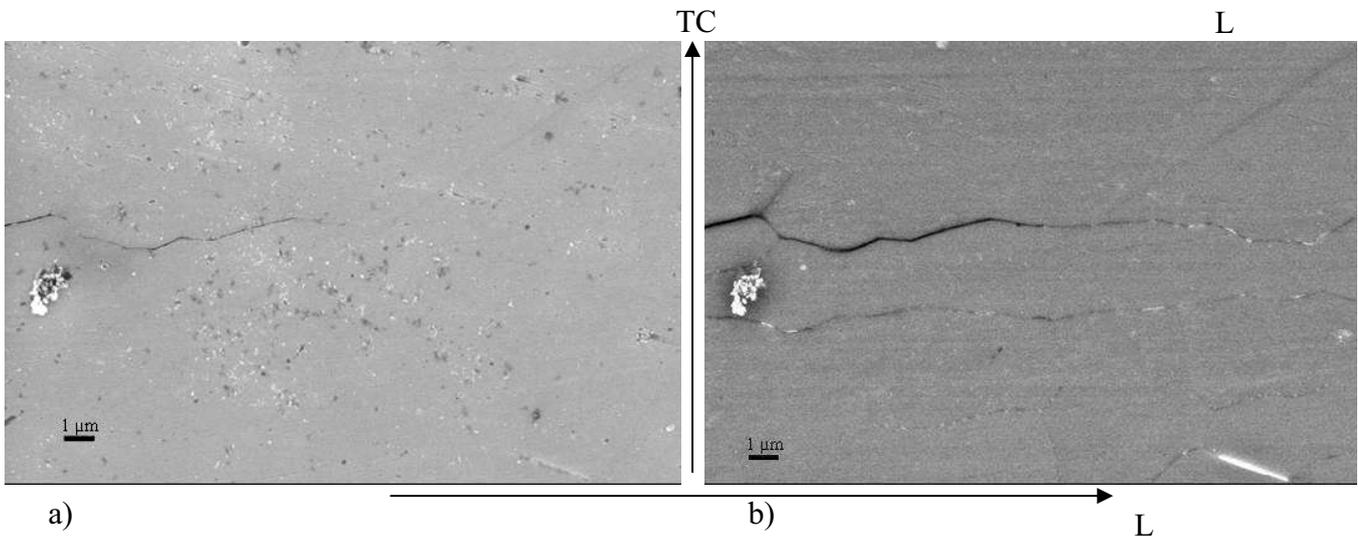
[Cl]/[NO ₃]	[Cl] (M)	[NO ₃] (M)	j (mA/cm ²)	Type corrosion	Amplitude des transitoires
2,2	1,1	0,5	5	Corrosion très forte : par de feuillets(T651/T7651)	E varie beaucoup (amplitude de variation :15mV)
4,4	1,1	0,25	5	Corrosion très importante, avec des feuillets (T651 et T7651, moins marquée en T7651)	Des transitoires pour les deux T651 : 25mV et T7651 : 10mV
6,67	1,1	0,165	5	Peu de corrosion feuilletante, et faciès similaire pour T651 et T7651	T6 : 25mV (au début) puis 20mV T7651 : 20mV
4,4	1,1	0,25	2,5	T651 : feuilletante (ED) T7651 : poudre (EA/EB)	T651 : 50mV T7651 : 5mV (peu nombreux)
6,67	1,1	0,165	2,5	Peu de corrosion feuilletante	T651 : 10mV T7 : ∅
4,4	1,1	0,25	0,5	T651 : corrosion feuilletante mais faible, non homogène T7651 : corrosion caverneuse	T651 : 25mV T7651 : transitoires (mais autre origine)

Tableau résumant l'influence des paramètres rapport de concentration chlorures sur nitrates et la densité de courant imposée au cours de l'essai galvanostatique, sur le PA aux états métallurgiques PA T651 et T7651

A.3 Observations en coupe au MEB FEG du PA T7651 et T651 après 1h30 d'essais galvanostatique

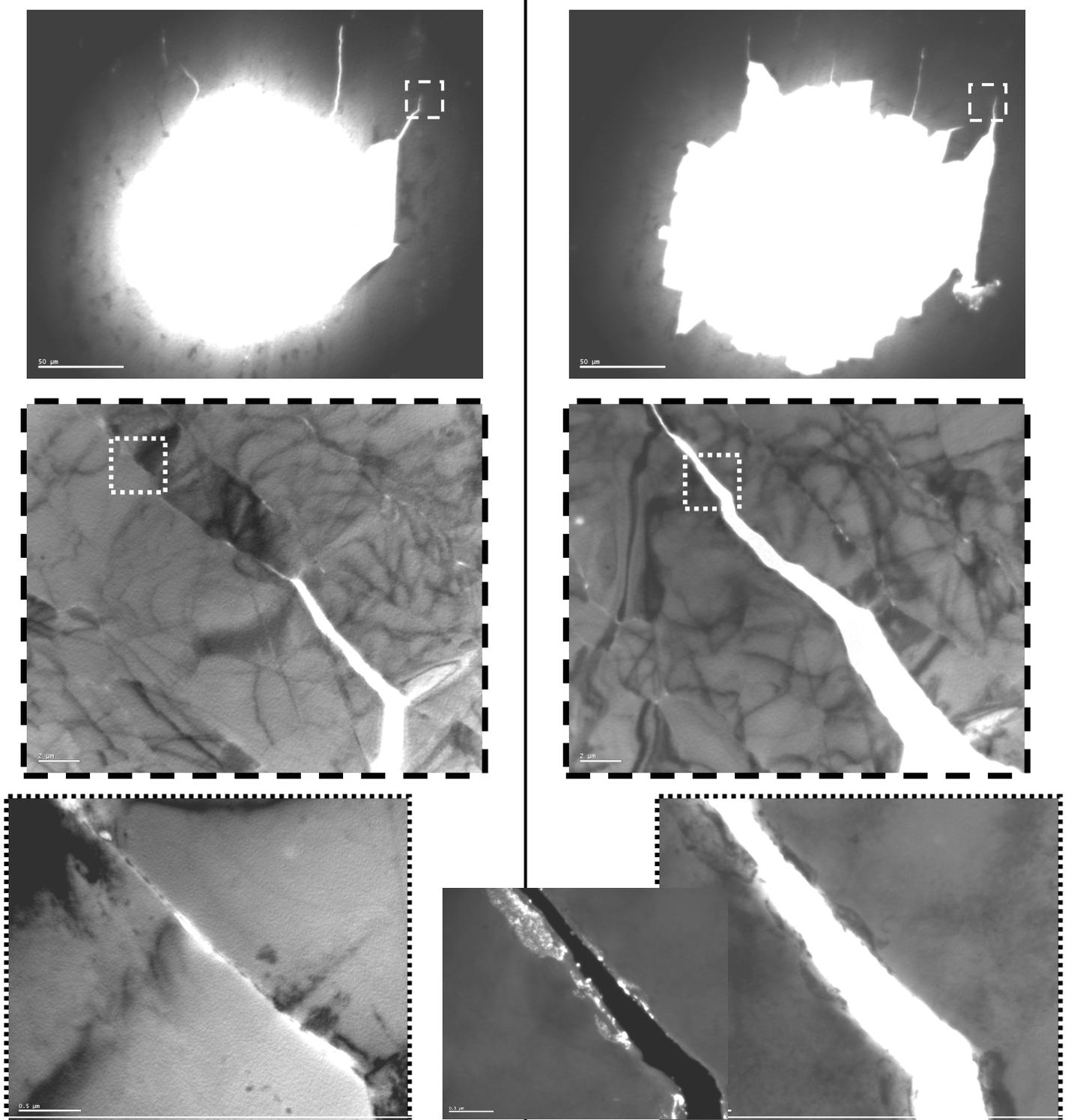


Observations MEB en coupe du PA T7651 après 1h30 d'essai galvanostatique, en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b)



Observations MEB en coupe du PA766 T651 après 1h30 d'essai galvanostatique, en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b)

A.4 Observations d'une lame MET de PA Pic TL, avant et après immersion dans un milieu 1M NaCl, 0,25M NaNO₃ et 0,033M AlCl₃



Observations MET, avant (à gauche) et après (à droite) immersion dans un milieu 1M NaCl, 0,25M NaNO₃ et 0,033M AlCl₃. Une dissolution préférentielle des joints de grains est observée. Malheureusement, l'épaisseur trop importante de l'échantillon ne permet pas de conclure sur l'entité microstructurale qui se dissout après 30 secondes d'immersion.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Adenis, D. and A. Guilhaudis (1967) "Relation entre l'état structural et la sensibilité à la corrosion feuilletante de l'A-Z5G." *Mémoire Scientifiques Revue Métallurgique*, 64(10): 877-889.
- Adler, P. N., R. De Iasi and G. Geschwind (1971) "Influence of Microstructure on the Mechanical Properties and Stress Corrosion Susceptibility of 7075 Aluminum Alloy." *Metallurgical Transactions*, 3: 3191-3200.
- Albrecht, J., A. W. Thompson and I. M. Bernstein (1979) "The role of microstructure in hydrogen-assisted fracture 7075 aluminium." *Metallurgical Transactions*, 10A: 1759-1766.
- Albrecht, J., I. M. Bernstein and A. W. Thompson (1982) "Evidence for dislocation transport of hydrogen in aluminium." *Metallurgical Transactions A*, 13(5): 811-820.
- Alwitt, R. S. (1976) *Oxides and oxide films*, 4: 169-254.
- Andreatta, F. (2004). *Local electrochemical behavior of 7xxx aluminium alloys*. Delft, université de Delft.
- ASM (1987). Metals Handbook, Corrosion of aluminium and aluminium alloys.
- ASTM G 34-79. *Annual Book of ASTM Standards - Metal Test Methods and Analytical Procedures*. 3: 99.
- ASTM-G34 (1974). *Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2xxx and 7xxx series aluminium alloys (EXCO test)*
- Auld, J. H. and S. M. Cousland (1971) "The transition phase η' in Al-Zn-Mg alloys." *Scripta Metallurgica*, 5: 765-770.
- Bellenger, F. (2002). *Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement*. France. Lyon, INSA.
- Bemont, E. (2003). *La germination du carbure de niobium NbC dans la ferrite vue par tomographie atomique*. France. Rouen, Université de Rouen.
- Berg, L. K., J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg (2001) "GP-Zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging." *Acta Materialia*, 49: 3443-3451.
- Berthomé, G. (2002). *Etude d'une nouvelle méthode électrochimique de mesure de la corrosion localisée au potentiel d'abandon*. France. Grenoble, INPG.
- Blavette, D., A. Bostel and A. Menand (1994) "The tomographic atom-probe: a three-dimensional nanoanalytical tool on a subnanometric scale." *Journal of trace and microprobe techniques*, 12(1-2): 17-35.
- Brenner, S. S., J. Kowalik and M. J. Hua (1991) "FIM/atom probe analysis of a heat treated 7150 aluminium alloy." *Surface Science*, 246: 210-217.
- Burleigh, T. D. (1991) "The postulated mechanisms of Stress Corrosion Cracking of aluminium alloys." *Corrosion*, 47(2): 89-98.

- Burleigh, T. D. (1991) "The postulated mechanisms of Stress Corrosion Cracking of aluminium alloys." *Corrosion*, 47(2): 89-98.
- Cao, F. H., Z. Zhang, J. F. Li, Y. L. Cheng, J. Q. Zhang and C. N. Cao (2004) "Exfoliation corrosion of aluminium alloy AA7075 examined by electrochemical impedance spectroscopy." *Materials and Corrosion*, 55(1): 18-23.
- Chang, S. and J. E. Morral (1975) "The influence of quenching rate on precipitate-free-zones in an Al-Zn-Mg alloy." *Acta Metallurgica*, 23: 685-689.
- Chen, J. M., T. S. Sun, R. K. Viswanadham and J. A. S. Green (1977) "Grain Boundary Segregation of an Al-Zn-Mg Ternary Alloy." *Metallurgical Transactions A*, 8A: 1935-1940.
- Chene, J., I. M. Bernstein and A. W. Thompson (1990) "Role of heat treatment and cathodic charging conditions on the hydrogen embrittlement of HP 7075 aluminium alloy." *Metallurgical Transactions A*, 21(A): 455-464.
- Christodoulou, L. and H. M. Flower (1980) "Hydrogen embrittlement and trapping in Al-6%-Zn-3%-Mg." *Acta Metallurgica*, 28: 481-487.
- Chubb, J. P., T. A. Morad, B. S. Hockenhull and J. W. G. Bristow (1995) "The effect of exfoliation corrosion on the fracture and fatigue behaviour of 7178-T6." *International Journal of Fatigue*, 17(1): 49-54.
- Chung, D. S., C. W. Jea, J. N. Park and J. K. Kim (2007) "The influence of 0.1% Sc addition on the microstructure and texture development in Al-Zn-Cu-Zr alloys." *Materials Science Forum*, 539-543: 463-468.
- Cooper, K. R. and D. J. Kelly (1999) "Using capillary electrophoresis to study the chemical conditions within cracks in aluminium alloys." *Journal of Chromatography A*, 850: 381-389.
- Cooper, K. R. and D. J. Kelly (2007) "Crack tip chemistry and electrochemistry of environmental cracks in AA 7050." *Corrosion Science*, 49: 2636-2662.
- Cooper, K. R., L. M. Young, R. P. Gangloff and R. G. Kelly (2000) "The electrode potential dependence of environment-assisted cracking of AA7050." *Materials Science Forum*, 331-337: 1625-1634.
- Crolet, J. L. and J. M. Defranoux (1973) "Calcul du temps d'incubation de la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables." *Corrosion Science*, 13(8): 575-585.
- Da Costa, G., F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet and B. Deconihout (2005) "Design of a delay-line positron-sensitive detector with improved performance." *Review of Scientific Instruments*, 76: 3304.
- Danh, N. C., K. Rajan and W. Wallace (1983) "A TEM study of microstructural changes during retrogression and reaging in 7075 aluminium alloy." *Metallurgical and Materials Transactions A*, 14A: 1843-1850.
- Dawson, L., D. A. Eden and R. N. Carr (1992) "US Patent number PCT/GB92/00527." Publication number WO 92/16825.
- De Ardo, A. J. and C. J. Simensen (1972) "Structural Investigation of Multiple Aging of Al-7 wt pct Zn-2.3 wt pct Mg." *Metallurgical Transactions A*, 4: 2413-2421.
- De Geuser, F. (2005). *Interprétation et traitement des données de sonde tomographique: application à la précipitation dans les Al-Mg-Si*. Rouen, Université de Rouen.
- Degisher, H. P., W. Lacom and C. Y. Zahra (1980) "Decomposition processes in an Al-5%Zn-1%Mg alloy." *Zeitschrift für Metallkunde*, 71: 231-238.
- Deschamps, A. (1997). *Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu*. France. Grenoble, INPG.
- Deschamps, A., Y. Bréchet, P. Guyot and F. Livet (1997) "On the influence of dislocations on precipitation in an Al-Zn-Mg alloy." *Zeitschrift für Metallkunde*, 88: 601-605.
- Deshais, G. and S. B. Newcomb (2000). *Anodic Dissolution: Its Characterisation and Relevance to Corrosion and Stress Corrosion Cracking in 7XXX alloys*. Aluminium Surface Science and Technology, Proceedings of the International Symposium, Manchester UK.

- Develay, R. (1986). Traitement thermiques des alliages d'aluminium. Techniques de l'ingénieur. M1290, M1291.
- Dubost, B. and P. Sainfort (1985) "Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium." Techniques de l'ingénieur, M240.
- Dumont, D. (2001). Relations Microstructure / Ténacité dans les alliages aéronautiques de la série 7000. France. Grenoble, INPG.
- Dumont, M., W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies and A. Deschamps (2005) "Characterisation of the composition and volume fraction of η' and η precipitates in an Al-Zn-Mg alloys by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy." Acta Materialia, 53: 2881-2892.
- El-Amoush, A. S. (2007) "An investigation of hydrogen-induced hardening in 7075-T6 aluminium alloy." Alloys and Compounds, in press.
- Embury, J. D. and R. B. Nicholson (1965) "The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg." Acta Materialia, 13(4): 403-417.
- Estrin, Y. (1996). Dislocation-Density-Related constitutive modeling.
- Feigin, L. A. and D. I. Svergun (1987) "Structure analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering." Plenum Press, New-York.
- Flynn, R. and J. S. Robinson (2004) "The application of advances in quench factor analysis property prediction to the heat treatment of 7010 aluminium alloy." Journal of Materials Processing Technology, 153-154: 674-680.
- Foley, R. T. and T. H. Nguyen (1980) "The Chemical Nature of Aluminium Corrosion." Aluminum Corrosion, 129(3): 464-467.
- Gadza, A., M. Warmuzek and W. Wierzchowski (1997) "DTA investigation of the retrogression in Al-Zn-Mg(-Cu) alloys." Thermochimica Acta, 303: 197-202.
- Garrido, J. A., P. L. Cabot, A. H. Moreira, R. M. Rodriguez, P. T. A. Sumodjo and E. Perez (1996) "Voltammetric study of the localized corrosion of Al-Zn-Mg alloys containing Cr and Nb in chloride solutions." Electrochimica Acta, 41(13): 1933-1946.
- Garrido, J. A., P. L. Cabot, R. M. Rodriguez, E. Perez, A. H. Moreira, P. T. A. Sumodjo and A. V. Benedetti (1999) "Voltammetric study of Al-Zn-Mg alloys in chloride solutions." Journal of Applied Electrochemistry, 29: 1241-1244.
- Gimenez, P., J. J. Rameau and M. Reboul (1981) "Experimental pH potential diagram of aluminium for sea water." Corrosion, 37(12): 673-682.
- Gingell, A. D. B. and J. E. King (1997) "The effect of frequency and microstructure on corrosion fatigue crack propagation in high strength aluminium alloys." Acta Materialia, 45(9): 3855-3870.
- Gjønnnes, J. and C. J. Simensen (1970) "An electron microscope investigation of microstructure in an aluminium-zinc-magnesium alloy." Acta Metallurgica, 18: 881-890.
- Glatter, O. and O. Kratky (1982) "Small Angle X-Ray Scattering." Academic Press.
- Godard, D., P. Archambault, E. Aeby-Gautier and G. Lapasset (2002) "Precipitation sequences during quenching of the AA 7010 alloy." Acta Materialia, 50: 2319-2329.
- Graf, R. (1956) "The ageing of ternary aluminium-zinc-magnesium alloys." Journal of the Institute of Metals, 86: 535-536.
- Gruhl, W. (1978) "The stress corrosion behavior of high strength Al-Zn-Mg alloys." Aluminium, 54(5): 323-325.
- Gueffroy, B. and H. Löffler (1981) "On the reversion behaviour of an Al-Zn(4.5at%)-Mg(2.0at%) alloy." Physica Status Solidi (a), 66: 585-590.

- Hardie, D., N. J. H. Holroyd and R. N. Parkins (1979) "Reduced ductility of high-strength aluminium alloy during or after exposure to water." *Metal Science*, 13(11): 603-610.
- Hardwick, D. A., A. W. Thompson and I. M. Bernstein (1988) "The effect of copper content and heat treatment on the hydrogen embrittlement of 7050-type alloys." *Corrosion Science*, 28(12): 1127-1137.
- Hepples, W., M. R. Jarrett, J. S. Crompton and N. J. H. Holroyd (1990). The influence of microstructure on the corrosion cracking and the exfoliation of commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys. *International Corrosion Conference Series, NACE 10*.
- Hidnert, P. and S. H. Krider (1952) "Thermal expansion of aluminum and some aluminum alloys." *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 48(3): 209-220.
- Hoerlé, S. (1998). *Chaos déterministe dans les phénomènes de piqûration des alliages passivables*. Grenoble, INPG.
- Hollingsworth, E. H. and H. Y. Hunsicker (1987). *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloy*. Corrosion Handbook
- Hono, K., N. Sano and T. Sakurai (1992) "Quantitative atom-probe analysis of some aluminium alloys." *Surface Science*, 266: 350-357.
- Jones, M. J. and F. J. Humphreys (2003) "Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium." *Acta Materialia*, 51: 2149-2159.
- Kamousti, H., G. N. Haidemenopoulos, V. Bontozoglou and S. Pantelakis (2006) "Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminium alloy 2024." *Corrosion Science*, 48: 1209-1224.
- Kanno, M., I. Araki and Q. Cui (1994) "Precipitation behaviour of 7000 alloys during retrogression and reaging treatment." *Materials Science and Technology*, 10: 599-603.
- Keddam, M., C. Kuntz, H. Takenouti, D. Schuster and D. Zuili (1997) "Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance." *Electrochimica Acta*, 42(1): 87-97.
- Ketcham, S. J. and F. H. Haynie (1963) "Electrochemical behavior of aluminium alloys susceptible to intergranular corrosion. I. Effect of cooling rate on the structure and electrochemical behavior in 2024 aluminium alloy." 19: 242-246.
- Kim, H. P., S. I. Pyun and R. H. Song (1988) "Effect of Hydrogen Poisoner on the Stress Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg Alloy." *British Corrosion Journal*, 23(4): 254-258.
- Kotsikos, G., J. M. Sutcliffe and N. J. H. Holroyd (2000) "Hydrogen effects in the corrosion fatigue behaviour of the white zone of 7xxx series aluminium alloy welds." *Corrosion science*, 42: 17-33.
- Kuehmann, C. J. and P. W. Voorhees (1996) "Ostwald ripening in ternary alloys." *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27: 937-943.
- Kuntz, C., M. Keddam, D. Schuster and H. Takenouti (1997) "Study of Exfoliation Corrosion of the Aluminium Alloys by various electrochemical techniques." *ABT Metallurgie*, 37(2-3-4): 285-288.
- Kuntz-Laguerre, C. (1997). *Contribution à l'étude de la compréhension des phénomènes chimiques engendrant la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium et de la quantification de cette corrosion*. Paris, Université de Paris VI.
- Lacom, W., H. P. Degisher, A. Zahra and C. Y. Zahra (1980) "Calorimetric investigation of precipitation processes in aluminium alloys." *High temperatures-High pressures*, 12: 549-554.
- Le, A. H. and R. T. Foley (1984) "On the nature of the occluded cell in the stress corrosion cracking of AA7075-T651- Analysis of the solution inside the crack." *Corrosion*, 40(4): 195-197.
- Lefebvre, W., F. Danoix, G. Da Costa, F. De Geuser, H. Hallem, A. Deschamps and M. Dumont (2007) "3DAP measurements of Al content in different types of precipitates in aluminium alloys." *Surface and Interface Analysis*, 39: 206-212.

- Li, X. Z., V. Hansen, J. Gjønnnes and L. R. Wallenberg (1999) "HRTEM study and structure modelling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys." *Acta Materialia*, 47(9): 2651-2659.
- Li, Z., B. Xiong, Y. Zhang, B. Zhu, F. Wang and H. Liu (2007) "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." *Materials Characterization*,
- Liddiard, E. A. G., J. A. Whittaker and H. K. Farmery (1960) "The Exfoliation Corrosion of Aluminium Alloys." *Journal of the Institute of Metals*, 89: 377-384.
- Lifshitz, I. M. and V. V. Slyozov (1961) "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1): 35-50.
- Livak, R. J. and J. M. Papazian (1984) "Effects of copper on precipitation and quench sensitivity of AlZnMg alloys." *Scripta Metallurgica*, 18: 483-488.
- Löffler, H., I. Kovacs and J. Lendvai (1983) "Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys." *Journal of Materials Science*, 18: 2215-2240.
- Lorimer, G. W. and R. B. Nicholson (1966) "Further results on the nucleation of precipitates in the Al-Zn-Mg system." *Acta Metallurgica*, 14(8): 1009-1013.
- Lyman, C. E. and J. B. Vander Sande (1976) "A Transmission Electron Microscopy Investigation of the Early Stages of Precipitation in an Al-Zn-Mg Alloy." *Metallurgical Transactions A*, 7A: 1211-1216.
- Lynch, S. P. (1988) "Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process." *Acta Materialia*, 36(10): 2639-2661.
- Mächler, R., P. J. Uggowitzer, C. Solenthaler, R. M. Pedrazzoli and M. O. Spiedel (1991) "Structure, mechanical properties, and stress corrosion behaviour of high strength spray deposited 7000 series aluminium alloy." *Materials Science and Technology*, 7: 447-451.
- Magnin, T. and C. Dubessy (1985) "Stress corrosion of Al-5Zn-1,2Mg crystals in NaCl 30 g/l medium." *Mémoires et études scientifiques de la revue de métallurgie*, ISSN 0245-8292, 82(10): 559-567.
- Maitra, S. and G. C. English (1981) "Mechanism of Localized Corrosion of 7075 Alloy Plate." *Metallurgical Transactions A*, 12: 535-541.
- Mansfeld, F. and H. Xiao (1993) "Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity." *Journal of the Electrochemical Society*, 140(8): 2205-2209.
- Marlaud, T., B. Baroux, A. Deschamps, J. L. Chemin and C. Hénon (2006) "Understanding the compromise between strength and exfoliation corrosion in high strength 7000 alloys." *Materials Science Forum*, 519-521: 455-460.
- Marlaud, T., B. Malki, A. Deschamps, M. Reboul and B. Baroux (2006). Electrochemical testing of exfoliation corrosion sensitivity of aluminium alloys. 210th ECS Meeting, Corrosion -Inhibit in critical factors in localized corrosion 5: A symposium in honor of Hugh Isaacs - Vol 3 (31), Cancun.
- Martin, J. W., R. D. Doherty and B. Cantor (1997). Stability of microstructure in metallic systems.
- Mattson, E. (1977). Localized corrosion. Eurocor 77, 6th European Congress on Metallic Corrosion, London.
- Maugis, D. (1999). Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids - ISBN 3-540-66113-1.
- Maugis, P. and M. Gouné (2005) "Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model." *Acta Materialia*, 53: 3359-3367.
- Mayet, H. and B. Baroux (1995) "Critical Factors in localized corrosion." *Electrochemical society fall meeting*.
- McNaughtan, D., M. Worsfold and M. J. Robinson (2003) "Corrosion product force measurements in the study of exfoliation and stress corrosion cracking in high strength aluminium alloys." *Corrosion Science*, 45: 2377-2389.

- Meng, C., L. Houwen and Y. Zheng (1997) "A study of the mechanism of hardness change of Al-Zn-Mg alloy during retrogression and reaging treatments by Small Angle X-ray Scattering (SAXS)."
- Mondolfo, L. F. (1976). Aluminium alloys - Structure and properties - ISBN 0 408 70680 5.
- Mondolfo, L. S., N. A. Gjostein and D. W. Lewinson (1956) "Structural changes during the ageing of an Al-Zn-Mg alloy." *Transactions AIME*, 206: 1378-1385.
- Mukhopadhyay, A. K., Q. B. Yang and S. R. Singh (1994) "The influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary Al-Zn-Mg alloy." *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(9): 3083-3091.
- Najjar, D., T. Magnin and T. Warner (1997) "Influence of critical surface defects and localized competition between anodic dissolution and hydrogen effects during stress corrosion cracking of a 7050 aluminium alloy." *Materials Science and Engineering A*, 238: 293-302.
- Nicolas, M. (2002). Evolution de l'état de précipitation dans un alliage Al-Zn-Mg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés. France. Grenoble, INPG.
- Nicolas, M. and A. Deschamps (2004) "Precipitate microstructures and resulting properties of Al-Zn-Mg MIG-weld heat affected zones." *Metallurgical and Materials Transactions*, 35A(5): 1437-1448.
- Nisancioglu, K. and H. Holtan (1978) "Measurement of the critical pitting potential of aluminium." *Corrosion Science*, 18: 835-849.
- Onoro, J., M. A. Montes and C. Ranninger (1987) "Comportamiento frente a la exfoliación - corrosión en aleaciones de aluminio del grupo 7000." *Revista Iberoamericana de Corrosion y protección*, 18(2-6): 187-189.
- Paez, M. A., T. M. Foong, C. T. Ni, G. E. Thompson, K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon and G. C. Wood (1996) "Barrier-type anodic film formation on an Al-3.5wt%Cu alloy." *Corrosion Science*, 38(1): 59-72.
- Park, J. K. (1988) "Influence of retrogression and reaging treatments on the strength and stress corrosion resistance of aluminium alloy 7075 T6." *Material Science and Engineering A*, A103: 223-231.
- Park, J. K. and A. J. Ardell (1983) "Microstructures of the Commercial 7075 Al Alloy in the T651 and T7 Tempers." *Metallurgical Transactions A*, 14A: 1957-1965.
- Park, J. K. and A. J. Ardell (1984) "Effect of Retrogression and Reaging Treatments on the Microstructure of Al-7075-T651." *Metallurgical Transactions A*, 15A: 1531-1543.
- Park, J. K. and A. J. Ardell (1986) "Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075." *Acta Materialia*, 34(12): 2399-2409.
- Park, J. K. and A. J. Ardell (1991) "Microchemical Analysis of Precipitate Free Zones in 7075-Al in the T6, T7 and RRA Tempers." *Acta Metallurgical Materials*, 39(4): 591-598.
- Pashley, D. W., M. H. Jacobs and J. T. Vietz (1967) "The basic processes affecting two-step ageing in an Al-M-Si alloy." *Philosophical Magazine*, 16: 51-76.
- Petroyiannis, P. V., A. T. Kermanidis, P. Papanikos and S. Pantelakis (2004) "Corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 and 6013 aluminium alloys." *Corrosion Science*, 41: 173-183.
- Philibert, J., A. Vignes, Y. Bréchet and P. Combrade (2002). Métallurgie - Du minéral au matériau.
- Polmear, I. (1957-1958) "The ageing characteristics of ternary aluminium-zinc-magnesium alloys." *Journal of the Institute of Metals*, 86: 113-120.
- Polyanskii, V. M. and L. A. Kurtasova (1994) "Delayed fracture and the nature of substructural defects formed in aluminium alloys due to sustained loading." *Materials Science*, 30(5): 549-555.
- Poulose, Morral and M. Evily (1974) "Stress Corrosion Crack Velocity and Grain Boundary Precipitates in an Al-Zn-Mg alloy." *Metallurgical Transactions*, 4: 2413-2421.
- Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.

- Puiggali, M., A. Zienlinski, J. M. Olive, E. Renaud, D. Desjardins and M. Cid (1998) "Effect of microstructure on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy." *Corrosion Science*, 40(4/5): 805-819.
- Qingjiang, M. and G. S. Frankel (2004) "Effects of Cu Content on Corrosion Behavior of 7xxx Series Aluminium Alloys." *Journal of the Electrochemical Society*, 151(5): B271-B283.
- Raetzer-Scheibe, H. J. and C. D. S. Tuck (1994) "The polarisation and repassivation behaviour of the aluminium-zinc-magnesium-copper alloy 7010." *Corrosion Science*, 36: 941-956.
- Ramgopal, T. and G. S. Frankel (2001) "Role of alloying additions on the dissolution kinetics of aluminium binary alloys using "artificial crevice electrodes"." *Corrosion*, 57: 702-711.
- Ramgopal, T., P. I. Gouma and G. S. Frankel (2002) "Role of grain boundary precipitates and solute depleted zone on the intergranular corrosion of aluminium alloy 7150." *Corrosion*, 58(8): 687-697.
- Ramgopal, T., P. Schmutz and G. S. Frankel (2001) "Electrochemical behavior of thin film analogs of Mg(Zn,Cu,Al)₂." *Journal of the Electrochemical Society*, 148(9).
- Reboul, M. C. and J. Bouvaist (1979) "Exfoliation corrosion mechanisms in the 7020 aluminium alloy." *Werkstoffe und Korrosion*, 30: 700-712.
- Reboul, M. C., T. Magnin and T. Warner (1992). Stress corrosion cracking of high strength aluminium alloys. ICAA 3, Trondheim.
- Reboul, M. C., T. Warner, H. Mayet and B. Baroux (1997) "A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys." *Corrosion Review*, 15: 471-496.
- Ringer, S. P. and K. Hono (2000) "Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies." *Materials Characterization*, 44: 101-131.
- Robinson, M. J. (1982) "Mathematical Modelling of Exfoliation Corrosion in High Strength Aluminium Alloys." *Corrosion Science*, 22(8): 775-790.
- Robinson, M. J. (1983) "The Role of wedging stresses in the Exfoliation Corrosion of High Strength Aluminium Alloys." *Corrosion Science*, 23(8): 887-899.
- Robinson, M. J. and N. C. Jackson (1999) "Exfoliation corrosion of high strength Al-Cu-Mg alloys: effect of grain structure." *British Corrosion Journal*, 34(1): 45-49.
- Robinson, M. J. and N. C. Jackson (1999) "The Influence of grain structure and intergranular corrosion rate on exfoliation and stress corrosion cracking of high strength Al-Cu-Mg alloys." *Corrosion Science*, 41: 1013-1028.
- Robson, J. D. (2004) "A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium." *Acta Materialia*, 52: 1409-1421.
- Sanders, T. H. and E. A. Strake (1976) "The relationship of microstructure to monotonic and cyclic straining of two age hardening aluminium alloys." *Metallurgical Transactions A*, 7A: 1407-1418.
- Scamans, G. M., N. J. H. Holroyd and C. D. S. Tuck (1987) "The role of magnesium segregation in the intergranular stress corrosion cracking of aluminium alloys." *Corrosion Science*, 27(4): 329-347.
- Smiyan, O. D. (1986). Diffusion of hydrogen into metal crack walls corrosion cracking of allo Al-Zn-Mg-Cu. *Fiziko-Khemicheskaya Mekhanika Materialov* 5.
- Song, R. G., W. Dietzel, B. J. Zhang, W. J. Liu, M. K. Tseng and A. Atrens (2004) "Stress Corrosion Cracking and hydrogen embrittlement of an Al-Zn-Mg-Cu alloy." *Acta Materialia*, 52: 4727-4743.
- Souier, T. M. (2007). Nouvelle approche expérimentale de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables. France. Grenoble, INPG.
- Staley, J. T., S. C. Byrne, E. L. Colvin and K. P. Kinnear (1996) "Corrosion and Stress-Corrosion of 7xxx-W Products." *Materials Science Forum*, 217-222: 1587-1592.

- Steuwer, A., M. Dumont, M. Peel, M. Preuss and P. J. Withers (2007) "The variation of the unstrained lattice parameter in an AA7010 friction stir weld." *Acta Materialia*, 55: 4111-4120.
- Tahakur, C. and R. Balasubramaniam (1997) "Hydrogen embrittlement of aged and retrogressed-reaged Al-Li-Cu-Mg alloys." *Acta Materialia*, 45(4): 1323-1332.
- Takano, N. (2007) "Hydrogen diffusion and embrittlement in 7075 aluminium alloy." *Materials Science and Engineering A*, In press.
- Talianker, M. and B. Cina (1989) "Retrogression and Reaging and the role of dislocation in the stress corrosion of 7000-type aluminium alloys." *Metallurgical Transactions A*, 20A: 2087-2092.
- Tanaka, M., C. Hénon and T. Warner (2006) "Microstructural evolution of a new aerospace 7XXX alloy during Retrogression and Re-Aging treatment." *Materials Science Forum*, 519-521: 345-350.
- Tanaka, M., R. Dif and T. Warner (2002) "Chemical Composition Profiles across Grain Boundaries in T6, T79 and T76 Tempered AA7449 Alloy." *Materials Science Forum*, 396-402: 1449-1454.
- Tanner, D. A. and J. S. Robinson (2003) "Modelling stress reduction techniques of cold compression and stretching in wrought aluminium alloy products." *Finite elements in analysis and design*, 39: 369-386.
- Thompson, G. E., P. E. Doherty and G. C. Wood (1982) "Observations of flaws on preconditioned aluminium surfaces." *Journal of the Electrochemical Society*, 129(7): 1515-1517.
- Thompson, J. J., E. S. Tankins and V. S. Agarwala (1987) "A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7XXX aluminium alloys." *Material Performance*, 26: 45-52.
- Viana, F., A. M. P. Pinto, H. M. C. Santos and L. A.B. (1999) "Retrogression and re-aging of 7075 aluminium alloy: microstructural characterization." *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93: 54-59.
- Wagner, C. (1961) "Theory of precipitate change by redissolution." *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65: 581-591.
- Warner, T. (2006) "Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications." *Materials Science Forum*, 519-521: 1271-1278.
- Warner, T., R. Dif, P. Lassince and P. Lequeu (1998) "Exfoliation corrosion resistance of near peak-aged AA7449 as a function of quench speed and ageing treatment." *Aluminium Alloys*, 3: 1669-1674.
- Waterloo, G., V. Hansen, J. Gjønnnes and S. R. Skjervold (2000) "Effect of predeformation and preaging at room temperature in Al-Zn-Mg-(Cu,Zr) alloys." *Materials Science and Engineering A*, 303: 226-233.
- Wei, R. P. and G. W. Simmons (1981) "Recent progress in understanding environment assisted fatigue crack growth." *International Journal of Fracture*, 19(2): 235-247.
- Wong, K. P. and R. C. Alkire (1990) "Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum." *Journal of the Electrochemical Society*, 137(10): 3010-3015.
- Yang, S., Y. Xie, S. Dai and M. Yan (2007) "Influence of Zr on the microstructure and mechanical properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy." *Materials Science Forum*, 546-549: 1069-1076.
- Young, G. A. and J. R. Scully (1998) "The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminium." *Acta Materialia*, 46(18): 6337-6349.
- Zener, C. (1949) *Journal of Applied Physics*, 20: 950-953.
- Zhao, X. and G. S. Frankel (2006) "Quantitative study of exfoliation of slices in humidity technique." *Corrosion Science*, 49: 920-938.
- Zhao, X. and G. S. Frankel (2007) "The effect of temper on the first breakdown in AA7075." *Corrosion Science*, 49: 3089-3111.
- Zhao, Z. and G. S. Frankel (2007) "On the first breakdown in AA7075 T6." *Corrosion Science*, In Press.