

INTERACTIONS CORROSION – HYDROGENE – DEFORMATION DANS L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 : INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXPOSITION AU MILIEU AGRESSIF

C. Blanc, C. Larignon, E. Andrieu, G. Odemer, J.-C. Salabura

Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS/INPT/CNRS, ENSIACET, 4 allée Emile Monso
BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4.

Téléphone : 05 34 32 34 07, Télécopie : 05 34 32 34 98

christine.blanc@ensiacet.fr, celine.larignon.external@airbus.com, eric.andrieu@ensiacet.fr,
gregory.odemer@ensiacet.fr, jeanclaude.salabura@ensiacet.fr

J. Alexis, L.Lacroix

Université de Toulouse, LGP, ENIT, 47 Avenue d'Azereix
BP 1629, 65016 Tarbes Cedex

Téléphone : 05 62 44 27 23, Télécopie : 05 62 44 27 08

joel.alexis@enit.fr, loic.lacroix@enit.fr

Mots clés : alliage d'aluminium, corrosion intergranulaire, contraintes locales, hydrogène, durabilité

1. INTRODUCTION

Les alliages d'aluminium, et notamment l'alliage 2024-T351, sont couramment utilisés dans l'industrie aéronautique du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques associées à une faible masse volumique. Cependant, ils sont aussi connus pour être sensibles à différentes formes de corrosion localisée comme la corrosion par piqûres, la corrosion intergranulaire, l'exfoliation ou encore la corrosion sous contrainte (Blanc et Mankowski, 1998 ; Szklarska-Smialowska, 1999 ; Alexopoulos, 2009 ; Zhang et Frankel, 2003 ; Galvele, 2005 ; Guillaumin et Mankowski, 1999 ; Galvele et De Micheli, 1970 ; Augustin *et al.*, 2007 ; Zhang et Frankel, 2002 ; Bayoumi, 1996 ; X. Liu *et al.*, 2006 ; Urushino et Sugimoto, 1978). Durant les 20 dernières années, de nombreuses études ont concerné le comportement en corrosion des alliages d'aluminium en milieu contenant des ions chlorures ; l'influence des particules intermétalliques sur la sensibilité à la corrosion par piqûres de ces alliages et la transition de la corrosion par piqûres à la corrosion intergranulaire ont été particulièrement étudiées (Alodan et Smyrl, 1998 ; Rynders *et al.*, 1994 ; Park *et al.*, 1999 ; Pride *et al.*, 1994 ; Ilevabare *et al.*, 2004 ; Nisancioglu, 1990 ; Buchheit *et al.*, 1997 ; Birbilis *et al.*, 2006 ; Dimitrov *et al.*, 1999 ; Lacroix *et al.*, 2008 ; Lacroix *et al.*, 2008 ; Sasaki *et al.*, 2002 ; Jakab *et al.*, 2005 ; Chen *et al.*, 1996 ; Hughes *et al.*, 2010 ; Boag *et al.*, 2011 ; Hughes *et al.*, 2011 ; Glenn *et al.*, 2011 ; Hashimoto *et al.*, 2010 ; Knight *et al.*, 2010). Il a notamment été montré que, pour l'alliage 2024-T3, en milieu NaCl 0,1 M, la corrosion débute en surface au niveau des particules intermétalliques grossières avec la formation de dômes de produits de corrosion associée à une attaque des joints de grains. L'enrichissement en cuivre observé au niveau des particules intermétalliques grossières induit une augmentation de l'activité électrochimique locale ; une forte dissolution autour des particules intermétalliques est observée souvent suivie d'une extension de la corrosion aux joints de grains adjacents. De manière générale, il est admis que la corrosion intergranulaire est due à la présence de précipités intergranulaires riches en cuivre et à la présence d'une zone appauvrie en cuivre adjacente aux joints de grains (PFZ). La dissolution de la PFZ induite par les couplages galvaniques PFZ/précipités riches en cuivre et PFZ/matrice explique la présence d'un chemin anodique préférentiel le long des joints de grains (Guillaumin et Mankowski, 1999 ; Zhang et Frankel, 2002 ; Galvele et De Micheli, 1970). Plusieurs facteurs du premier ordre impactant la morphologie, l'initiation et la propagation de la corrosion intergranulaire ont été identifiés. La microstructure de l'alliage est l'un de ces paramètres et plus particulièrement la taille des grains et leurs formes. La nature et la concentration du milieu d'exposition est aussi un paramètre majeur. De la même façon, la présence de contraintes influence très fortement la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium ; des contraintes de traction favorisent le développement de la corrosion intergranulaire (Bayoumi, 1996 ; Vukmirovic, 2002 ; Mc Naughtan, 2003). Toutefois, il ne faut pas oublier les conditions d'exposition au milieu agressif. La plupart des études réalisées jusqu'à présent se basent sur des résultats issus d'immersions continues en milieu corrosif. Or, dans un certain nombre de secteurs comme par exemple celui de l'aéronautique, les conditions d'exposition au milieu agressif sont plus proches de celles de cyclages environnementaux et thermiques que d'immersions continues en milieu corrosif. En effet, durant sa vie, un avion se retrouve alternativement au sol, exposé à un milieu agressif et en vol, sachant que pendant la majeure partie du temps de vol, il n'est pas pertinent de considérer la présence d'un électrolyte au contact des pièces (du moins sur la partie externe de l'appareil). En revanche, pendant cette phase de vol, certaines parties de la structure peuvent être exposées à des températures relativement basses, environ -50°C alors que d'autres restent à des températures voisines de 20°C. Ces conditions spécifiques de sollicitation vues par les structures aéronautiques conduisent à une morphologie particulière de la corrosion intergranulaire pouvant s'expliquer par des interactions corrosion - hydrogène - déformation qui ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications (Larignon *et al.*, 2011, Larignon *et al.*, 2013, Larignon *et al.*, 2013). Il faut noter ici que le rôle de l'hydrogène produit par les réactions de corrosion a été très étudié pour les alliages d'aluminium de la série 7xxx (Burleigh, 1991 ; Gruhl, 1978 ; Kim *et al.*, 1988 ; Najjar *et al.*, 1997). Pour ce qui concerne

l'alliage 2024, Haidemenopoulos *et al.* (1998) ont montré que la quantité d'hydrogène mesurée dans le matériau après des essais de corrosion pouvait être reliée à l'étendue de la zone affectée par la corrosion exfoliante. Kamousti *et al.* (2006) ont estimé que le coefficient de diffusion de l'hydrogène était d'environ 10^{-13} m²/s pour un alliage 2024-T351 corrodé pendant 24 heures en milieu EXCO. Beaucoup d'études réalisées sur l'aluminium pur ou sur des alliages de la série 7xxx concernent la diffusion de l'hydrogène, son piégeage et ses effets sur les propriétés mécaniques du matériau concerné (Najjar, 1997 ; Young et Scully, 1998 ; Ishikawa *et al.*, 1986 ; Smith et Scully, 2000 ; Wolverton *et al.*, 2004 ; Schlüter *et al.*, 1993). Dans tous ces travaux, l'hydrogène est introduit lors d'essais d'immersion continue mais surtout par polarisation cathodique. Des conditions d'exposition au milieu corrosif avec des cyclages environnementaux et thermiques ne sont pas considérées. Finalement, il apparaît que très peu de résultats sont disponibles pour ce qui concerne les effets de l'hydrogène généré par les réactions de corrosion des alliages de la série 2xxx. Ce sont donc ces interactions corrosion/hydrogène, en relation avec l'état de contrainte local du matériau, qui vont être décrites ici.

2. MATERIAU, METHODES, TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1 Matériau

Cette étude a été menée sur une tôle laminée d'alliage 2024-T351 de 5 cm d'épaisseur. La composition de l'alliage est donnée dans le tableau I. L'état T351 correspond à un traitement de mise en solution solide suivie d'une trempe, d'un détensionnement par traction et d'un traitement de maturation. La tôle ayant été obtenue par laminage, le matériau présente une forte anisotropie de taille de grains avec, dans le sens de laminage (L), le sens travers-long (TL) et le sens travers-court (TC), des tailles de grains respectives de 700 µm, 300 µm et 100 µm comme le montre la figure 1.

Eléments d'alliage	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti
Poids (%)	Base	4,46	1,44	0,6	0,13	0,06	0,03

Tableau I: Composition chimique (poids %) de l'alliage d'aluminium 2024-T351

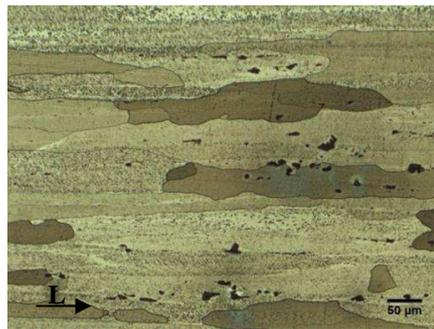


Figure 1: Observation au microscope optique de l'alliage 2024-T351 dans le plan L-TC

2.2 Méthodes, techniques et conditions expérimentales

2.2.1. Essais de corrosion : Afin d'évaluer la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024-T351 dans le cadre de cyclages environnementaux et thermiques, plusieurs types d'essais de corrosion ont été réalisés : des immersions continues, des essais de corrosion dits « avec cyclage » avec un cyclage environnemental seul et d'autres avec un cyclage environnemental et thermique. Tous les essais de corrosion avec cyclage sont constitués de trois cycles de 24 h, chaque cycle étant décomposé en une phase d'immersion en milieu NaCl 1 M de 8 h et une phase d'émersion à l'air de 16 h. La différence entre les deux types d'essais de corrosion avec cyclage réside dans la température d'émersion : elle correspond à la température ambiante dans le cas des essais dits CA et est égale à -20°C pour les essais appelés CF. Des essais d'immersion continue ont aussi été réalisés : l'un d'une durée de 24 h correspondant au temps total d'immersion lors des essais avec cyclage et l'autre de 72 h correspondant au temps total d'un essai de corrosion avec cyclage. Ces deux essais d'immersion continue sont considérés comme des essais de référence.

Pour chacun des essais, des échantillons cubiques (10 mm de côté) et des éprouvettes de traction plates, dont la géométrie a été fixée de façon à développer des défauts de corrosion dans le sens L, ont été prélevés au cœur de la tôle et polis au papier SiC grade 4000 avant exposition au milieu agressif. Les échantillons cubiques, une fois corrodés, ont été découpés en tranches dans le plan L-TC afin de déterminer l'étendue et la morphologie de la corrosion intergranulaire développée pendant l'essai. Des observations réalisées avec un microscope optique (microscope Olympus PMG3) équipé d'un système de numérisation (Aphelion 3.2) et couplé au logiciel d'analyse d'image, Image J, ont permis d'estimer la densité et la longueur cumulée des joints de grains corrodés ainsi que les profondeurs maximale et moyenne des défauts de corrosion intergranulaire. Pour chaque condition d'essais, entre 100 et 200 défauts de corrosion ont été caractérisés. Ces résultats ont été complétés grâce à des observations en microscopie électronique à balayage (modèle JEOL FEG-SEM-7000F), avec une

tension d'accélération du faisceau d'électrons comprise entre 10 kV et 15 kV en fonction des défauts observés, couplées à des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie X (EDX pour « Energy Dispersive X-ray spectrometry ») réalisées grâce à un spectromètre SDD Bruker. Les essais de traction réalisés sur les éprouvettes plates, après exposition au milieu corrosif, ont permis de déterminer les propriétés mécaniques résiduelles de l'alliage 2024 en fonction des conditions d'exposition au milieu agressif. Ces essais ont été réalisés à la température ambiante, à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} , sur une machine de traction INSTRON équipée d'une cellule de charge de 5 kN et d'un extensomètre,

2.2.2. Dosage de l'hydrogène : Les quantités d'hydrogène présent dans le matériau ont été mesurées grâce à une méthode de dosage par fusion sur un analyseur EMGA-621W de marque Horiba. Cette méthode de dosage ne permet d'obtenir qu'une valeur moyenne de la quantité d'hydrogène contenue dans un échantillon.

2.2.3. Localisation de l'hydrogène : De façon à essayer de localiser plus précisément l'hydrogène présent dans les matériaux, des méthodes d'analyse locales ont été mises en œuvre. Des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été conduites à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA) avec un instrument CAMECA IMS 4F utilisant un faisceau d'ions primaires de type Cs^+ . De plus, des analyses en microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin (KFM) ont été réalisées sur un appareil de type Nanoscope IIIa Multimode fourni par Digital Instruments et équipé d'un module électronique Quadrex. Le mode KFM permet de mesurer très localement la différence de potentiel entre un échantillon et une pointe avec une résolution latérale minimale de 100 nm. Les pointes utilisées sont en silice revêtue de Pt/Ir avec une fréquence de résonance de 75 kHz. Elles ont un rayon de courbure d'environ 25 nm. Les mesures de potentiel KFM ont été réalisées en utilisant la technique dite de "lift" décrite dans des travaux précédents (Lacroix *et al.*, 2008). La hauteur de lift a été fixée dans cette étude à 100 nm. Toutes les mesures KFM ont été réalisées à l'air, à température ambiante avec une humidité relative d'environ 40%. Pour les analyses SIMS et les mesures KFM, des échantillons parallélépipédiques de dimensions $2 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ (TL x TC x L) ont été préparés. De façon à caractériser les défauts de corrosion dans le sens de laminage, les échantillons ont été corrodés sur la face TC/TL et analysés dans la direction perpendiculaire c'est-à-dire la face TC/L. De façon à réaliser les analyses après les essais de corrosion sans préparation de surface complémentaire, la face TC/TL des échantillons (face corrodée) est polie mécaniquement avant les essais de corrosion jusqu'au grade 3 μm tandis que la face TC/L (face analysée) est polie jusqu'au grade $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ toujours avant les essais de corrosion. Après le polissage, seule la face TC/TL des échantillons est exposée au milieu corrosif alors que les autres sont protégées par un revêtement protecteur approprié. Après les essais de corrosion, les échantillons sont rincés et séchés puis le revêtement protecteur déposé sur la face TC/L est retiré. Les échantillons sont stockés dans l'azote liquide jusqu'au moment de l'analyse pour éviter une éventuelle désorption de l'hydrogène. Par ailleurs, la durée des analyses est suffisamment courte pour supposer qu'il n'y ait pas de désorption de l'hydrogène pendant cette étape.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Influence des conditions d'exposition au milieu agressif sur l'étendue et la morphologie de la corrosion intergranulaire

Les résultats obtenus par observation en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage des échantillons après les essais de corrosion montrent des différences significatives pour ce qui concerne l'étendue et la morphologie de la corrosion intergranulaire selon les conditions d'exposition au milieu corrosif. Ainsi, les défauts de corrosion intergranulaire observés sur les échantillons ayant subi des tests de corrosion avec cyclage sont plus ramifiés que ceux observés après immersion continue comme le montre la figure 2. De plus, dans le cas des essais de corrosion avec cyclage, on observe une extension de la corrosion aux sous-joints de grains qui n'était pas visible après des essais d'immersion continue.

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

Tableau II : Analyse statistique de la morphologie des défauts de corrosion intergranulaire développés lors d'essais de corrosion.

Les données statistiques concernant la longueur et la densité des défauts de corrosion sont répertoriées dans le tableau II. Les résultats montrent que les essais de corrosion avec cyclage induisent une multiplication des sites de corrosion qui se traduit par une nette augmentation de la densité de joints de grains corrodés par rapport à ce qui est observé sur des échantillons ayant subi une immersion continue de 24 h ou de 72 h. Cet effet est très marqué dans le cas des essais CF. De plus, les longueurs maximale, moyenne et cumulée des défauts de corrosion dépendent également des conditions d'exposition au milieu corrosif. Pour les essais CA, l'augmentation de ces trois paramètres par rapport à ce qui est observé après immersion continue traduit une augmentation de la propagation des défauts de corrosion corrélée à l'augmentation des sites d'initiation. En revanche, pour les essais CF, les longueurs moyenne et maximale des défauts de corrosion sont plus faibles que celles mesurées pour des immersions continues tandis que l'inverse est observé pour la longueur cumulée des joints de grains corrodés. Ces résultats traduisent une faible propagation des défauts de corrosion dans ce cas associée à une plus grande densité de défauts et notamment à une extension de la corrosion aux sous-joints de grains. On notera d'ailleurs que, pour les essais CF, sur l'ensemble des défauts de corrosion observés, 30% d'entre eux ont une longueur inférieure à 10 microns.

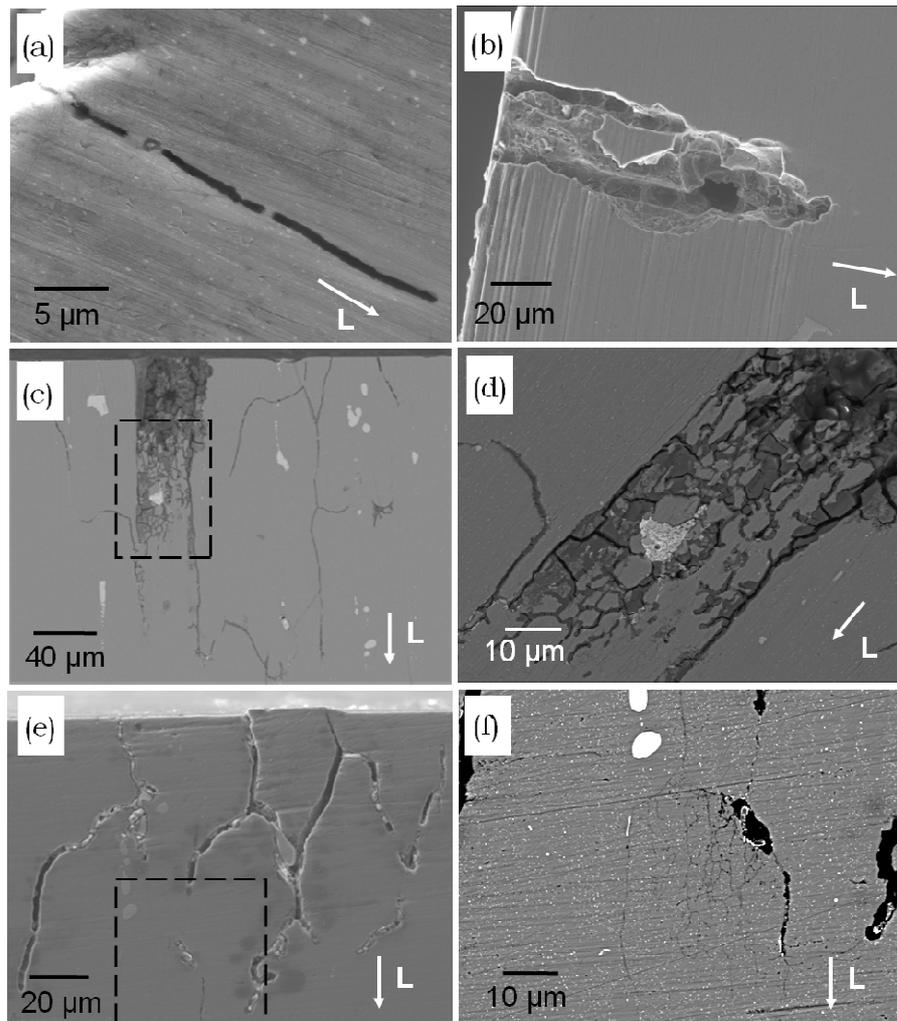


Figure 2 : Micrographies en MEB-FEG des échantillons corrodés. Morphologies représentatives de défauts de corrosion intergranulaire développés durant (a) une immersion continue de 24 h, (b) une immersion continue de 72 h, (c, d) un essai CA, (e, f) un essai CF.

Ces résultats mettent en évidence des différences significatives pour ce qui concerne la morphologie et l'étendue de la corrosion intergranulaire selon les conditions d'exposition au milieu corrosif et suggèrent des mécanismes de propagation de la corrosion différents. Des essais de corrosion avec cyclage semblent plus endommageants que des essais d'immersion continue en ce sens qu'ils favorisent l'initiation de la corrosion intergranulaire et son extension aux sous-joints de grains du matériau ; de plus, les essais CA tendent à favoriser également la propagation de la corrosion ce qui n'est, en revanche, pas le cas des essais CF. Les propriétés mécaniques résiduelles mesurées grâce aux essais de traction réalisés sur les éprouvettes de traction plates pré-corrodées sont en accord avec ces observations. En effet, on observe tout d'abord que les propriétés mécaniques résiduelles des éprouvettes corrodées lors des essais CA et CF sont plus faibles que celles mesurées sur des éprouvettes immergées de façon continue comme le montre la figure 3, le principal paramètre affecté étant l'allongement à rupture qui est divisé par deux entre les conditions d'immersion continue et les essais de corrosion avec cyclage. Ce résultat confirme la sévérité d'un essai de corrosion avec cyclage par rapport à un essai d'immersion continue. Par ailleurs, on peut

noter que, malgré le fait que des valeurs très différentes des paramètres caractéristiques des défauts de corrosion aient été mesurées pour les deux essais de cyclage (par exemple pour ce qui concerne les longueurs moyenne et maximale des défauts de corrosion), les propriétés mécaniques résiduelles des éprouvettes pré-corrodées selon les conditions CA et CF sont relativement similaires. La dégradation des propriétés mécaniques observée pour les essais CA est en accord avec les fortes valeurs de longueurs moyenne et maximale des défauts de corrosion ; en revanche, les faibles propriétés mécaniques mesurées pour les éprouvettes ayant subi un essai CF semblent contradictoires par rapport à la faible propagation des défauts de corrosion observée pour ces essais. Ces résultats confirment donc l'hypothèse avancée précédemment, à savoir que les mécanismes qui régissent l'initiation et la propagation de la corrosion intergranulaire dans l'alliage 2024-T351 lors d'essais de corrosion avec cyclage sont différents de ceux qui doivent être considérés lors d'immersion continue ; de plus, les mécanismes impliqués semblent aussi différer selon que la phase d'émersion à l'air, lors des essais de cyclage, se fasse à température ambiante ou sous des températures négatives. Ainsi, pour les essais CF, l'abatement des propriétés mécaniques observé pourrait être imputé à un endommagement volumique qui s'étendrait en aval du fond de défaut de corrosion intergranulaire. Or, l'on sait que, pour des défauts de corrosion intergranulaires assez longs, la principale réaction cathodique se produisant en fond de défauts correspond à la réaction de réduction des protons formés par la réaction d'hydrolyse des cations métalliques issus de la réaction de dissolution anodique. Cette réaction cathodique génère donc de l'hydrogène en fond de défauts de corrosion. Si cet hydrogène était en mesure de pénétrer suffisamment dans le matériau, en aval du défaut de corrosion, il pourrait donc générer un endommagement volumique supplémentaire du matériau pouvant expliquer de faibles propriétés mécaniques de celui-ci, comme c'est le cas après des essais CF. Des dosages d'hydrogène ont donc été réalisés pour des échantillons exposés au milieu corrosif dans différentes conditions. Les résultats ont montré que les teneurs moyennes en hydrogène sont de 4, 11, 23, 25 et 70 ppm massique pour un échantillon non corrodé, un échantillon ayant subi une immersion continue de 24h, de 72h, un essai CA et un essai CF respectivement. Ces résultats mettent clairement en évidence un enrichissement en hydrogène de l'alliage 2024 suite à un essai CF. Il pourrait être avancé que les produits de corrosion, sous forme d'hydroxydes, dans les défauts sont à l'origine de cette augmentation significative de la teneur en hydrogène d'un échantillon corrodé par rapport à un échantillon non corrodé. Cependant, l'étude morphologique de la corrosion dans le cas d'essais CF révèle non seulement une étendue plus faible mais surtout une longueur cumulée de joints de grains corrodés bien inférieure à celle reportée pour les essais CA. Ainsi, si seuls les produits de corrosion étaient responsables de la teneur en hydrogène mesurée, alors les échantillons CA devraient présenter une teneur en hydrogène supérieure à celle correspondant aux autres conditions d'exposition ; or, ce n'est pas le cas. Il est alors possible de conclure, en supposant néanmoins que la couche externe de corrosion n'est pas affectée par le cyclage thermique, qu'une partie de l'hydrogène produit lors des processus de corrosion a pénétré dans le matériau et a conduit à un enrichissement local. Il n'est pas aisé de préciser, à ce stade, les types de pièges fixes ou mobiles qui participent à cet enrichissement. Il est tout de même possible de supposer, sans trop de risque, que l'hydrogène est majoritairement produit pendant la phase d'immersion à température ambiante sur un matériau qui vient de subir un cyclage à basse température. Ce cyclage peut générer des écaillages locaux de la couche d'oxyde et, par là même, faciliter ensuite les conditions d'absorption. Il peut également être proposé un mécanisme impliquant la plasticité induite par le cyclage thermique dès l'instant où une transformation de phase générant une expansion de volume se développe en fond de défauts de corrosion intergranulaire. Il est également envisageable d'imaginer une sorte de rochet thermique induisant à chaque cycle thermique un incrément de plasticité, localisée ou pas, fonction du ratio entre la zone affectée par la corrosion et le matériau sain et suivant la distribution et la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire. Dans ces scénarii, un enrichissement en hydrogène est parfaitement envisageable impliquant les pièges microstructuraux déjà présents ainsi que le piégeage et le transport par les dislocations. Une observation détaillée du faciès de rupture obtenu sur une éprouvette de traction pré-corrodée selon les conditions CF et d'un défaut de corrosion développé après un essai CF a mis en évidence un faciès très particulier avec différentes populations de cupules caractérisées par leur taille, et notamment des microcupules qui pourraient être associées à des interactions hydrogène / précipités durcissants (Figure 4). Ces faciès sont similaires à ceux obtenus pour des éprouvettes d'alliage 2024 chargées en hydrogène par polarisation cathodique en bain de sels fondus.

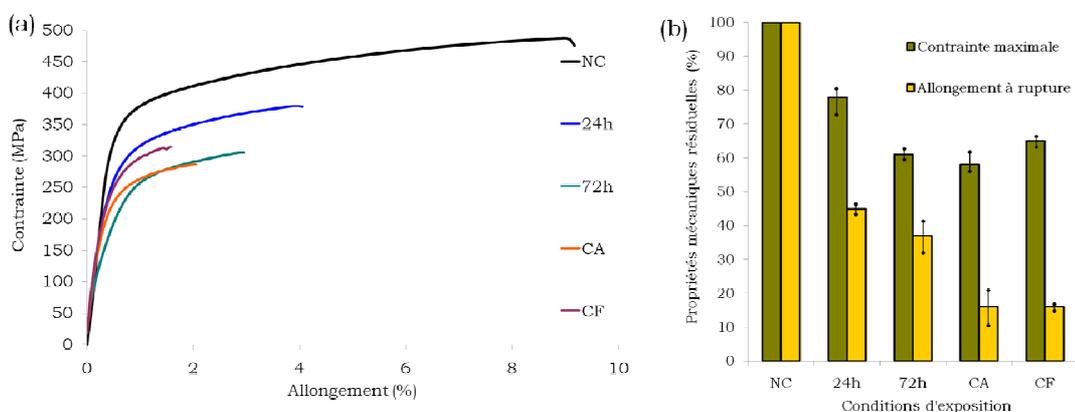


Figure 3 : (a) Courbes représentatives de traction pour chaque condition testée (b) Propriétés mécaniques résiduelles après les différents tests de corrosion. NC correspond à des échantillons de référence non corrodés.

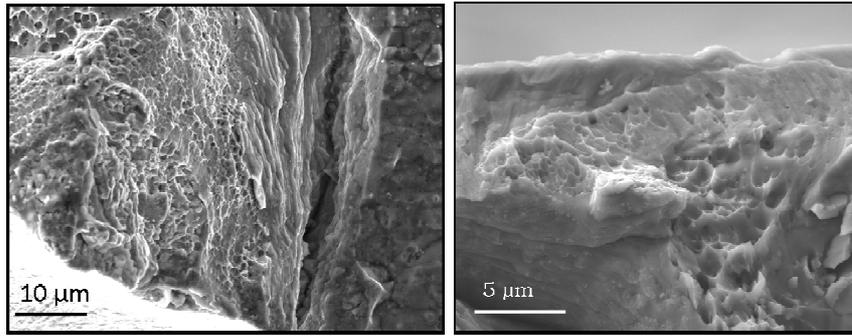


Figure 4 : (à gauche) Surface de rupture observée sur une éprouvette de traction pré-corrodée dans les conditions CF (à droite) observation d'un défaut de corrosion sur un échantillon ayant subi un essai CF

3.2 Etude de l'état de contrainte en fond de défaut de corrosion

De façon à apporter des résultats complémentaires, un dispositif expérimental a été spécifiquement développé lors de cette étude afin de déterminer si la solidification de l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion lors de l'exposition à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ au cours des essais CF pouvait conduire à l'apparition de contraintes mécaniques sur les parois et en fond de défaut de corrosion intergranulaire. Dans la procédure expérimentale suivie, une plaque très mince d'alliage 2024-T351 est préalablement corrodée, selon les conditions CF, sur une seule face, l'autre face étant revêtue par un vernis de sorte que les défauts de corrosion ne puissent se développer que sur la surface non protégée. Une fois le test de corrosion terminé, l'échantillon corrodé est légèrement séché et placé dans la cuve du dispositif développé qui est refroidie à l'azote liquide de façon à solidifier l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion intergranulaire. Un thermocouple, inclus au dispositif, est alors relié à l'échantillon afin de mesurer, en temps réel, la température de l'échantillon. Dans l'hypothèse où les contraintes mécaniques développées à l'intérieur des défauts de corrosion intergranulaire sont suffisantes, l'échantillon se trouve en flexion du fait qu'un seul de ses côtés est corrodé. La déflexion de l'échantillon induite par la solidification de l'électrolyte est alors mesurée à l'aide d'un laser. Celle-ci étant supposée faible, une tige en alumine est fixée à l'échantillon de façon à amplifier la déflexion mesurée par un effet de levier. De plus, le spot du laser est focalisé sur une cible en alumine parfaitement polie et fixée à l'extrémité de la tige en alumine afin de s'affranchir de la rugosité de surface. Si des contraintes mécaniques sont présentes et suffisantes, alors, au début de l'essai, l'échantillon est fléchi. La position zéro est définie par la position de la cible lorsque l'échantillon est fléchi (si c'est le cas) à basse température. Puis, la position de l'échantillon par rapport au laser et la température de l'échantillon sont enregistrées à l'aide d'une centrale d'acquisition, pendant toute la durée du réchauffement de l'échantillon, et cela de manière synchronisée. Lorsque la température de fusion de l'électrolyte piégé est atteinte, les contraintes macroscopiques induites par sa solidification s'annulent de fait ; la déflexion de l'échantillon n'est donc plus entretenue se qui se traduit par un changement rapide de la position de la cible par rapport au laser. Si la solidification de l'électrolyte n'induit aucune contrainte, alors la position de la cible reste stable tout au long du réchauffement de l'échantillon.

La comparaison des résultats obtenus avec ce dispositif (Figure 5), pour un échantillon non corrodé et un échantillon corrodé lors d'un essai CF, confirme que les contraintes induites par la solidification de l'électrolyte sont des contraintes de traction et que celles-ci sont suffisamment importantes pour pouvoir être mises en évidence expérimentalement. Ces contraintes pourraient alors expliquer le fort enrichissement en hydrogène observé pour les échantillons soumis à un essai CF.

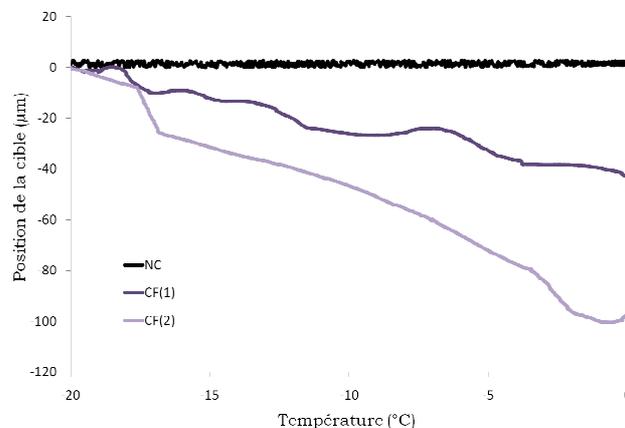


Figure 5 : Evolution de la déflexion en fonction de la température pour des éprouvettes corrodées par essais CF et des éprouvettes non corrodées

3.3 Détection et localisation de l'hydrogène dans les échantillons d'alliage 2024 corrodés après essais CF

Compte-tenu des résultats obtenus sur l'état de contrainte régnant en fond de défauts de corrosion, des analyses complémentaires ont été réalisées de façon à confirmer la présence d'hydrogène dans le matériau après un essai de corrosion avec cyclage de type CF et, si possible, le localiser. La première difficulté a consisté à identifier des techniques d'analyses suffisamment sensibles pour détecter de faibles teneurs en hydrogène et avec une bonne résolution latérale pour pouvoir localiser cet élément en relation avec les éléments microstructuraux caractéristiques. Des essais préliminaires ont donc été conduits sur des échantillons d'alliage 2024-T351 chargés en hydrogène par polarisation cathodique en bains de sels fondus. Ces essais ont permis de montrer que la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) et les mesures de potentiel Kelvin (KFM) constituaient des outils puissants pour détecter et localiser l'hydrogène dans les alliages d'aluminium.

Ces deux techniques ont donc ensuite été utilisées pour analyser des échantillons d'alliage 2024 préalablement soumis à un essai de corrosion avec cyclage CF. Pour ce qui concerne le SIMS, des cartographies en hydrogène ont été tracées autour de défauts de corrosion intergranulaire. Compte-tenu du fait que la présence de produits de corrosion sous forme d'hydroxydes pouvait perturber la détection de zones enrichies en hydrogène atomique, les cartographies du signal d'hydrogène ont toujours été réalisées en parallèle de celles de l'oxygène. Pour tous les défauts de corrosion intergranulaire, un fort signal en hydrogène a été détecté au niveau de ces joints de grains corrodés. Cependant, pour la plupart, ce signal était associé à un fort signal en oxygène de telle sorte qu'il n'était pas possible d'identifier le « type » d'hydrogène localisé, c'est-à-dire l'hydrogène présent sous forme de liaisons O-H et l'hydrogène atomique. Toutefois, des analyses réalisées sur certaines zones, et notamment sur celles présentant à la fois une corrosion des joints de grains et des sous-joints de grains, ont démontré que cette superposition des signaux n'était pas observable systématiquement, comme le montre la Figure 6. En effet, sur cette figure, apparaît un joint de grain corrodé, rempli de produits de corrosion comme en atteste le signal fort de l'oxygène associé à celui de l'hydrogène. Dans les sous-joints de grains, le signal de l'hydrogène est intense alors que celui de l'oxygène est beaucoup plus faible ; le signal de l'hydrogène est alors attribué à de l'hydrogène atomique. Ces observations par SIMS confirment ainsi l'enrichissement en hydrogène du matériau autour des défauts de corrosion. Cet hydrogène semble donc se trouver sous deux formes différentes : soit sous forme de produits de corrosion (hydroxydes) soit sous forme atomique en solution solide et particulièrement dans les sous joints de grains. Ceux-ci, tout comme les joints de grains traditionnels, pourraient jouer le rôle de courts-circuits de diffusion et provoquer ensuite la sensibilisation des sous-joints à la corrosion. La présence d'hydrogène dans ces zones pourrait ainsi contribuer à expliquer la morphologie des défauts développés lors des essais de cyclage au froid.

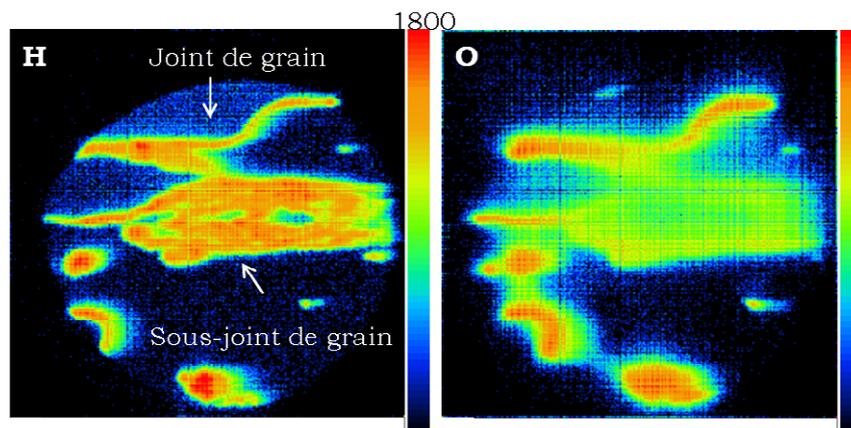


Figure 6 : Cartographies SIMS des signaux de l'hydrogène et de l'oxygène d'un défaut de corrosion attaquant les sous joints de grains développés lors d'essais CF.

Les analyses KFM réalisées autour de défauts de corrosion intergranulaire développés lors d'essais de corrosion avec cyclage sur un alliage 2024 ont permis de confirmer ces résultats. Effectivement, la comparaison d'images obtenues par MEB, en mode topographie en AFM et en mode KFM sur une même zone a montré que le potentiel KFM des joints de grains corrodés était très négatif par rapport à celui de la matrice ce qui, compte-tenu des résultats des essais préliminaires réalisés sur des échantillons chargés cathodiquement en hydrogène, a pu être associé à la présence d'hydrogène. De plus, la zone correspondant aux sous-joints de grains présentait aussi un potentiel très négatif ce qui la mettait en évidence sur la cartographie de potentiel en mode KFM alors que cette zone n'était pas corrodée. Ces résultats ont donc confirmé la présence d'hydrogène atomique aux joints de grains de l'alliage 2024 corrodé dans les conditions CF et la diffusion de cet élément au cœur du matériau via les joints de grains et les sous-joints de grains.

3.4 Proposition de mécanismes de corrosion : interactions corrosion / hydrogène / déformation

Les résultats précédents ont montré qu'il semblait pertinent de considérer des mécanismes de propagation des défauts de corrosion intergranulaire différents selon les conditions d'exposition au milieu corrosif. Dans tous les cas, pour tous les essais, dans les premiers stades, et en particulier pendant les premières phases d'immersion, il faut considérer que la réaction de dissolution anodique localisée aux joints de grains est associée à deux réactions cathodiques, à savoir la réaction de réduction de l'oxygène et celle des protons. Les protons sont issus de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques dans les défauts de corrosion intergranulaire. On observe donc une acidification locale en fond de défauts de corrosion ainsi qu'un enrichissement en chlorures, nécessaire au maintien de l'électroneutralité. Pour les défauts courts, la réaction de réduction prépondérante est celle de l'oxygène. En revanche, pour les défauts longs, le fond du défaut va être rapidement isolé du reste de la solution du fait de la formation des produits de corrosion et un appauvrissement en oxygène se produit alors en fond de défauts : la réaction cathodique prépondérante devient la réaction de réduction des protons. Pour ce qui concerne les essais CA, comparés aux essais d'immersion continue, l'augmentation de la propagation de la corrosion intergranulaire associée à son extension aux sous-joints de grains du matériau s'explique essentiellement par les processus associés aux phases d'émersion. Effectivement, la phase d'émersion à l'air se traduit par une évaporation rapide de l'électrolyte à la surface de l'échantillon et plus progressive pour ce qui concerne l'électrolyte piégé dans les défauts de corrosion. Il semble pertinent de penser que, pendant toute la durée de la phase d'émersion (16 h), de l'électrolyte reste présent en fond de défaut. Ce milieu va s'enrichir en ions chlorures et va donc devenir très agressif ce qui conduit à une forte propagation des défauts de corrosion et à une attaque des sous-joints de grains. Pour ce qui concerne les essais CF, ce scénario ne convient pas puisqu'aucune réaction électrochimique ne peut avoir lieu pendant la phase d'émersion du fait de la température. Le mécanisme suivant peut être proposé :

- Première phase d'immersion : Les processus de dissolution sont actifs et, comme cela a été expliqué précédemment, dans les défauts les plus longs, un effet de confinement de l'électrolyte apparaît et induit une forte concentration en protons H^+ susceptibles de se réduire. Ainsi, le milieu en fond de défauts est très riche en hydrogène. Le matériau peut alors être schématisé, au niveau macroscopique sous la forme d'un composite composé, à cœur du matériau sain noté S et en surface d'une zone endommagée par les défauts de corrosion, notée E (Figure 7a).
- Pendant la période d'émersion : A la fin de la période d'immersion, le matériau est placé dans une enceinte à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et les processus électrochimiques, qui sont des processus thermiquement activés, sont rapidement ralentis et / ou stoppés. Tant que la température de l'électrolyte présent dans les défauts est supérieure à sa température de fusion, notée T_f (et considérée ici comme égale à la température de solidification), aucune contrainte n'est présente, ni dans la zone de cœur, ni dans la zone endommagée. Cependant, dès lors que la température devient inférieure à T_f , l'électrolyte piégé gèle et plusieurs phénomènes se produisent. Tout d'abord, du fait notamment de la fragilité de la couche d'oxyde, la baisse de température et l'expansion volumique résultante de l'électrolyte provoquent des ruptures dans le film d'oxyde. En surface de l'échantillon, ces ruptures sont des zones préférentielles d'amorçage de nouveaux défauts qui pourront se développer lors de l'étape d'immersion suivante, expliquant la forte densité de défauts développés lors des essais CF. A l'intérieur des défauts de corrosion eux-mêmes, la rupture du film d'oxyde sur les parois des défauts peut aussi générer des sites d'amorçage pour d'autres chemins de propagation ce qui est en accord avec le fait que des défauts plus ramifiés ont été observés, mais aussi et surtout, ces zones où le film d'oxyde est rompu sont autant de zones d'absorption possible de l'hydrogène présent dans le milieu et produit lors des étapes d'immersion. Le passage au froid permet donc d'augmenter la surface d'échange entre le milieu riche en hydrogène et le matériau. Ensuite, à l'échelle macroscopique, la solidification de l'électrolyte confère à la zone endommagée un coefficient de dilatation apparent négatif du fait de son expansion volumique. En revanche, la zone de cœur, non affectée par la corrosion, tend à se contracter. Ces incompatibilités de déformation induisent l'apparition de contraintes de compression dans la zone endommagée (E) et de contraintes de traction dans la zone de cœur (S) (Figure 7(c)). L'amplitude de ces contraintes est alors directement liée à la proportion de zone E par rapport à la zone S et, pour des matériaux minces et / ou des zones corrodées très profondes, ces contraintes pourraient induire une plastification du cœur de l'éprouvette. Ceci étant dit, à l'échelle locale, au niveau d'un défaut de corrosion (Figure 7(b)), du fait d'un effet d'entaille, les contraintes en fond de défaut sont exacerbées. En amont du défaut, les contraintes développées, $\sigma(ZP)$ dépassent la limite d'élasticité du matériau qui se plastifie (Figure 7(c)). Cette plastification se traduit d'une part, par le mouvement des dislocations présentes dans le matériau et d'autre part, par la création de nouvelles dislocations. Les dislocations mobiles constituent alors un vecteur pour le transport de l'hydrogène et les nouvelles dislocations créées augmentent la densité de pièges à hydrogène possibles. Ainsi, le passage à basse température favorise la pénétration de l'hydrogène présent et crée de nouveaux sites de piégeage pour l'hydrogène qui sera produit lors de l'étape d'immersion suivante. Enfin, il n'est pas raisonnable d'exclure la possibilité de la propagation mécanique du défaut provoquée par ces contraintes locales, cette propagation pouvant être plus ou moins importante en fonction du niveau de contrainte atteint et de la cohésion des joints de grains qui pourraient avoir été affectée par des processus de dissolution sélective lors de l'immersion ou par la présence d'hydrogène. Cette propagation du défaut de corrosion, assistée par les contraintes, induirait alors un déplacement plus en profondeur de la source de production d'hydrogène lors de l'immersion suivante et supporterait alors l'hypothèse d'un phénomène de dégradation en volume comme proposé par Pantelakis *et al.* (2000).
- Pendant la seconde phase d'immersion : A la fin de la période d'émersion à basse température, le matériau est immergé de nouveau dans la solution contenant des ions chlorures et un nouveau cycle commence. Cette remontée en température fait disparaître les contraintes apparues lors de la solidification de l'électrolyte piégé et referme le défaut. Cependant, comme la

zone en fond de défaut a été plastifiée en traction lors de l'émersion, $\epsilon_p(ZP)$, la fermeture du défaut va donc mettre cette zone en compression lors de l'immersion et, durant cette phase la propagation dans la zone contrainte va être très limitée. Dans l'hypothèse où ces contraintes limiteraient de façon effective la propagation du défaut de corrosion dans cette zone, elles ne la stoppent pas pour autant mais pourraient favoriser la propagation du défaut selon d'autres chemins de propagation comme des joints et sous-joints de grains non affectés par la création de cette zone plastique et / ou sensibilisés par les ruptures du film d'oxyde sur les parois des défauts. Ceci constituerait une autre explication plausible de la ramification accrue des défauts développés lors d'essai CF, de l'attaque des sous joints de grains et des données statistiques.

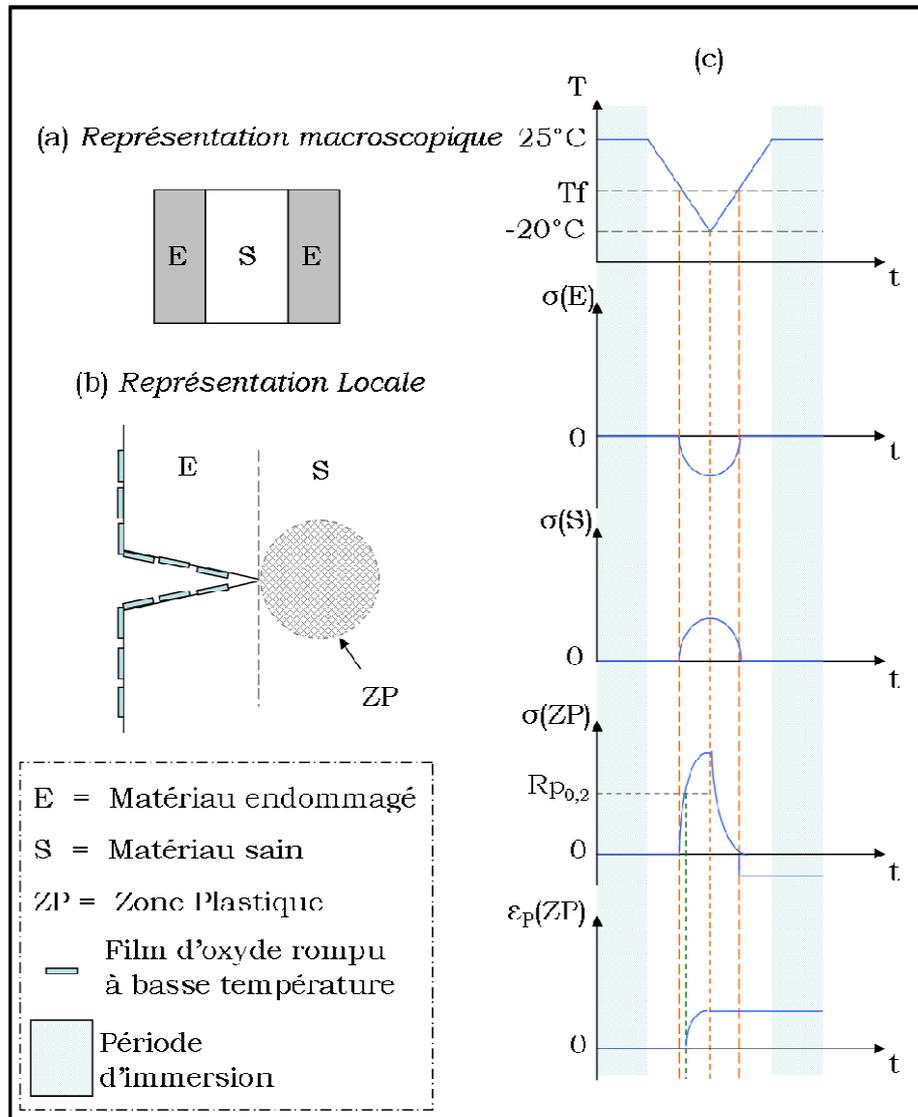


Figure 7 : Mécanismes d'endommagement lors des essais CF. (a) représentation macroscopique du matériau endommagé, (b) Représentation locale au niveau d'un défaut de corrosion intergranulaire, (c) schématisation des contraintes et déformations locales et globales au cours d'un cycle CF.

4. CONCLUSIONS

Cette étude met clairement en évidence les interactions corrosion / hydrogène / déformation qui peuvent se produire localement dans les matériaux et expliquer ensuite les comportements observés à l'échelle macroscopique. Les résultats obtenus démontrent également que les essais d'immersion continue réalisés classiquement pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux ne conduisent pas à des endommagements en corrosion identiques à ceux observés lors d'essais de corrosion avec cyclage, qui semblent néanmoins plus représentatifs des conditions réelles d'exposition des pièces de structure des avions par exemple.

REMERCIEMENTS

Les résultats présentés ici ont été obtenus lors de la thèse de Céline Larignon, réalisée dans le cadre du projet “Diagnostat” qui a été financé par la Région Midi-Pyrénées et par le Fonds Unique Interministériel. Les auteurs remercient S. Rolet (EADS) et S. Van Der Veen (Airbus).

REFERENCES

- Alexopoulos N.D., *Mat. Sci. and Eng. A.*, **520** (2009) 48
Alodan M.A. and Smyrl W.H., *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1571
Augustin C., Andrieu E., Blanc C., Mankowski G. and Delfosse J., *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) C637
Bayoumi M.R., *Eng. Fract. Mech.*, **54** (1996) 879
Birbilis N., Cavanaugh M.K. and Buchheit R.G., *Corros. Sci.* **48** (2006) 4202
Blanc C and G. Mankowski, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 411
Boag A., Hughes A.E., Glenn A.M., Muster T.H., McCulloch D., *Corr. Sci.*, **53** (2011) 17
Buchheit R.G., Grant R.P., Hlava P.F., McKenzie B. and Zender G.L., *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2621
Burleigh T.D., *Corrosion J.* **47** (1991) 89-98.
Chen G.S., Gao M. and Wei R.P., *Corrosion* **52** (1996) 8
Dimitrov N., Mann J.A. and Sieradzki K., *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 98
Galvele J.R., *Corros. Sci.*, **47** (2005) 3053
Galvele J.R. and De Micheli S.M., *Corros. Sci.*, **10** (1970) 795
Glenn A.M., Muster T.H., Luo C., Zhou X., Thompson G.E., Boag A., Hughes A.E., *Corr. Sci.*, **53** (2011) 40
Gruhl W., *Aluminum* **54** (1978) 323-325.
Guillaumin V. and Mankowski G., *Corros. Sci.*, **41** (1999) 421
Haidemenopoulos G.N., Hassiotis N., Papapolymerou G., Bontozoglou V., *Corrosion* **54** (1998) 73-78.
Hashimoto T., Zhou X., Luo C., Kawano K., Thompson G.E., Hughes A.E., Skeldon P., Withers P.J., Marrow T.J., Sherry A.H., *Scripta Materialia*, **63**, (2010) 835
Hughes A.E., Boag A., Glenn A.M., McCulloch D., Muster T.H., Ryan C., Luo C., Zhou X., Thompson G.E., *Corr. Sci.*, **53** (2011) 27
Hughes A., Muster T.H., Boag A., Glenn A.M., Luo C., Zhou X., Thompson G.E., McCulloch D., *Corr. Sci.*, **52** (2010) 665
Ilevabare G.O., Schneider O., Kelly R.G. and Scully J.R., *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B453
Ishikawa T., McLellan R.G., *Acta Metall. Mater.* **34** (1986) 1091-1095.
Jakab M.A., Little D.A. and Scully J.R., *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B311
Kamousti H., Haidemenopoulos G.N., Bontozoglou V., Pantelakis S., *Corros. Sci.* **48** (2006) 1209-1224.
Kim H.P., Pyun S.I., Song R.H., *Brit. Corros. J.* **23** (1988) 254-258.
Knight S.P., Salagaras M., Wythe A.M., De Carlo F., Davenport A.J., Trueman A.R., *Corr. Sci.*, **52** (2010) 3855
Lacroix L., Ressier L., Blanc C. and Mankowski G., *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) C131
Lacroix L., Ressier L., Blanc C. and Mankowski G., *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) C8
Larignon C., Alexis J., Andrieu E., Blanc C., Odemer G., Salabura J.-C., *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) C284
Larignon C., Alexis J., Andrieu E., Lacroix L., Odemer G. and Blanc C., *Corros. Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.005>
Larignon C., Alexis J., Andrieu E., Lacroix L., Odemer G. and Blanc C., *Scripta Materialia*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.11.026>
Liu X., Frankel G.S., Zoofan B., Rokhlin S.I., *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) B42
MCNaughtan D., Van Rooijen H.W., Van Westing E.P.M. and De Wit J.H.W., *Corr. Sci.*, **45** (2003) 2377
Najjar D., Magnin T., Warner T.J., *Mater. Sci. Eng. A* **238** (1997) 293-302.
Nisancioglu K., *J. Electrochem Soc.* **137** (1990) 69
Pantelakis S.G., Daglaras P.G., Apostolopoulos C.A., *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **33** (2000) 117
Park J.O., Paik C.-H., Huang Y.H. and Alkire R.C., *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 517
Pride S.T., Scully J.R. and Hudson J.L., *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 3028
Rynders R.M., Paik C.-H., Ke R. and Alkire R.C., *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 1439
Sasaki K., Levy P.W. and Isaacs H.S., *Electrochem. Sol. State Lett.* **5** (2002) B25
Schlüter H.J., Züchner H., Braun R., Buhl H., *Z. Phys. Chem.* **181** (1993) 103-109.
Smith S.W., Scully J. R., *Metall. Mater. Trans. A* **31** (2000) 179-193.
Szklarska-Smialowska Z, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1743
Urushino K. And Sugimoto K., *Corros. Sci.*, **19** (1978) 225
Vukmirovik M.B., Dimitrov N. and Sieradzki K., *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) B428
Wolverton C., Ozolins V., *M. Asta, Phys. Rev. B* **69** 144109 (2004) 1-16
Young G.A., Scully J.R., *Acta Mater.* **46** (1998) 6337-6349.
Zhang W. and Frankel G.S., *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 1193
Zhang W. and Frankel G.S., *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) B510