

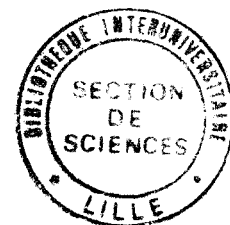
50376
1994
171

50376
1994
171

N° d'ordre : 1356

THESE

Présentée à



L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour Obtenir le Titre de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Denis NAJJAR
Ingénieur ENSCL

**COMPETITION ENTRE LES MECANISMES DE DISSOLUTION
ANODIQUE ET DE FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE DANS LE
PROCESSUS DE FISSURATION PAR CORROSION SOUS
CONTRAINTES DE L'ALLIAGE Al-Zn-Mg-Cu 7150 SOLLECITE EN
TRACTION LENTE EN MILIEU CHLORURE (NaCl 3%)**

Soutenue à LILLE le 20 Juillet 1994 devant la Commission d'Examen :

J. FOCT	Professeur, Université de Lille I	Président
G. BERANGER	Professeur, UTC	Rapporteur
D. DESJARDINS	Professeur, Université de Bordeaux I	Rapporteur
S. BERCOVICI	Directeur Général PECHINEY CRV	Examinateur
T. WARNER	Ingénieur de recherche PECHINEY CRV	Examinateur
T. MAGNIN	Professeur, Université de Lille I-ENSMSE	Directeur de Thèse



Le travail présenté dans ce mémoire a été conduit au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, en collaboration avec le Centre de Recherches de Voreppe de PECHINEY, sous la direction de Monsieur le professeur T. MAGNIN.

Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir intégré dans son équipe de recherche et pour avoir suivi avec intérêt cette étude. Je lui suis également très reconnaissant pour son soutien permanent et pour le partage de ses compétences au travers de discussions intenses et toujours fructueuses.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le professeur J. FOCT de m'avoir accueilli avec bienveillance dans son laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur T. WARNER, ingénieur de recherche de PECHINEY CRV, qui a été un interlocuteur actif tout au long de cette étude en me faisant bénéficier pleinement des compétences du Centre de Recherches de Voreppe. Qu'il veuille bien recevoir le témoignage de ma sympathie et qu'il soit encore remercié d'avoir participé au Jury.

Je remercie Monsieur G. BERANGER, professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, d'avoir accepté d'examiner ce travail avec diligence et de faire partie du Jury. Que Monsieur D. DESJARDINS, professeur à l'Université de Bordeaux I, soit remercié au même titre.

Je remercie également Monsieur S. BERCOVICI, directeur de PECHINEY CRV, de m'avoir accordé de son temps pour juger ce travail.

Je tiens également à remercier Messieurs R. CHIERAGATTI et J.B. VOGT pour leurs précieux conseils techniques toujours associés à des commentaires scientifiques pertinents.

J'adresserai finalement mes remerciements à tous les chercheurs, les techniciens et les employés du Laboratoire de Métallurgie Physique ainsi qu'à toutes les personnes extérieures qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	p 17
CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique	p 23
I PRESENTATION GENERALE DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE ET DES MECANISMES ASSOCIES	p 27
1) Phénoménologie	p 27
2) Evolution des mécanismes	p 29
3) Répartition des mécanismes	p 29
II ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 7000 ET MECANISMES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE	p 31
1) Présentation des alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7000	p 31
2) Mécanismes de corrosion sous contrainte	p 33
2.1) <i>Dissolution anodique ou fragilisation par l'hydrogène?</i>	p 33
2.1.1) Mécanisme de dissolution anodique	p 33
2.1.2) Mécanisme de fragilisation par l'hydrogène	p 34
2.1.3) Conclusion	p 35
2.2) <i>Relations entre les principaux paramètres et les mécanismes évoqués</i>	p 36
2.2.1) Paramètres relatifs au matériau	p 36
2.2.1.1) Influence de la macrostructure	p 37
2.2.1.2) Influence de la microstructure	p 37
Précipités intragranulaires	
Précipités intergranulaires	
Zones libres de précipités et profils de diffusion	
Eléments "ségrévés"	
2.2.2) Paramètres relatifs à l'environnement corrosif	p 42
2.2.2.1) Nature de l'environnement corrosif	p 43
Environnement gazeux	
Environnement aqueux	

2.2.2.2) Influence du pH	p 43
2.2.2.3) Influence du potentiel électrochimique	p 45
2.2.3) Paramètres relatifs à la sollicitation mécanique	p 46
III MECANISMES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE :	
GENERALISATION	p 46
1) Mécanismes basés sur la dissolution anodique	p 49
1.1) <i>Dissolution anodique localisée par rupture de film</i>	p 49
1.2) <i>Clivage induit par dissolution anodique</i>	p 51
1.2.1) Clivage induit par un film	p 53
1.2.2) Clivage induit par adoucissement local	p 53
1.2.3) Clivage induit par abaissement local du facteur d'intensité de contrainte critique	p 55
1.3) <i>Plasticité induite par dissolution anodique</i>	p 56
2) Mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène	p 57
2.1) <i>Théorie de la pression de gaz</i>	p 57
2.2) <i>Formation d'hydrures</i>	p 57
2.3) <i>Réduction des forces de cohésion du réseau</i>	p 59
2.3.1) Mécanisme où l'hydrogène est adsorbé	p 59
2.3.2) Mécanisme où l'hydrogène est absorbé	p 61
2.4) <i>Plasticité induite par l'hydrogène</i>	p 63
2.4.1) Mécanisme où l'hydrogène est adsorbé	p 63
2.4.2) Mécanisme où l'hydrogène est absorbé	p 64
IV SYNTHÈSE ET SITUATION DE NOTRE TRAVAIL	p 65
 CHAPITRE II : Présentation de la Procédure Expérimentale	 p 69
I MATERIAU ET ENVIRONNEMENT CORROSIF	p 73
1) Présentation du matériau	p 73
1.1) <i>Composition chimique</i>	p 73
1.2) <i>Elaboration</i>	p 73
1.2.1) Macrostructure: une structure fibrée	p 75
1.2.2) Traitement thermique et microstructure: le durcissement structural	p 75
2) Présentation de l'environnement corrosif	p 77

2.1) <i>Caractéristiques physico-chimiques</i>	p 77
2.2) <i>Réactions électrochimiques</i>	p 78
3) Spécificité du couple matériau/milieu : caractérisation du comportement électrochimique	p 79
3.1) <i>Importance du phénomène de passivation</i>	p 79
3.2) <i>Stabilité du film passif: techniques expérimentales</i>	p 81
3.2.1) Principe général et dispositif expérimental	p 81
3.2.2) Essais potentiocinétiques	p 83
3.2.2.1) Description générale de l'essai	p 83
3.2.2.2) Interprétation générale des courbes potentiocinétiques	p 83
3.2.2.3) Interprétation des courbes dans le cadre d'un étude de CSC	p 85
3.2.2.4) Liaison entre essais potentiocinétiques et essais de CSC	p 85
3.2.3) Essais galvanostatiques/potentiostatiques	p 85
3.2.3.1) Description générale des essais	p 85
3.2.3.2) Liaison entre les essais galvanostatiques/potentiostatiques et les essais de CSC	p 86

II APPROCHE EXPERIMENTALE A DEUX ECHELLES DU PHENOMENE DE CORROSION SOUS CONTRAINTE p 86

1) Pourquoi et comment ?	p 86
2) Présentation de l'essai de traction lente	p 91
2.1) <i>Dispositif expérimental</i>	p 91
2.2) <i>Principe</i>	p 93
2.2.1) Des informations macroscopiques	p 94
2.2.2) Vitesse de déformation et potentiel électrochimique	p 94
2.2.3) Caractérisation de la résistance à la CSC	p 95
2.2.3.1) Choix du milieu de référence	p 95
2.2.3.2) Essais de traction à potentiel libre	p 96
2.2.3.3) Critère de sensibilité	p 96
2.2.4) Tests de discrimination	p 97
3) La microscopie électronique à balayage	p 98
3.1) <i>Des informations microscopiques</i>	p 98
3.2) <i>Couplage avec l'essai de traction lente : aspect pratique</i>	p 98

III RESUME p 99

CHAPITRE III : Présentation des Résultats Expérimentaux	p 101
I INTERACTIONS MATERIAU/ENVIRONNEMENT CORROSIF ET INTERACTIONS MATERIAU/SOLLICITATION MECANIQUE : DES ESSAIS DE REFERENCE	p 105
1) Interactions matériau/milieu corrosif : analyse du comportement électrochimique	p 105
1.1) <i>Milieu aéré</i>	p 105
1.1.1) Essais potentiocinétiques	p 105
1.1.2) Essais à potentiel libre et essais potentiostatiques	p 106
1.1.2.1) Potentiel libre	p 106
Evolution en fonction du temps	
Caractérisation de l'endommagement	
1.1.2.2) Potentiel cathodique	p 111
1.2) <i>Milieu désaéré : rôle de l'oxygène</i>	p 112
1.2.1) Essais à potentiel libre et essais potentiocinétiques en milieu désaéré	p 112
1.2.2) Caractérisation de l'endommagement à potentiel libre en milieu désaéré	p 117
2) Interactions matériau/sollicitation mécanique : analyse du comportement mécanique	p 118
2.1) <i>Résultats macroscopiques des essais de traction</i>	p 118
2.2) <i>Endommagement et mécanisme de rupture en fonction de l'état microstructural</i>	p 120
3) Conclusions	p 123
II INTERACTIONS MATERIAU/MILIEU/SOLLICITATION MECANIQUE : ANALYSE DU COMPORTEMENT EN CSC	p 124
1) Rappels des principaux paramètres	p 125
2) Influence de la vitesse de déformation à potentiel libre	p 125
2.1) <i>Evolution des propriétés macroscopiques caractéristiques</i>	p 125
2.1.1) Evolution de l'allongement à la rupture	p 126
2.1.2) Evolution du pH et du potentiel libre	p 130
2.2) <i>Endommagement et mécanismes</i>	p 133
2.2.1) Vitesses de déformation "rapides"	p 133
2.2.2) Vitesses de déformation "lentes"	p 133
2.2.2.1) Cas de l'état microstructural T6	p 133

2.2.2.2) Cas des états microstructuraux T7X	p 138
2.3) <i>Conclusion</i>	p 148
3) Tests de discrimination : influence relative de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène.	p 151
3.1) <i>Test général : influence d'un potentiel cathodique</i>	p 151
3.1.1) Aspect macroscopique	p 151
3.1.2) Endommagement et mécanismes	p 152
3.1.3) Conclusion	p 154
3.2) <i>Etat T7X : influence d'un défaut généré par voie électrochimique sur les effets de l'hydrogène</i>	p 161
3.2.1) Aspect macroscopique	p 162
3.2.2) Endommagement et mécanismes	p 162
3.2.3) Conclusion	p 169
3.3) <i>Etat microstructural T74 : influence d'un défaut généré par voie mécanique sur les effets de l'hydrogène</i>	p 170
3.3.1) Aspect macroscopique	p 171
3.3.2) Endommagement et mécanismes	p 171
3.3.3) Conclusion	p 175
3.4) <i>Etat microstructural T6 : influence de l'oxygène du milieu corrosif sur la dissolution anodique</i>	p 176
3.4.1) Aspect macroscopique	p 176
3.4.2) Endommagement et mécanismes	p 178
3.4.3) Conclusion	p 178
4) Conclusions générales	p 181
4.1) <i>Aspect expérimental</i>	p 181
4.2) <i>Aspect théorique</i>	p 181

CHAPITRE IV : Discussion p 183

I DESCRIPTION DE LA PHASE D'AMORCAGE POUR L'ALLIAGE 7150 : DEVELOPPEMENT DU CONCEPT DU DEFAUT CRITIQUE p 187

1) Préliminaire	p 187
2) Mécanisme de formation des défauts critiques : mise en évidence du rôle néfaste de la localisation de la dissolution anodique et de la plasticité	p 188
2.1) <i>Influence de l'état microstructural</i>	p 188
2.2) <i>Influence du potentiel électrochimique</i>	p 189

3) Généralisation de la notion de défaut critique	p 190
II DESCRIPTION DE LA PHASE DE PROPAGATION POUR L'ALLIAGE 7150	p 195
1) Préliminaire	p 195
2) Mécanisme de propagation : mise en évidence du rôle néfaste de la localisation de la décharge de l'hydrogène et de la plasticité	p 196
2.1) <i>Influence de l'état microstructural</i>	p 196
2.1.1) Etat microstructural T6	p 196
2.1.2) Etats microstructuraux T7X	p 197
2.2) <i>Influence du potentiel électrochimique</i>	p 199
2.3) <i>Influence de la présence de défauts critiques</i>	p 201
III ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LE CADRE DU MODELE DE T. MAGNIN	p 202
1) Présentation du modèle de T. MAGNIN	p 202
2.1) <i>Domaines d'applications du modèle</i>	p 203
2.2) <i>Une modélisation physique et mathématique des interactions corrosion/plasticité</i>	p 203
2) Avantages et limites du modèle de T. MAGNIN dans le cadre de l'étude de la fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré.	p 210
2.1) <i>Phase d'amorçage</i>	p 210
2.2) <i>Phase de propagation</i>	p 211
III CONCLUSION	p 213
CONCLUSIONS	p 215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p 223
ANNEXES	p 237

LISTE DES ILLUSTRATIONS EN ANGLAIS

CHAPTER I

- Figure 1 : a) Schematic illustration of the main parameters for stress corrosion cracking (SCC).
b) Schematic illustration of the role of various factors during SCC.
- Figure 2 : a) Determination of a threshold stress level on smooth specimens.
b) Determination of a threshold stress intensity factor and crack propagation rate on notched specimens.
- Figure 3 : Competition between anodic dissolution and hydrogen effects at a crack tip of a passive metal.
- Table I : Wrought aluminium alloys series.
- Figure 4 : Typical dependence of SCC resistance upon thermal aging condition.
- Figure 5 : GRUHL's experience. Hydrogen is produced on the smooth surface in contact with corrosive solution. Then it diffuses towards the tip of the notch resulting in embrittlement. The crack subsequently propagates.
- Figure 6 : Typical macrostructure of a wrought precipitate-hardened aluminium alloy.
S : short transverse T : transverse L : longitudinal.
- Figure 7 : Influence of copper on crack propagation rate as a function of :
a) Stress intensity factor.
b) Thermal treatment.
- Figure 8 : Influence of precipitate size on crack propagation rate of Al-Zn-Mg-(Cu) alloys.
- Figure 9 : Influence of copper on electrochemical potential of Al-Zn-Mg-xCu alloys cathodically polarized ($j = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$) and on free potential of Mg-Zn_x-Cu_y intermetallic compounds.
- Figure 10 : Influence of the relative humidity on a 7075 aluminium alloy crack propagation rate.
- Figure 11 : Schematic illustration of chemical conditions on unstrained sides of a stress corrosion crack propagating in an aluminium alloy in a chloride solution.
- Figure 12 : a) Influence of the impressed current on time to failure data of a Al-5.3 Zn-2.5 Mg alloy, stressed at 80% $R_{0.2}$ in a 3% chloride solution.
b) Influence of the impressed potential on ductility ratio of different Al-Zn-Mg-(Cu) alloys, tested with the slow strain rate technique.
c) Influence of the impressed potential on hydrogen permeation in a 7075 Al-Zn Mg-Cu alloy.
- Figure 12 : Influence of electrochemical potential on the variation of pH
(bis)
a) in a cavity of a 7075 aluminium alloy in a chloride solution.
b) at a crack tip of a 7075 aluminium alloy in a chloride solution.

Figure 13 : Slip-step dissolution mechanism (FORD).

- a) Relationship between the average crack propagation rate and the oxidation kinetics on a straining surface for several ductile alloy/aqueous environment systems.
- b) Schematic oxidation charge density/time relationships for a strained crack tip and unstrained cracks sides.
- c) Schematic illustration adding a cleavage term to the crack propagation rate.

Figure 14 : Film-induced cleavage mechanism (SIERADZKI, NEWMAN).

- a) Schematic illustration of the discontinuous crack advance.
- b) Initiation of a crack in a brittle film.

Figure 15 : Localized softening-induced cleavage mechanism (JONES).

Figure 16 : Induced cleavage by a local decrease of the critical stress intensity factor K_{Ic} due to localized anodic dissolution mechanism (FLANAGAN, LICHTER).

- a) Schematic illustration of the crack tip plasticity.
- b) Variation of the stress intensity factor with main crack size.

Figure 17 : Hydride formation and cleavage mechanism.

Figure 18 : Effect of hydrogen adsorption on cohesive strength lattice.

Figure 19 : Hydrogen absorption-induced decohesion mechanism (TROIANO).

- a) Brittle failure ahead of the crack tip in the plastic zone.
- b) Discontinuous propagation after hydrogen diffusion in regions of highest triaxial stress.

Figure 20 : Adsorption-induced localized slip (LYNCH).

- a) Schematic illustration of ductile crack growth :
The egress of dislocations from near-crack tip sources (A) exactly on planes intersecting crack tip produces a crack advance Δa . Dislocations emanating from sources (B) and (C) only produce opening or contribute to the general strain ahead of cracks (blunting).
- b) Schematic illustration of hydrogen adsorption-induced localized-slip process.
Adsorbed hydrogen weakens interatomic bonds at crack tips and thereby facilitates the injection of dislocations A (alternate slip) from crack tips. Crack growth occurs by alternate slip at crack tips which promotes the coalescence of cracks with small voids nucleated just ahead of cracks.

CHAPTER II

Table II : Composition of the 7150-alloy (in weight percent).

Figure 21 : Schematic illustration of the heat-treatment procedure for the 7150 aluminium alloy.

Figure 22 : Typical macrostructure of a 7150 aluminium alloy (Keller's etch).
TC : short transverse TL : transverse L : longitudinal.

Table III : Mechanical properties of the 7150 aluminium alloy.

Figure 23 : Diagram of the voltage-pH balance of the aluminium-water system at 25°C according to M. POURBAIX.

Figure 24 : Description of the electrochemical cell.

Figure 25 : Schematic illustration of the different typical domains of electrochemical potential for a passive metal in an acidic chloride solution.

Figure 26 : Time to failure data as a function of applied stress for the 7150 aluminium alloy (short transverse orientation) tested in an aerated 3.5% chloride solution.

Table IV : Threshold stress intensity factor as a function of thermal aging treatment for the 7150 aluminium alloy tested in an aerated 3.5% chloride solution.

Figure 27 : Description of the experimental set-up.

a) View of the mechanical set-up.

b) Schematic illustration of the electrochemical set-up.

Figure 28 : Typical strain rates regions of 2000, 5000 and 7000 aluminium alloys sensitivity to SCC in chloride solutions.

Figure 29 : Synoptic summary of our experimental procedure for studying the 7150 aluminium alloy SCC phenomenon and mechanisms in a chloride solution.

CHAPTER III

Figure 30 : a) General polarization curve (T6,T7X) in an aerated solution. T6 temper example.

b) General evolution of the free potential (T6,T7X). T6 temper example.

Table V : Average values of free potential in an aerated solution as a function of thermal aging treatment.

Figure 31 : Typical damage (T6,T7X) at free potential in an aerated solution.

a)b) $t = 2h$. Pitting on constituent insoluble particles lined up in the rolling direction.

c)d) $t = 24h$. Severe corrosion induced by a microgalvanic process.

e)f) $t = 90h$. Grain boundaries corrosion and intragranular corrosion around constituent insoluble particles.

Figure 32 : EDAX analysis of a constituent insoluble particle for which the interface with the matrix is dissolved.

Figure 33 : Typical damage (T6,T7X) at different cathodic potentials. Polarization time $t = 72h$.

a)b) $E_+ = -900 \text{ mV/SCE}$. Localized attack in the vicinity of grain boundaries and constituent insoluble particles.

c)d) $E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$. Localized attack in the vicinity of constituent insoluble particles.

Figure 34 : a) General polarization curve (T6,T7X) in a deaerated solution. T6 temper example.

b) General evolution of the free potential (T6,T7X). T6 temper example.

c)d) Typical damage at free potential in a deaerated solution after a 24 h immersion for T6 temper (compare with figures 31 c)d)).

Figure 35 : a) Ultimate tensile strength as a function of elongation in air for the different batches tested and for each temper.
 b) Ultimate tensile strength and elongation data in air as a function of strain rate in a given batch. T6-BATCH 2 example.

Figure 36 : Damage volume and mechanism in air.
 Macroscopic rupture average plan [a) T6 temper : 90° b) T7X temper : 45°]. Typical ductile fracture surface with intergranular decohesion regions (IDR) [c) T6 temper : numerous IDR d) T7X temper : fewer IDR e) Dimples around particles (A) and intergranular decohesion regions (B)].

Figure 37 : Elongation data as a function of strain rate in air, at free potential (E_0) for tempers T6, T76 and T74.
 Several time to failure values are given in brackets.

Figure 38 : Macroscopic results at free potential (E_0).
 a) General tensile curves in air and at free potential (E_0) for T6 and T74 tempers.
 b) Influence of the strain rates range on the sensitivity criterion average and extreme values defined at free potential (E_0).

Figure 39 : Free potential evolution during the tensile test as a function of strain rate :
 a) High strain rate $\dot{\epsilon} = 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
 b) Slow strain rate $\dot{\epsilon} = 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
 Typical damage of T6, T7X tempers (photomicrograph : T6 temper) at free potential (E_0) for a high strain rate.

Figure 40 : Typical damage at free potential (E_0) as a function of strain rate for T6 temper.
 a) c) $\dot{\epsilon} = 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$: intergranular SCC.
 b) d) e) $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$: intergranular SCC.

Figure 41 : Typical damage of T7X tempers (photomicrographs : T74 temper) at free potential (E_0) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.
 a) Total damage : volume damage (necking) + surface damage (Stress corrosion cracks, corrosion by microgalvanic process, grain boundary corrosion).
 b) Grain boundary corrosion in the non-necked region.
 c) Stress corrosion cracks in the necked region.

Figure 42 : Typical damage for T7X tempers (photomicrographs : T74 temper) at free potential at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.
 a) Transgranular SCC.
 b) c) Crack tip : matching fracture surfaces, rivers (propagation on several planes with ductile ligaments), crack arrest and/or slip markings characteristic of localized plasticity, secondary cracks.

Figure 43 : Typical damage for T7X tempers (photomicrographs : T74 temper) at free potential at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.
 a) Stress corrosion crack. A : anodic dissolution in the vicinity of a grain boundary. B : transgranular propagation.
 b) A : Metal removal characteristic of anodic dissolution.
 c) B : Transgranular propagation and striations characteristic of localized plasticity at the crack tip.
 d) Striations with approximate space of a micron.

Figure 44 : Different type of typical damage for TX tempers (photomicrographs : T74 temper) at free potential at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

- a) Severe corrosion induced by a microgalvanic process in the macroscopic fracture plane.
- b) Intense anodic dissolution (in the vicinity of a constituent particle) typical of corrosion induced by a microgalvanic process.

Figure 45 : Macroscopic results at a cathodic potential $E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$.

- a) General tensile curves in air, at free potential (E_0) and at a cathodic potential (E_c) for T6 and T74 tempers.
- b) Influence of a cathodic potential $E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$ on the sensitivity criterion average and extreme values at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Figure 46: Typical damage for T6 and T7X tempers (photomicrographs : T74 temper) at a cathodic potential $E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$.

- a) Specimen simultaneously deformed plastically at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ and cathodically charged at (E_c) (the time to failure is about 72 h).
- b) Specimen precharged at (E_c) during 72 h and strained in air at a high strain rate.

Figure 47 : Typical damage and mechanisms for T6 and T7X tempers (photomicrographs : T76 temper) at a cathodic potential $E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$ at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

- a) Initiation phase by anodic dissolution (in the vicinity of a constituent particle) and transgranular propagation phase due to hydrogen effects.
- b) An other similar crack.
- c) Typical microfractographic details of hydrogen effects on the propagation mode.

Figure 48 : Typical damage and mechanisms for T6 and T7X tempers at a cathodic potential $E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$ at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

- a) Elongated grains : striations characteristic of localized plasticity (photomicrograph : T76 temper).
- b) Equiaxed grains : striations characteristic of localized plasticity (photomicrograph : CS8 temper).

Figure 49 : Experimental evidence of the role of a critical defect (of electrochemical origin) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Macroscopic results.

- a) Schematic illustration of the discriminating test based on a potential change ($E_0 \rightarrow E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$) during straining.
- b) General tensile curves in air, at E_0 , at E_c and at $E_0 + E_c$.

Figure 50 : Experimental evidence of the role of a critical defect (of electrochemical origin) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Macroscopic results.

Influence of a potential change ($E_0 \rightarrow E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$) during straining on the sensitivity criterion compared to sensitivity criteria at free (E_0) and cathodic (E_c) potentials.

Figure 51 : Experimental evidence of the role of a critical defect (of electrochemical origin) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Typical damage and mechanisms for T7X tempers (photomicrographs : T76 temper) at $E_0 + E_c$.

- a) Cracks initiating on defects generated by a microgalvanic process.
- b) Scanning electron micrograph of one of the above cracks.

Figure 52 : Experimental evidence of the role of a critical defect (of electrochemical origin) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Typical damage and mechanisms for T7X tempers (photomicrographs : T76 temper) at $E_0 + E_c$.

- a) Typical microfractographic details. A : initiation phase by anodic dissolution
B : transgranular propagation phase.
- b) A : Metal removal characteristic of anodic dissolution due to the generation of a defect by a microgalvanic process at free potential (E_0).
- c) B : Transgranular propagation due to hydrogen effects at a cathodic potential ($E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$).

Figure 53 : Experimental evidence of the role of a critical defect (of mechanical origin) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Macroscopic results.

- a) Elongation values for notched and smooth specimens tested in air and at a cathodic potential ($E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$).
- b) Influence of a mechanical defect on average and extreme values of the sensitivity criterion at a cathodic potential ($E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$).

Figure 54 : Experimental evidence of the role of a critical defect (of mechanical origin) at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Typical damage and mechanisms for T74 temper on notched specimens.

- a) Mechanical defect appearance : no microcracks have been detected after fatigue pre-cracking and a tensile test in air / Fracture surfaces in the center of notched specimens are indistinguishable from those of smooth specimens.
- b) Microcracks propagation from the root of the notch at a cathodic potential ($E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$).
- c) Microfractographic details of the above microcracks are indistinguishable from those observed on smooth specimens fracture surfaces tested at a cathodic potential ($E_c = -1100 \text{ mV/SCE}$).

Figure 55 : Influence of dissolved oxygen in solution on average and extreme values of the sensitivity criterion for T6 temper at a strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Figure 56 : Typical damage and mechanisms for T6 temper tested in a deaerated solution at strain rate $\dot{\epsilon} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

- a) Limited corrosion (= anodic dissolution). Compare with figure 40b.
- b)c) Short intergranular crack.

CHAPTER IV

Figure 57 : Schematic illustration of a critical defect generated by localized anodic dissolution in the vicinity of a constituent particle (black-colored on the diagram) : acidification of the occluded cell and competition between anodic dissolution and hydrogen embrittlement interacting with the plasticity due to the notch effect.

Figure 58 : Schematic illustration of the various crystallographic orientations in the SCC process for an austenitic stainless steel tested in a 153°C Mg Cl_2 solution at free potential.

Figure 59 : Schematic illustration of the dislocation sources at a stress corrosion crack tip.

- a) Crack tip without grain boundaries.
- b) Crack tip with a grain boundary.

- Figure 60 : Schematic illustration of the different steps of T.MAGNIN's model.
- Figure 61 : Schematic illustration of different possible microcracking processes in the vicinity of a grain boundary.
- Figure 62 : Plasticity (a) and microcrack initiation (b) in the vicinity of a SCC pile-up.
- Figure 63 : Schematic illustration of (a) the stress state at the vicinity of a pile-up (b) the grain boundary orientation related to the stress axis one.

APPENDIX

- Figure 30 A1 : Polarization curves in an aerated solution.
- Figure 30 A2 : Free potential evolution in an aerated solution.
- Figure 34 A1 : Free potential evolution in an deaerated solution.
- Figure 34 A2 : Polarization curves in an deaerated solution.
- Figure 35 A1 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T6 temper (BATCH 1).
- Figure 35 A2 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T6 temper (BATCH 2).
- Figure 35 A3 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T6 temper (BATCH 3).
- Figure 35 A4 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T76 temper (BATCH 1).
- Figure 35 A5 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T76 temper (BATCH 2).
- Figure 35 A6 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T74 temper (BATCH 1).
- Figure 35 A7 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T74 temper (BATCH 2).
- Figure 35 A8 : Mechanical properties as a function of experimental conditions for T74 temper (BATCH 3).
- Figure 38 A1 : Summarizing table of the sensitivity criterion average and extreme values as a function of experimental conditions taking elongation into account.
- Figure 38 A2 : Detail of the sensitivity criterion average and extreme values for T6 temper (BATCH 1, BATCH 2, BATCH 3)
 m_o , m_a , m_i : average, maximum and minimum elongation values in air for a given batch.
- Figure 38 A3 : T76 temper (BATCH 1, BATCH 2).
- Figure 38 A4 : T74 temper (BATCH 1, BATCH 2).

Figure 38 A5 : T74 temper (BATCH 3).

Figure 38 A6 : Summarizing table of the sensitivity criterion average and extreme values as a function of experimental conditions taking ultimate tensile strength into account.

Figure 38 A7 : Detail of the sensitivity criterion average and extreme values for T6 temper (BATCH 1, BATCH 2, BATCH 3)
mo, ma, mi : average, maximum and minimum ultimate tensile strength values in air for a given batch.

Figure 38 A8 : T76 temper (BATCH 1, BATCH 2).

Figure 38 A9 : T74 temper (BATCH 1, BATCH 2).

Figure 38 A10 : T74 temper (BATCH 3).

INTRODUCTION

La corrosion sous contrainte (CSC) est un processus d'endommagement des matériaux qui intervient sous l'action conjointe d'un environnement corrosif et d'une sollicitation mécanique monotone. Ce phénomène synergique cause des dommages bien plus néfastes que ceux occasionnés par l'application indépendante ou successive de cet environnement et de cette sollicitation.

Dans de nombreux secteurs industriels stratégiques (nucléaire, aéronautique, pétrochimie ...), la fissuration par CSC est la cause de ruptures prématurées de pièces en service. Ce phénomène constitue ainsi un problème économico-sécuritaire de premier ordre dont l'importance ne cesse de croître avec les conditions sévères d'utilisation exigées par ces industries modernes.

Si les effets néfastes de l'environnement corrosif sur la tenue en service des matériaux sont depuis longtemps observés à une échelle macroscopique, ils restent encore aujourd'hui mal compris à une échelle microscopique. Les incertitudes qui subsistent rendent ce phénomène de CSC difficile à modéliser et à prévoir.

Ces incertitudes sont en grande partie liées à la complexité du phénomène. En effet, celui-ci est gouverné par l'action conjointe de nombreux paramètres liés au matériau, à l'environnement corrosif et à la sollicitation mécanique. Il est alors difficile de préciser le rôle individuel de tous ces paramètres sur le processus global de fissuration. Même si des informations précieuses peuvent être aujourd'hui obtenues au moyen de techniques expérimentales très perfectionnées, le caractère extrêmement localisé de l'action de ces paramètres limite cependant leur fiabilité.

Ces limites théoriques et pratiques sont à l'origine des nombreux mécanismes et nombreuses controverses rencontrés dans la littérature. En solution aqueuse, conformément aux réactions anodiques et cathodiques qui se produisent à la surface d'un matériau métallique, ces mécanismes sont basés sur la dissolution anodique et sur les effets de l'hydrogène. Si ces réactions sont toujours couplées, la dissolution anodique et la fragilisation par l'hydrogène sont pourtant considérées par la majorité des auteurs comme mutuellement exclusives. Cette compétition est particulièrement

accentuée dans le cas des alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7000, alliages légers utilisés dans l'industrie aéronautique.

Le principal objectif de cette thèse s'inscrit dans ce cadre. Il s'agira de faire la part des choses entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène dans le processus de fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré. Cet alliage texturé sera sollicité en traction lente en sens travers-court, sens réputé pour être le plus sensible à la CSC.

Dans le premier chapitre de cette thèse sera présentée une analyse bibliographique à deux niveaux. Cette analyse permettra en premier lieu de mettre en relief les principaux paramètres qui gouvernent la fissuration par CSC des alliages de la série 7000 en regard des mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène. En second lieu, les principaux mécanismes de CSC répertoriés dans la littérature seront classés et passés en revue de manière critique afin de replacer notre étude dans un contexte plus général. Une synthèse de cette bibliographie permettra finalement de situer notre réflexion.

La procédure expérimentale choisie sera décrite dans un deuxième chapitre après une présentation de l'alliage et de l'environnement corrosif. Si le phénomène de CSC se produit à une échelle microscopique, ses conséquences se répercutent à une échelle macroscopique. Notre procédure expérimentale sera principalement axée autour de cette notion d'échelle : essais électrochimiques et essais de traction lente seront couplés à des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Les essais seront définis en fonction de l'incidence des principaux paramètres (retenus à partir de notre étude bibliographique) sur le processus de fissuration par CSC.

Les résultats de notre approche expérimentale seront présentés dans un troisième chapitre. La caractérisation approfondie du comportement en CSC de l'alliage 7150 sera précédée d'une caractérisation générale du comportement électrochimique (étude des interactions matériau/environnement corrosif) et du comportement mécanique (étude des interactions matériau/sollicitation mécanique). Afin de faire la part des choses entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène dans le processus de fissuration par CSC de cet alliage, des tests

de discrimination seront conduits en privilégiant les effets de l'hydrogène. Une nouvelle notion sera introduite au travers de ces essais : la notion de défaut critique.

Le processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré sera décrit de manière phénoménologique dans un quatrième chapitre. Cette description considérera les effets relatifs de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène en s'appuyant surtout sur l'analyse des détails microfractographiques obtenus en fonction des diverses conditions expérimentales. Cette description intégrera non seulement la phase de propagation mais aussi la phase d'amorçage qui est généralement négligée dans les études des mécanismes de CSC. Cette phase d'amorçage sera reliée à la notion de défaut critique qui sera développée et généralisée dans ce dernier chapitre. En accord avec la description phénoménologique du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150, un modèle, qui prend en compte les effets de la dissolution anodique et de l'hydrogène sur la plasticité, sera finalement proposé et discuté.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE :

**ALLIAGES D'ALUMINIUM A DURCISSEMENT STRUCURAL
DE LA SERIE 7000 ET MECANISMES DE
CORROSION SOUS CONTRAINTE**

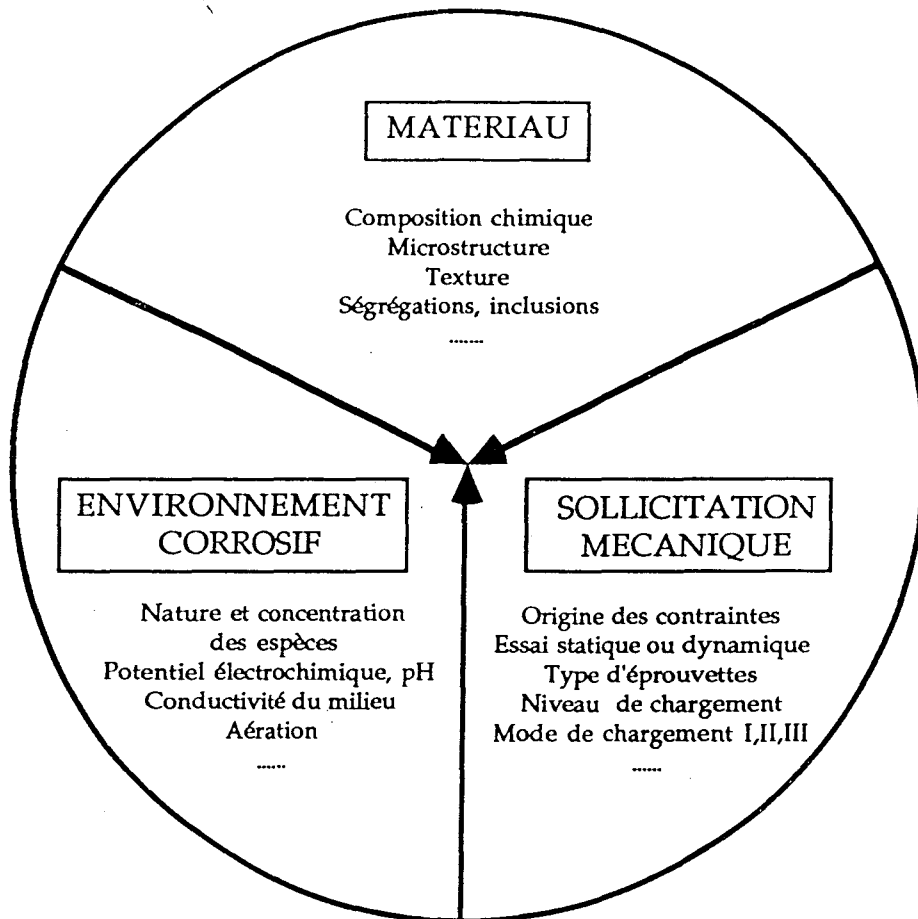
Après une présentation générale du phénomène de CSC, deux objectifs principaux sont visés dans ce premier chapitre.

Le premier objectif est de se familiariser avec ce phénomène complexe et les paramètres qui le régissent au travers d'une analyse de résultats expérimentaux issus de la littérature sur les alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7000. Cette analyse mettra en valeur l'influence des principaux paramètres (liés à l'état structural du matériau, à l'environnement corrosif et à la sollicitation mécanique) en regard des mécanismes d'avancée de fissure proposés dans la littérature. Parmi ces paramètres, les plus pertinents seront retenus pour notre approche expérimentale et théorique de la CSC de l'alliage 7150.

Pour les alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7000, les mécanismes de fissuration par CSC mis en compétition sont la dissolution anodique et la fragilisation par l'hydrogène. Cette polémique au sujet du mécanisme de fissuration par CSC est identique en tout point à celle qui concerne en règle générale l'ensemble des métaux et alliages de structure cubique à faces centrées.

Le second objectif de ce chapitre est alors de proposer un classement général des mécanismes de CSC afin de situer notre réflexion par rapport à ce débat actuel. Dans la mesure où la fissuration par CSC est le résultat "d'interactions entre corrosion et déformation", le classement proposé s'appuiera en premier lieu sur la nature des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques) qui sont couplées en solution aqueuse à la surface d'un métal, puis il mettra en valeur le rôle de la plasticité. Dans un premier temps, le modèle de T. MAGNIN qui insiste particulièrement sur ces deux notions ne sera pas intégré dans ce classement puisqu'il constituera une large partie du dernier chapitre de cette thèse.

a)



b)

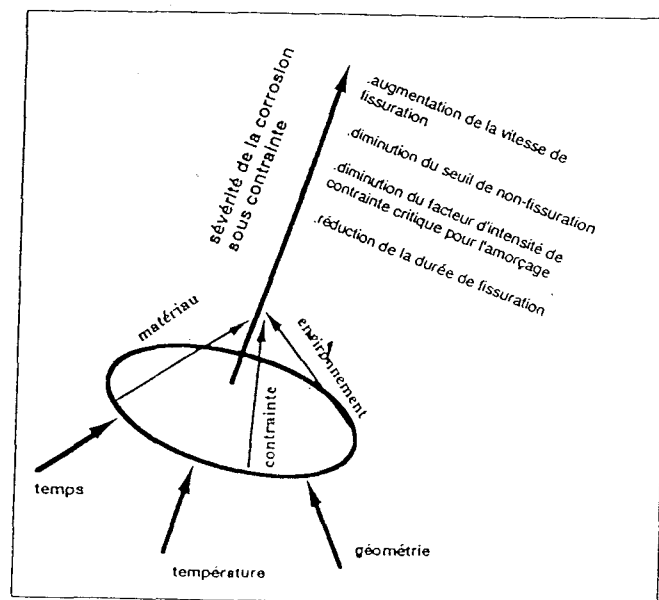


Figure 1 : a) Représentation schématique des principaux paramètres de la CSC.
b) Représentation schématique du rôle des divers facteurs qui contribuent à la fissuration par CSC (1).

I PRESENTATION GENERALE DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE ET DES MECANISMES ASSOCIES

1) Phénoménologie (1)

Le comportement d'un matériau métallique vis à vis de la CSC est gouverné par l'action de divers paramètres électrochimiques et mécaniques qui caractérisent respectivement les effets de l'environnement corrosif et de la sollicitation mécanique par rapport à sa microstructure (*figure 1*). A ces paramètres, il faut également ajouter des facteurs d'actions généraux tels que la température, le temps et la géométrie. La fissuration par CSC est considérée comme le résultat d'interactions entre ces divers paramètres qui agissent à l'extrême pointe de la fissure. La CSC est alors la conséquence d'un effet de synergie entre un endommagement mécanique et un endommagement électrochimique extrêmement localisés.

Les études de CSC concernent principalement les métaux et alliages qui se recouvrent d'un film passif superficiel. Derrière cette barrière qui les protègent, ils présentent une bonne résistance à la corrosion en l'absence de tout agent extérieur autre que l'environnement corrosif. Ces études portent fréquemment sur i) la spécificité du couple matériau/environnement en l'absence de contraintes mécaniques ii) les conditions d'amorçage, de propagation et la morphologie des fissures quand une sollicitation mécanique est appliquée. Le but recherché est de préciser les principaux paramètres du système matériau/environnement corrosif/sollicitation mécanique considéré afin i) de déterminer des critères macroscopiques qui caractérisent le niveau de sensibilité ii) d'approcher les mécanismes de fissuration. Pour des essais statiques, il est ainsi classique d'utiliser le seuil de contrainte admissible σ_c , le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Isc} et la vitesse de propagation dans le domaine (*figure 2*). L'évolution de ces caractéristiques macroscopiques ne renseignent cependant en rien sur le(s) mécanisme(s) de fissuration impliqué(s).

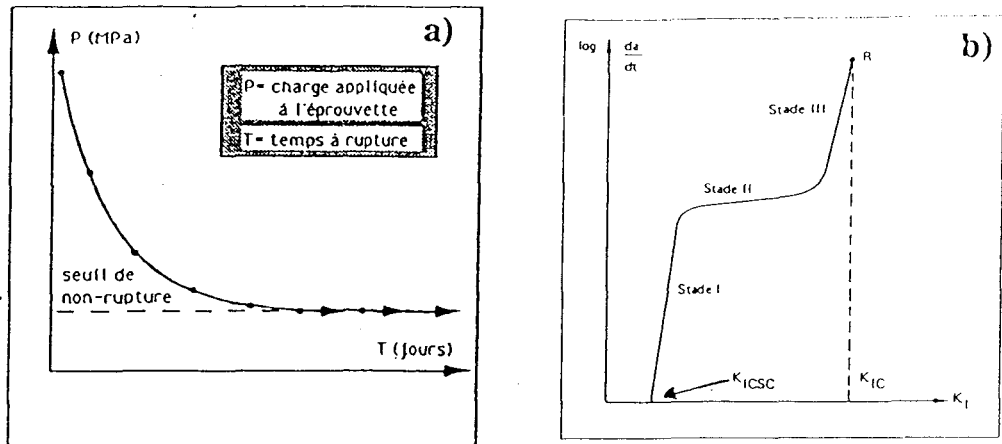


Figure 2 : a) Détermination du seuil de contrainte admissible sur éprouvette lisse (2).
b) Détermination du facteur d'intensité de contrainte critique et de la vitesse de propagation sur éprouvette entaillée (3).

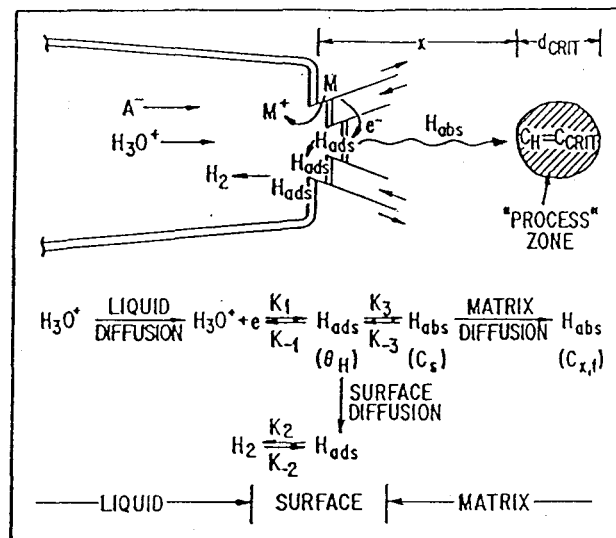


Figure 3 : Couplage entre la dissolution anodique et les effets de l'hydrogène à la surface d'un métal passif en pointe de fissure (14).

2) Evolution des mécanismes (1)

Les premiers mécanismes proposés à partir des années 50 furent développés à une échelle macroscopique conformément aux résultats expérimentaux disponibles. Depuis les années 80, l'avènement de techniques d'analyses très pointues telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) ont permis de confirmer que le phénomène de CSC était extrêmement localisé. Les faits expérimentaux (4-9) les plus probants sont certainement i) l'apparence fragile des faciès de rupture de CSC (semblable à un faciès par clivage) pour divers systèmes où le matériau étudié, de structure cubique à faces centrées, est ductile en l'absence d'environnement corrosif ii) la discontinuité de la fissuration dans les cas où la sollicitation mécanique appliquée est monotone.

Il apparaît dès lors qu'une simple approche macroscopique du phénomène de CSC se révèle insuffisante pour décrire le phénomène de CSC dans son ensemble. Ainsi, depuis les années 80, de nouveaux mécanismes sont développés à une échelle plus microscopique et prennent en compte l'action des paramètres électrochimiques et mécaniques au voisinage du fond de fissure.

3) Répartition des mécanismes

Ces mécanismes, aujourd'hui répertoriés dans plusieurs revues récentes (10-12), sont nombreux mais restent encore très controversés. Ils peuvent être regroupés en deux classes distinctes définies par rapport aux deux types de réactions principales qui ont lieu en solution aqueuse (13). Aux réactions anodiques ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) sont associés des mécanismes basés sur la dissolution anodique et à la réaction cathodique de réduction du proton ($2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$), des mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène. Si ces réactions sont pourtant toujours couplées en solution aqueuse (figure 3), les mécanismes qui rentrent respectivement dans ces deux grandes familles sont généralement considérés comme mutuellement exclusifs.

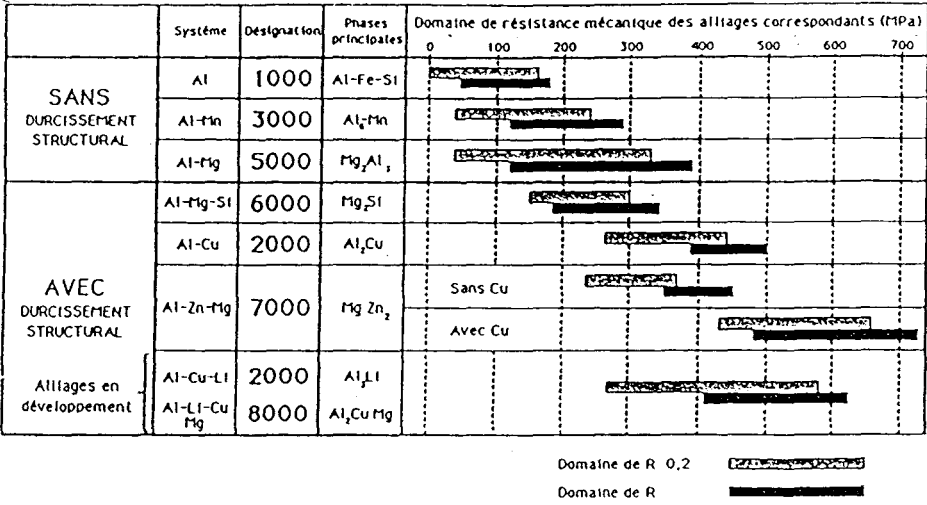


Tableau I : Familles d'alliages d'aluminium corroyés (16).

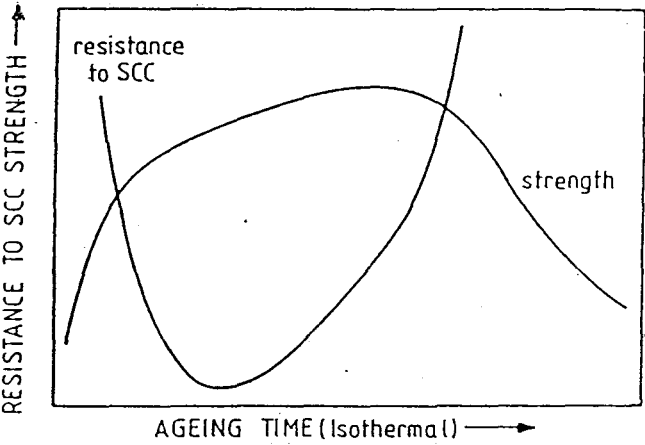


Figure 4 : Corrélation générale entre la résistance mécanique (état microstructural) et la résistance à la CSC (18).

II ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 7000 ET MECANISMES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE

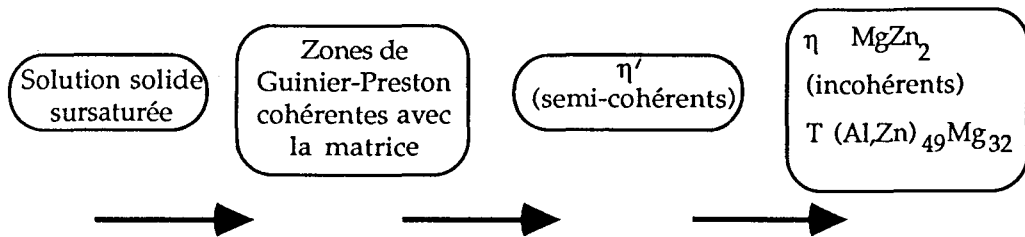
1) Présentation des alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7000 (15,16)

Bien que très oxydable, l'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion dans les milieux naturels comme l'eau et l'air dans lesquels il se passive. Néanmoins, les propriétés mécaniques de ce métal pur sont faibles et des éléments d'alliages tels que le zinc, le magnésium, le cuivre, le silicium, le manganèse ou le lithium sont ajoutés pour les améliorer.

En fonction des éléments d'addition, les alliages obtenus se répartissent en deux catégories: i) les alliages sans durcissement structural ii) les alliages avec durcissement structural. Le *tableau I* présente ces différents alliages, leurs désignations en fonction des éléments d'addition et des phases principales précipitées ainsi que leurs domaines de résistance mécanique.

Pour les alliages avec durcissement structural, le niveau de caractéristiques mécaniques est atteint grâce à une série d'opérations métallurgiques diverses. Cette série débute par une mise en solution à haute température suivie d'une trempe pour ramener sans décomposition cette solution solide à température ambiante. L'opération essentielle, le durcissement structural du à la précipitation d'une phase fine dans la matrice, est ensuite obtenu par un traitement thermique à l'ambiante (maturation) ou/et à une température plus élevée (revenu). Cette précipitation intragranulaire, responsable du durcissement structural, s'accompagne d'une précipitation intergranulaire. Cette dernière est généralement à l'origine de la formation de zones libres de précipités et de profils de diffusion en éléments précipitants au voisinage des joints de grains.

Le *tableau I* montre que dans le cas des alliages de la série 7000, le durcissement structural est du à la précipitation de la phase MgZn_2 . La séquence de précipitation est la suivante (17) :



La précipitation d'une telle phase confère à ces alliages les propriétés mécaniques les plus élevées. Ces propriétés peuvent être modulées en jouant principalement sur la température et le temps de revenu, paramètres qui influent fortement sur l'état microstructural de précipitation et sur la résistance à la CSC.

La *figure 4* montre la corrélation générale qui existe entre différents états microstructuraux et leur résistance à la CSC (18). La résistance à la CSC est minimale pour un état microstructural qui correspond au maximum de résistance mécanique (désignation : T6). En revanche, elle peut être fortement améliorée pour un état microstructural qui correspond à un traitement de revenu plus long dit sur-revenu (désignation : T7X). Ce gain de résistance s'effectue cependant au détriment des propriétés mécaniques.

Parmi ces alliages, ceux qui contiennent plus de 1% de cuivre constituent par excellence la famille des alliages d'aluminium à haute résistance mécanique. Ils présentent les avantages : i) d'être plus résistants à la CSC que leurs homologues sans cuivre ii) de pouvoir effectuer des traitements de sur-revenus qui améliore la résistance à la CSC tout en conservant des propriétés mécaniques acceptables par rapport aux conditions requises en service.

En fonction du secteur d'application (électricité, transport, chimie, mécanique, bâtiment et travaux publics, emballage ...), l'un des objectifs principaux sera de trouver un compromis satisfaisant entre les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium et la résistance à la corrosion qui se trouve affectée par les éléments d'addition.

2) Mécanismes de corrosion sous contrainte

La fissuration par CSC des alliages de la série 7000 a fait l'objet de nombreux travaux. Les conclusions majeures de ces études sont recensées dans quatre revues bibliographiques complètes rédigées par GRUHL (19), HOLROYD (20), BURLEIGH (21) et REBOUL (22).

2.1) *Dissolution anodique ou fragilisation par l'hydrogène?*

Conformément aux deux types de réactions principales qui ont lieu à la surface d'un métal immergé dans un environnement corrosif, dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène sont les mécanismes de propagation de fissures évoqués dans la littérature. Bien que des cas de fissuration transgranulaire aient été constatés expérimentalement (20), la fissuration des alliages de la série 7000 est le plus souvent intergranulaire (15-20) et les mécanismes développés tentent surtout de rendre compte de ce fait expérimental.

2.1.1) Mécanisme de dissolution anodique

Le premier mécanisme de propagation d'une fissure de CSC dans un alliage d'aluminium a été énoncé par DIX (23) au milieu de notre siècle. DIX considère dans son mécanisme que la propagation résulte de la dissolution préférentielle "d'un chemin anodique pré-existant". Ces chemins sont les régions pour lesquelles le potentiel électrochimique est le moins noble ; à savoir les joints de grains ou les zones libres de précipités en comparaison avec la matrice. Au cours du processus qui correspond à la formation d'une pile électrochimique, la dissolution localisée produit une fissure à fort effet d'entaille. Il en résulte des concentrations de contraintes en fond de fissure et une mise à nu du métal dans une région déjà électrochimiquement active. La dissolution s'accélère alors sous le simple effet de la contrainte dans ce mécanisme.

Ce mécanisme a été universellement accepté jusqu'au milieu des années 70. Provoquée par la dissolution anodique de matière au voisinage des joints de grains, la sensibilité à la CSC de ces alliages est souvent corrélée à la sensibilité à la corrosion intergranulaire.

2.1.2) Mécanisme de fragilisation par l'hydrogène

Pour ces alliages d'aluminium, la fragilisation par l'hydrogène a longtemps été rejetée comme une impossibilité pour au moins deux raisons (15,24) :

- a) l'aluminium ne peut être fragilisé en présence d'hydrogène sec, même sous de très fortes pressions.
- b) la solubilité et la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium sont faibles.

Depuis le milieu des années 70, les obstacles cités ci-dessus ont été levés. De nombreuses preuves expérimentales se sont accumulées et viennent confirmer la possibilité d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène pour ces alliages de la série 7000. Ces principales preuves expérimentales acquises sur des alliages avec ou sans cuivre sont les suivantes:

- a) La chute de la ductilité d'alliages de haute pureté et d'alliages commerciaux (7075, 7179) après une exposition en atmosphère humide (milieu corrosif où la dissolution anodique est minimisée) et sa restauration à l'air ambiant ou sous vide (25-30).
- b) La libération d'hydrogène moléculaire (25,31) ou la visualisation en MET de bulles d'hydrogène au voisinage de joints de grains d'alliages Al-Zn-Mg de haute pureté exposés en atmosphère humide avant ou conjointement à une sollicitation mécanique (28-31). L'observation de faciès de rupture identiques pour des échantillons exposés avant ou conjointement à la sollicitation mécanique suggèrent un mécanisme commun d'avancée de fissure.
- c) La chute de la ductilité d'alliages commerciaux (7075, 7050 et 7050 "bas cuivre") due à une polarisation cathodique appliquée avant (32,33) ou conjointement à une sollicitation mécanique et l'observation de faciès de rupture transgranulaire (34-37).
- d) L'observation de stries (fissuration discontinue) sur des faciès de rupture intergranulaire d'alliages commerciaux (7017, 7018, 7079, 7010, 7075) sollicités en atmosphère humide ou en milieu chloruré (38-41).
- e) L'expérience de GRUHL (19) sur éprouvette tubulaire entaillée dont le résultat ne peut être expliqué que par une diffusion de l'hydrogène (figure 5).

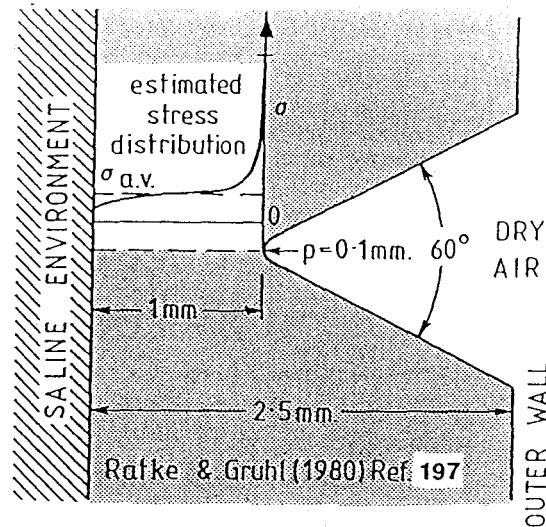


Figure 5 : Expérience de GRUHL. L'hydrogène est produit sur la surface interne du métal en contact avec la solution corrosive. Il diffuse vers le fond de l'entaille et le fragilise. La fissure se propage finalement sous l'effet de la contrainte (19).

Lorsque l'hydrogène est impliqué dans une rupture de type intergranulaire, HOLROYD (42) postule que cet élément est produit sous forme atomique à la surface et qu'il fragilise ensuite le matériau par diffusion le long des joints de grains. Concernant la fragilisation de ces alliages de la série 7000, il précise que plusieurs mécanismes basés sur différents effets de l'hydrogène ont été évoqués sans qu'aucune conclusion définitive n'ait pu être tirée : selon i) TUCK (43), CIARALDI (44) et CHENE (45) ii) TROIANO (33) et GRUHL (19) iii) LYNCH (46) et BIRNBAUM (10), le mécanisme de fragilisation pourrait être respectivement la formation d'un hydrure, la réduction des forces de cohésion ou la plasticité induite par l'hydrogène.

2.1.3) Conclusion

Les mécanismes de dissolution anodique et ceux basés sur les effets de l'hydrogène sont toujours mis en compétition pour les alliages de la série 7000. Ainsi BURLEIGH (21) précise-t-il dans une revue bibliographique publiée en 1991 qu'environ 1/3 des auteurs attribuent l'avancée de fissure par CSC à la dissolution anodique contre 2/3 à une fragilisation par l'hydrogène. Selon HOLROYD (20), dissolution anodique et effets de l'hydrogène interviennent conjointement dans le processus de fissuration des alliages de la série 7000. La dissolution anodique intervient pendant la phase d'amorçage au voisinage des joints de grains et fournit une quantité

d'hydrogène nécessaire à la propagation de la fissure. Aussi surprenant que cela puisse paraître, peu d'auteurs considèrent en définitive une telle possibilité selon laquelle les deux mécanismes apportent chacun leur contribution dans l'avancée de fissure.

Cette étude va être maintenant présentée selon cette idée de base et nous chercherons de plus à montrer que les contributions relatives de ces deux mécanismes dépendent des paramètres liés au matériau, à l'environnement corrosif et à la sollicitation mécanique imposée. C'est dans cet esprit que les résultats expérimentaux issus de la littérature vont être analysés.

2.2) Relations entre les principaux paramètres et les mécanismes évoqués

Compte tenu des intérêts à la fois scientifiques et économiques associés au phénomène de CSC des alliages de la série 7000, le nombre de publications qui traitent de ce sujet est considérable. Ainsi, il ne s'agit pas ici de passer en revue l'influence de tous les paramètres relatifs au matériau, à l'environnement corrosif et à la sollicitation mécanique sur les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène. Par souci de clarté, seule l'influence des principaux paramètres sera abordée. Dès lors, cette liste de paramètres ne pourra être considérée comme exhaustive.

2.2.1) Paramètres relatifs au matériau

Les principaux paramètres relatifs au matériau intègrent deux échelles dans le cas des alliages de la série 7000 : la "macrostructure" (échelle du grain) et la "microstructure" (échelle du précipité structural). La "macrostructure" correspond à différentes morphologies de grains selon la nature de l'alliage et le procédé d'élaboration. La "microstructure" est constituée des précipités intragranulaires, des précipités intergranulaires, des zones libres de précipités avec profils de diffusion en éléments précipitants et des éventuels éléments ségrégés. Les caractéristiques de ces divers éléments évoluent simultanément pendant le traitement thermique qui conduit au durcissement structural. Il est alors difficile de déterminer précisément l'influence relative de chacun de ces paramètres sur le(s) mécanisme(s) de fissuration impliqué(s).

2.2.1.1) Influence de la macrostructure

Deux sortes d'alliages d'aluminium à durcissement structural sont généralement caractérisées dans les études de CSC (20) : les alliages de haute pureté de laboratoire et les alliages commerciaux.

Les alliages de haute pureté ont une structure de grains équiaxe, et les alliages commerciaux, une structure fibrée fortement anisotrope due à une étape de laminage lors de l'élaboration. Il est d'usage de définir pour une telle structure trois orientations (*figure 6*) : le sens long, le sens travers-long et le sens travers-court.

Comme en témoignent les nombreux cas de rupture intergranulaire cités dans la littérature, les joints de grains sont des sites préférentiels de localisation de l'endommagement en présence d'un environnement corrosif. L'orientation de ces joints par rapport à l'axe de la contrainte principale a donc une importance primordiale vis à vis de la CSC (18,19). Un alliage commercial quelconque est d'autant plus sensible à la CSC que l'axe de sollicitation est perpendiculaire au plan des joints de grains et ce indépendamment du mécanisme d'avancée de fissure impliqué. Le sens travers-court est ainsi plus sensible à la CSC que le sens travers-long ou le sens long.

2.2.1.2) Influence de la microstructure

Précipités intragranulaires - Ces précipités sont responsables du durcissement structural des alliages de la série 7000. Dès lors, le rôle de ces précipités dans le processus de CSC a surtout été considéré sous l'angle de la plasticité, c'est à dire des interactions précipités-dislocations. Plusieurs auteurs (34,47-50) ont suggéré que la sensibilité à la CSC est d'autant plus importante que le glissement des dislocations est plan. La planéité du glissement est fonction du stade d'avancement de la réaction de précipitation et du degré de cohérence des précipités (zones de GP, η' , η) avec la matrice. Les zones de Guinier-Preston présentes au début de la réaction de précipitation sont cohérentes avec la matrice et sont facilement cisailables par les dislocations. Ces dislocations s'arrangent en bandes, ce qui localise la déformation. Ce type de déformation hétérogène est à l'origine d'empilements de dislocations au voisinage des joints de grains. Dans ce cas,

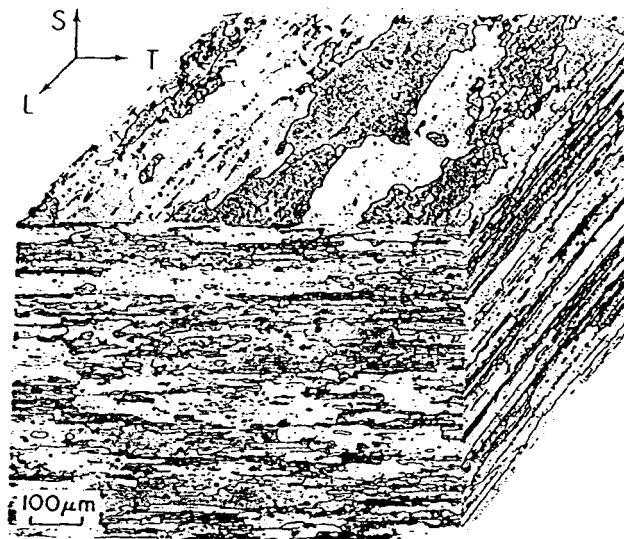


Figure 6 : Macrostructure caractéristique d'un alliage à durcissement structural laminé (47).
S : sens travers-court T : sens travers-long L : sens long

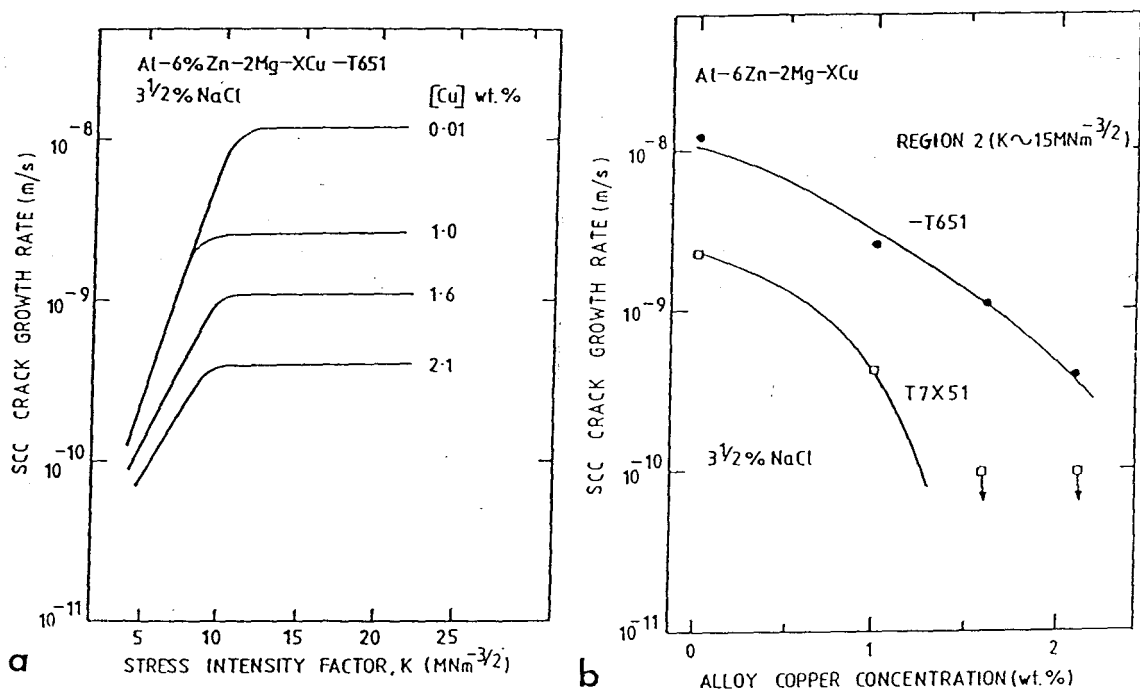


Figure 7 : Influence de la teneur en cuivre sur la vitesse de fissuration en fonction :
a) du facteur d'intensité de contrainte (50).
b) de l'état microstructural (50).

la rupture intergranulaire peut être attribuée aux concentrations de contraintes dues à ces empilements. A un stade plus avancé de la réaction de précipitation, les transitions zones de GP---> η' ---> η correspondent à une diminution du degré de cohérence entre la matrice et les précipités intragranulaires formés. Ces précipités sont alors contournés par les dislocations, ce qui rend la déformation homogène et limite les possibilités de localisation de l'endommagement mécanique.

Un tel critère permet de rendre compte du fait que la résistance d'un état microstructural sur-revenu (stade avancé de la réaction de précipitation) est meilleure que celle d'un état microstructural qui correspond au maximum de résistance mécanique. SANDERS (49) et SARKAR (50) ont également adopté ce critère pour rendre compte de l'effet du cuivre sur i) l'évolution des principales propriétés mécaniques ii) le comportement macroscopique en CSC des alliages Al-Zn-Mg-xCu (*figure 7*).

En présence de cuivre, la formation des précipités durcissants MgZn_2 est accélérée et leur fraction volumique augmentée par rapport à un alliage équivalent sans cuivre. L'augmentation de la fraction volumique améliore les propriétés mécaniques et l'augmentation de la fraction de précipités cohérents, qui rendent la déformation plus homogène, améliore le comportement macroscopique en CSC (vitesse de fissuration, seuil de non propagation).

Si de telles considérations sur le comportement mécanique sont primordiales par rapport à la localisation de l'endommagement mécanique par déformation plastique, elles ne renseignent en rien sur les mécanismes éventuels d'avancée de fissure. Le glissement plan qui localise la déformation peut en fond de fissure favoriser, soit la dissolution anodique, soit la fragilisation par l'hydrogène qui peut être transporté par les dislocations.

Précipités intergranulaires - La fissuration des alliages de la série 7000 ayant lieu le plus souvent au voisinage des joints de grains, de nombreuses corrélations entre taille, cohérence, fraction volumique, espacement et résistance à la CSC ont été publiées (20).

D'une manière générale, il ressort de ces corrélations que : plus la taille et l'espacement des précipités intergranulaires sont importants, meilleure est la résistance à la CSC et ce quel que soit le mécanisme d'avancée de fissure impliqué (figure 8).

POULOSE (51) a interprété cet effet bénéfique de taille en suggérant que, pour les alliages Al-Zn-Mg, les précipités intergranulaires de type $MgZn_2$ sont des anodes sacrificielles qui possèdent un potentiel électrochimique moins noble que celui de la matrice environnante en milieu chloruré (52,53). Plus le rapport surface anodique/surface cathodique est élevé (cas d'un état microstructural sur-revenu où les précipités sont gros et espacés), plus la dissolution des joints de grains est faible. Pour les alliages Al-Zn-Mg-xCu, PEEL (54) a montré que le cuivre participe à la formation des précipités $MgZn_2$, ce qui a notamment pour conséquence de les anoblir et de minimiser leur dissolution (figure 9).

Dans l'hypothèse d'un mécanisme où l'avancée de fissure résulte d'une fragilisation par l'hydrogène par diffusion le long des joints de grains, d'autres auteurs tels que CHRISTODOULOU (31,55) et SCAMANS (38) suggèrent que ce même effet bénéfique de taille puisse être lié au piégeage de l'hydrogène par les précipités intergranulaires. Le piégeage de l'hydrogène atomique qui se recombine sur les gros précipités limite sa diffusion intergranulaire et la fragilisation des joints de grains.

Si les études qui traitent de l'influence de ces précipités intergranulaires sur le comportement électrochimique sont nombreuses, aucune n'envisage sérieusement leur influence sur le comportement purement mécanique (à la connaissance de l'auteur).

Zones libres de précipités et profils de diffusion - THOMAS (56) et SEDRIKS (57) affirment que la déformation se localise préférentiellement dans les zones libres de précipités. Ces zones sont adoucies par rapport à l'intérieur des grains et le mouvement des dislocations y est en conséquence facilité. Cette localisation de la déformation, lorsqu'elle se produit en fond de fissure, conduit à une dépassivation et une dissolution anodique préférentielle de ces zones.

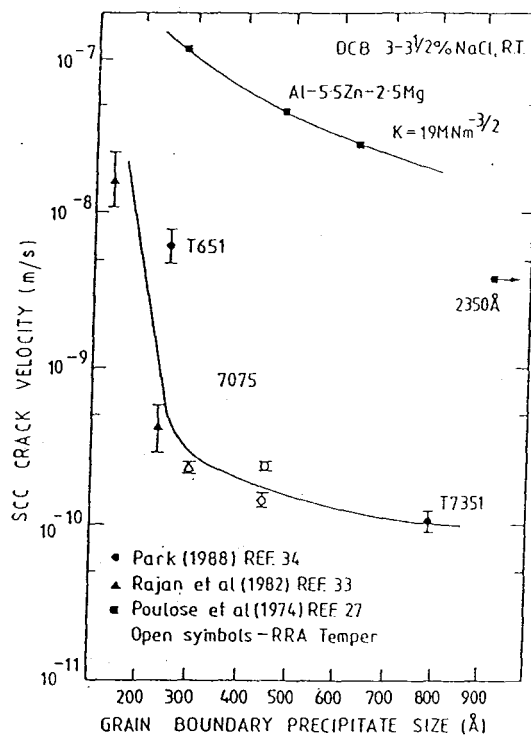


Figure 8 : Influence de la taille des précipités sur la vitesse de fissuration d'alliages Al-Zn-Mg-(Cu) (20).

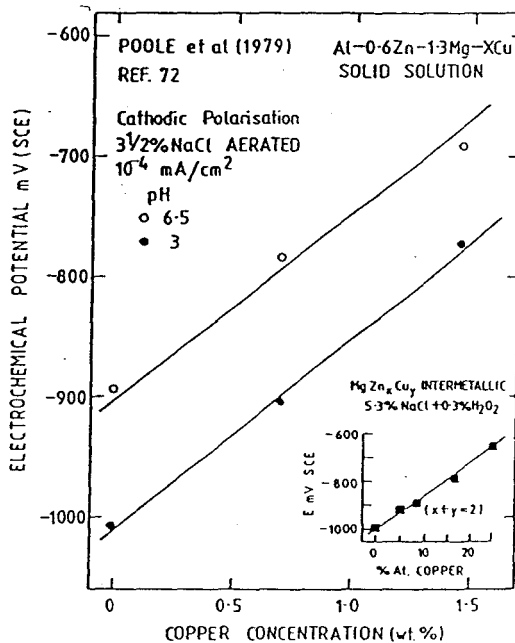


Figure 9 : Influence de la teneur en cuivre sur le potentiel électrochimique d'un alliage Al-Zn-Mg-XCu polarisé cathodiquement ($j = 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$) et sur le potentiel libre des composés intermétalliques de type Mg-Zn_x-Cu_y (54).

Outre le comportement mécanique de ces zones, le comportement électrochimique a également été pris en compte dans l'étude des mécanismes de CSC au travers de l'analyse des profils de diffusion en magnésium, zinc et cuivre (54,58-61).

Eléments "ségrévés" - Le magnésium, le zinc et le cuivre participent non seulement à la précipitation inter et intragranulaire mais ils sont aussi présents sous forme "ségrévée" aux joints de grains. Ces éléments "ségrévés" peuvent également contribuer au processus de CSC.

Ces dernières années, diverses techniques d'analyses très pointues, telles que la spectroscopie AUGER ou la MET couplée à un détecteur en énergie de rayons X, ont été développées. Grâce à la très bonne résolution spatiale de ces appareils, des profils de concentrations ont pu être réalisés au voisinage des joints de grains. La présence de magnésium "libre" (= qui ne se trouve pas sous forme de précipité $MgZn_2$) sur les joints de grains a pu être mise en évidence par plusieurs auteurs (58,59,62-64) pour divers alliages Al-Zn-Mg-(Cu). Selon VISWANADHAM (65) et TUCK (43), le magnésium a une affinité importante avec l'hydrogène et peut fragiliser les joints de grains par formation d'un hydrure. Outre le magnésium, du zinc (62,19) et du cuivre (58,59) ont été détectés sur le même type d'alliages, cependant le rôle de ces deux derniers éléments dans les mécanismes de CSC reste flou et peu discuté.

2.2.2) Paramètres relatifs à l'environnement corrosif

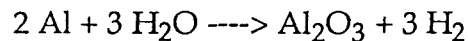
Les principaux paramètres liés à l'environnement corrosif sont sa nature, son pH et le potentiel électrochimique. Lors de l'étude de l'influence de ces paramètres sur le(s) mécanisme(s) de fissuration, il faut toujours garder à l'esprit que les conditions chimiques et électrochimiques locales en fond de fissure sont différentes de celles qui existent dans la masse de l'environnement corrosif et à la surface du matériau (66). Il est malheureusement difficile d'obtenir des résultats expérimentaux fiables de ces conditions locales en fond de fissure qui, en relation avec les conditions locales mécaniques, sont pourtant celles qui régissent la propagation.

2.2.2.1) Nature de l'environnement corrosif

Environnements aqueux et gazeux induisent des phénomènes de CSC pour les alliages de la série 7000 (18,20).

Environnement gazeux - Lorsque l'environnement gazeux est sec (hydrogène, azote, oxygène, air, argon), les alliages ne sont pas sensibles à la CSC. Cependant, dès que des traces d'eau ou de vapeur d'eau sont présentes, la propagation de fissures par CSC devient possible (18,24,48). La *figure 10* présente la corrélation qu'il existe entre la vitesse de propagation d'une fissure de CSC d'un alliage commercial Al-Zn-Mg-Cu (7075) et le taux d'humidité.

Pour les faibles teneurs en eau pour lesquelles la condensation n'est pas possible, un mécanisme d'avancée de fissure par dissolution anodique n'est pas concevable. Le seul mécanisme simple envisageable est alors celui d'une fragilisation par l'hydrogène produit par réaction entre l'aluminium et l'eau :



Environnement aqueux - Les solutions aqueuses les plus utilisées pour les essais de CSC des alliages de la série 7000 contiennent des ions chlorures. Ces ions sont reconnus pour déstabiliser les films passifs. Dissolution anodique et/ou fragilisation par l'hydrogène sont ensuite possibles conformément aux réactions anodiques et cathodiques qui se produisent en solution (67,68). Des éléments particuliers tels que As, S peuvent être ajoutés au milieu corrosif pour amplifier les effets de l'hydrogène (26,69). En présence de tels éléments, la réaction de recombinaison de l'hydrogène sous forme moléculaire à la surface du matériau est minimisée et l'hydrogène sous forme atomique peut diffuser en quantité plus importante dans le matériau.

2.2.2.2) Influence du pH

Pour les alliages d'aluminium à durcissement structural, il est généralement admis qu'en présence d'ions chlorures, le pH en fond de fissure atteint une valeur fortement acide (2,5-3,5) alors que celui de la

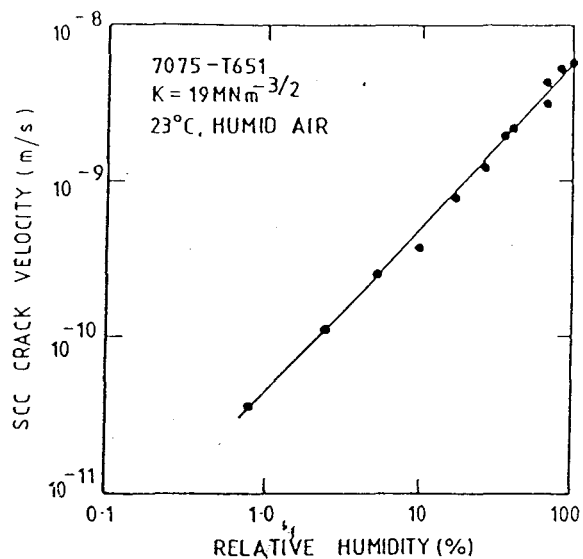


Figure 10 : Influence du taux d'humidité sur la vitesse de fissuration de l'alliage 7075 (18).

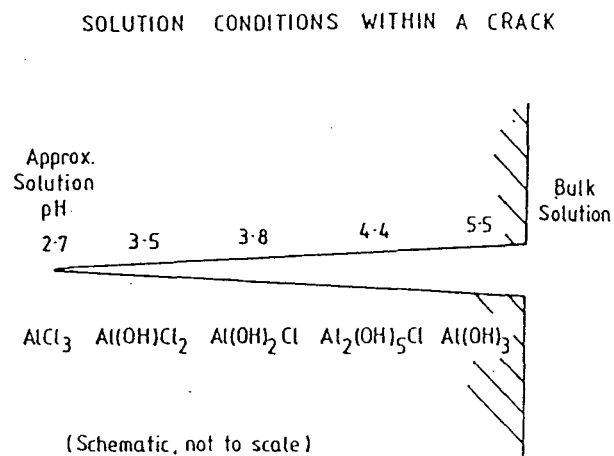


Figure 11 : Représentation schématique des conditions chimiques le long des lèvres d'une fissure de CSC qui se propage dans un alliage d'aluminium à durcissement structural en milieu chloruré neutre (20).

solution reste neutre en l'absence de polarisation extérieure. La *figure 11* schématise une telle situation.

Dans de telles conditions, la dissolution anodique est favorisée. Cependant, comme indiqué par plusieurs auteurs, en milieu fortement acide la réaction de réduction privilégiée est celle des protons qui sont présents en quantité importante. Ces auteurs considèrent qu'une fragilisation par l'hydrogène est alors envisageable (32,47,67) en l'absence de polarisation extérieure.

2.2.2.3) Influence du potentiel électrochimique

D'une manière générale, l'application d'un potentiel cathodique amplifie les effets de l'hydrogène alors qu'une polarisation anodique amplifie ceux de la dissolution anodique.

Les premières études (57,67,70) montrèrent qu'une polarisation cathodique pouvait améliorer la résistance à la CSC d'alliages Al-Zn-Mg alors qu'une polarisation anodique pouvait la détériorer. De tels résultats expérimentaux illustrés par la *figure 12* confortaient alors l'hypothèse d'un mécanisme d'avancée de fissure de CSC par dissolution anodique assistée par la contrainte.

Des études plus récentes sur des alliages Al-Zn-Mg-(Cu) montrent qu'en élargissant la gamme d'étude vers des potentiels plus cathodiques (71,72), une détérioration des propriétés mécaniques est constatée (*figure 12*). Cette constatation est à l'origine de la proposition suivante d'HOLROYD (71) : dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène opèrent conjointement et l'influence relative de ces deux mécanismes est fonction de la valeur du potentiel électrochimique.

Une telle proposition est en accord avec des résultats expérimentaux publiés antérieurement par TROIANO (32). Ces résultats de perméation de l'hydrogène en fonction du potentiel électrochimique imposé (*figure 12*) sont parfaitement corrélables à l'évolution de la détérioration des propriétés mécaniques décrite ci-dessus.

Si la fragilisation par l'hydrogène peut apparaître comme une conséquence directe de l'application d'une polarisation cathodique, il faut également considérer l'influence de l'alcalinisation de la surface de l'alliage concomitante à la réaction de réduction des protons (*figure 12 bis*). Une alcalinisation importante de la surface peut en effet favoriser la dissolution du film passif.

2.2.3) Paramètres relatifs à la sollicitation mécanique

Bien que la contrainte, la déformation ou la vitesse de déformation interviennent par définition dans le processus de CSC, aucun de ces paramètres ne privilégie à priori la dissolution anodique ou la fragilisation par l'hydrogène.

Néanmoins, la fragilisation par l'hydrogène est d'autant plus susceptible de se manifester que les contraintes triaxiales sont importantes (19,35). De telles conditions sont remplies localement lorsque le niveau de contrainte moyen est élevé mais surtout en fond d'entaille ou en fond de fissure. Sur éprouvettes entaillées, MUELLER (73) et THOMPSON (74) ont ainsi mis en évidence que la fragilisation par l'hydrogène était favorisée en mode I (traction) de déformation alors que la dissolution anodique l'emportait en mode III (torsion) pour un alliage commercial Al-Zn-Mg-Cu (7075) en milieu 1 N AlCl_3 .

III MECANISMES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE : GENERALISATION

Comme indiqué en début de chapitre, les mécanismes peuvent être regroupés en deux classes distinctes: i) les mécanismes basés sur la dissolution anodique ii) les mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène. Dans chaque classe, il faut également distinguer les mécanismes les plus récents qui mettent en valeur le rôle de la plasticité afin de rendre compte des principaux faits expérimentaux qui attestent que la fissuration par CSC résulte d'interactions entre corrosion et déformation. Rappelons que ces

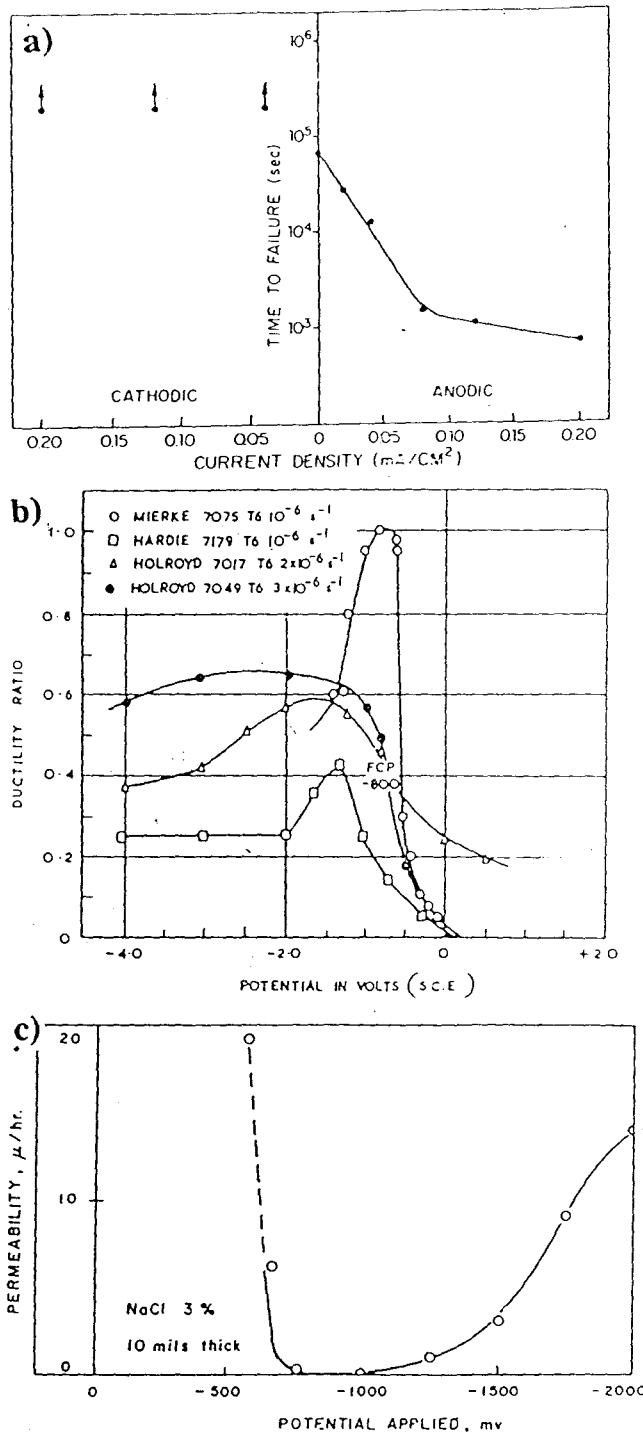


Figure 12 : a) Influence du courant imposé sur le temps à rupture d'essais à charge constante ($80\% R_{0.2}$) en milieu NaCl 3% sur un alliage Al-5,3Zn-2,5Mg (57).
 b) Influence du potentiel imposé sur la ductilité d'alliage Al-Zn-Mg-(Cu) sollicités en traction lente (71).
 c) Influence du potentiel imposé sur la perméation de l'hydrogène dans un alliage Al-Zn-Mg-Cu 7075 (32).

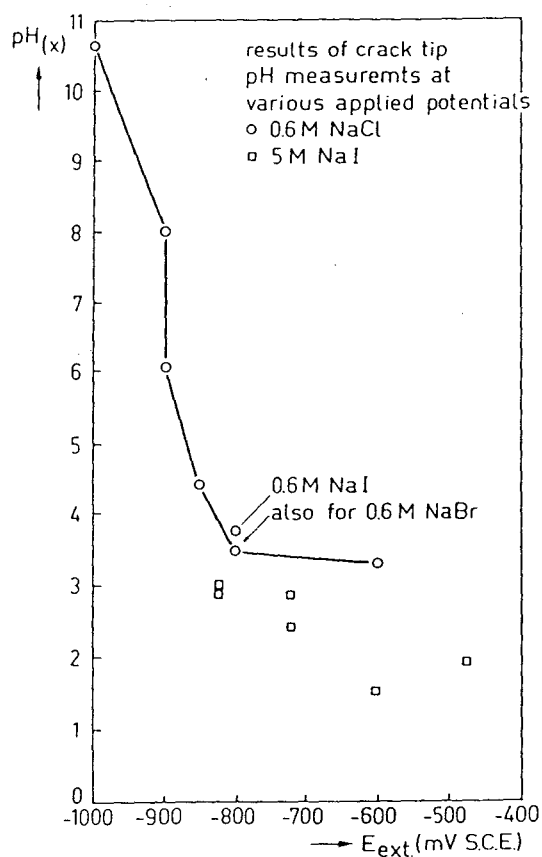
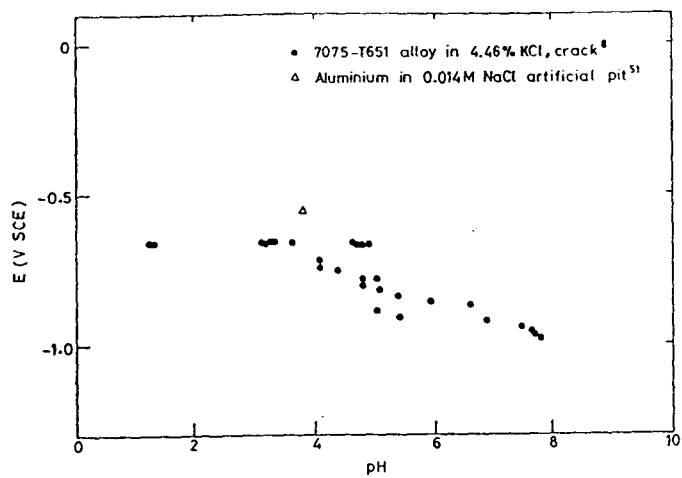


Figure 12 : Influence du potentiel électrochimique sur l'évolution du pH (66b)
 (bis)
 a) dans une cavité pour un alliage 7075 en milieu chloruré.
 b) en fond de fissure d'un alliage 7075 en milieu chloruré.

principaux faits expérimentaux très surprenants sont (4-9) : i) l'apparence fragile des faciès de rupture de CSC pour divers systèmes où le matériau étudié, de structure cubique à faces centrées, est ductile en l'absence d'environnement corrosif ii) la discontinuité de la fissuration quand la sollicitation mécanique appliquée est monotone. Dans les cas des matériaux cubiques à faces centrées où la fissuration d'apparence fragile est transgranulaire, les orientations cristallographiques de plan de fissuration les plus citées dans la littérature sont : les plans {110} et {100} (75) mais également les plans {111} qui correspondent à des plans de glissement si les observations sont réalisées à une échelle inférieure au micron (8,9,76) !!!

1) Mécanismes basés sur la dissolution anodique

Les principaux mécanismes d'avancée de fissure qui rentrent dans cette classe sont la dissolution anodique localisée par rupture de film, le clivage ou la plasticité induite par dissolution anodique.

1.1) Dissolution anodique localisée par rupture de film

Initialement proposé par LOGAN (77), ce mécanisme a été repris et actualisé par FORD (14,78,79).

Ce mécanisme suppose la présence d'un film passif à la surface du matériau. En condition de déformation localisée (dans les bandes de glissement par exemple (11)) suffisante pour rompre un film superficiel totalement ou partiellement protecteur en fond de fissure, le métal mis à nu subit une oxydation avant de se repassiver. Le fond de fissure qui se dissout joue le rôle d'anode, et les lèvres qui sont passivées jouent le rôle de cathode lors d'un événement de rupture. L'avancée de fissure dépend de la quantité de métal dissous (ou oxydé) lors d'un événement et de la fréquence de ces événements (*figure 13*). Elle peut alors être estimée grâce à la loi de FARADAY :

$$V = da/dt = M.Q_f / z.p.t_f \quad \text{avec} \quad t_f = \dot{\epsilon}_{ct} / \epsilon_f$$

où M et p désignent respectivement la masse atomique et la masse volumique du métal qui se dissout en fond de fissure, F la constante de

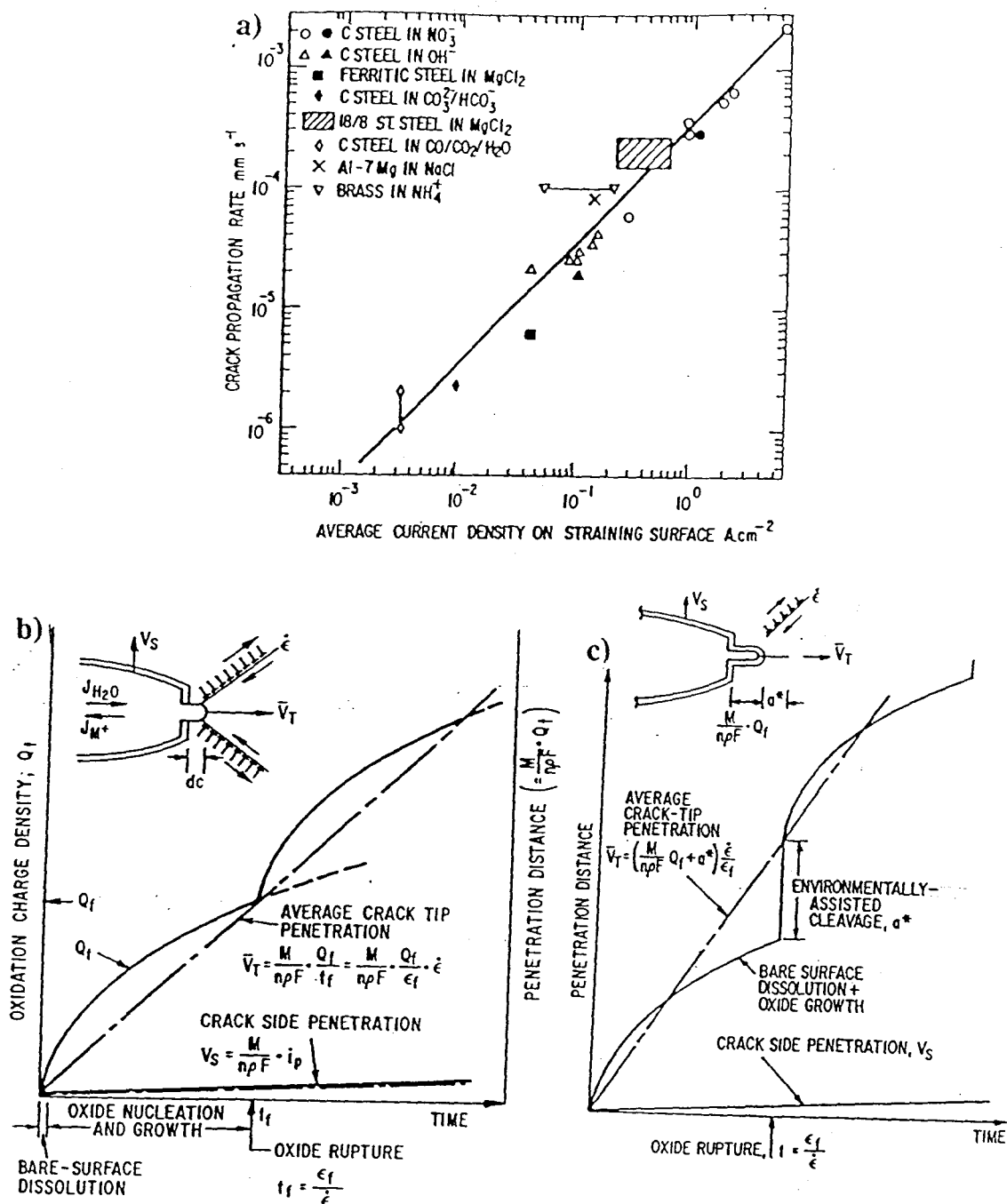


Figure 13 : Mécanisme de dissolution anodique par rupture de film (FORD)

a) Corrélations entre vitesse de fissuration et densité de courant (14).

b) Evolution théorique des vitesses d'avancée de fissure et de dissolution des lèvres en fonction du temps (14).

c) Evolution en ajoutant une composante de clivage à l'avancée de la fissure (14).

FARADAY, z le nombre d'électrons impliqués dans le processus d'oxydation d'un atome de métal, Q_f la densité de courant passant entre deux événements de rupture du film, t_f la périodicité de rupture du film, ϵ_f la déformation à rupture du film et $\dot{\epsilon}_{ct}$ la vitesse de déformation en fond de fissure.

Il apparaît au travers de cette équation que les paramètres qui gouvernent l'avancée de la fissure sont la vitesse de déformation en fond de fissure, les cinétiques relatives de dépassivation/repassivation et la densité de charge entre deux événements de dépassivation. Si les techniques expérimentales qui permettent de déterminer ces paramètres pour valider un tel mécanisme sont discutables (12), il n'en demeure pas moins qu'une bonne corrélation existe entre la vitesse de fissuration et la densité de courant pour de nombreux systèmes pour lesquels le mode de rupture est intergranulaire. Afin de prendre en compte les écarts expérimentaux constatés pour les systèmes pour lesquels la fissuration par CSC est transgranulaire d'apparence fragile, FORD a rajouté dans son équation une composante qu'il attribue à un phénomène de clivage (*figure 13*).

Si ce mécanisme semble s'appliquer au cas où la fissuration est intergranulaire, il n'explique pas le pourquoi des faciès de rupture d'apparence fragile lorsque la fissuration est transgranulaire. Pour combler cette lacune, des mécanismes basés sur les interactions entre la corrosion et la plasticité ont été proposés depuis. Dans le cadre des mécanismes qui privilégient la dissolution anodique, il s'agit du clivage ou de la plasticité induite par dissolution anodique.

1.2) Clivage induit par dissolution anodique

Trois mécanismes basés sur le concept de microclivage induit par dissolution anodique peuvent être cités: i) clivage induit par un film formé par dissolution sélective (film-induced cleavage) ii) clivage induit par adoucissement local iii) clivage induit par abaissement local du facteur d'intensité de contrainte critique par dissolution anodique.

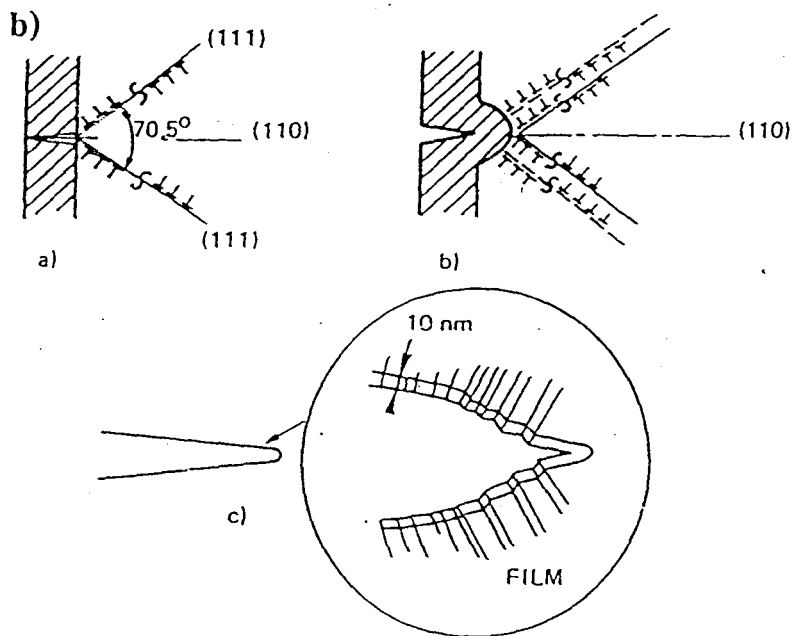
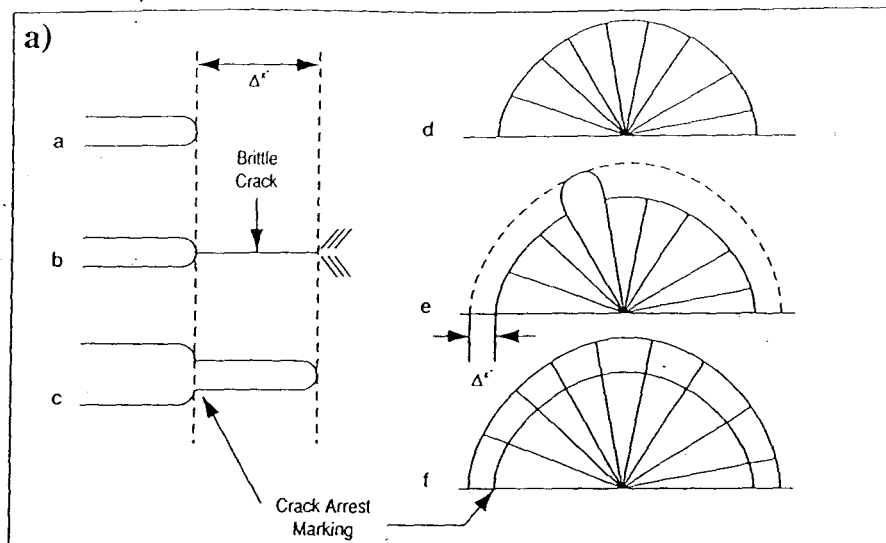


Figure 14 : Mécanisme de clivage induit par un film (SIERADZKI, NEWMAN)
 a) Représentation schématique de l'avancée discontinue de la fissure (5).
 b) Amorçage d'une fissure dans un film fragile (6).

1.2.1) Clivage induit par un film

Ce mécanisme a été développé par SIERADZKI et NEWMAN (6, 80-82) à partir de l'étude de systèmes pour lesquels l'alliage considéré a une matrice de structure cubique à faces centrées (Au-Cu, Au-Ag, Cu-Zn). Ce mécanisme repose sur l'hypothèse que la dissolution sélective de l'élément le moins noble produit une couche poreuse fragile à la surface (= film de surface) de l'alliage susceptible d'induire une propagation par clivage dans la matrice métallique ductile. D'un point de vue théorique (75,82), ce clivage est favorisé si l'émission de dislocations par l'interface film/matrice est inhibée ; c'est à dire dans des conditions où le film de surface i) est cohérent avec le substrat ii) a un paramètre de maille plus faible que le substrat. Le rôle de la dissolution est donc de créer les conditions nécessaires pour que la propagation de la fissure puisse ensuite avoir lieu par microclivage dans la matrice ductile. Sous l'effet de la contrainte, la fissure s'ouvre à nouveau et ce processus discontinu peut recommencer (*figure 14*).

Deux faits expérimentaux plaident en faveur de ce mécanisme : i) la détection de signaux d'émission acoustique et de transitoires de courants dont les caractéristiques sont compatibles avec l'observation en MEB d'une fissuration discontinue par incréments de l'ordre du micron (81) ii) une fissure qui s'amorce dans un film fragile de rhodium peut se propager de manière fragile dans un substrat de nickel parfaitement ductile (83). Si ce mécanisme est cohérent avec l'aspect fragile et la discontinuité de la fissuration des ruptures transgranulaires, il ne permet pas de rendre compte de l'orientation du plan de fissuration. D'autre part, ce mécanisme ne s'applique à l'heure actuelle que dans le cas de la fissuration transgranulaire des métaux avec couches déalliées.

1.2.2) Clivage induit par adoucissement local

Dans ce mécanisme proposé par JONES (84,85) qui s'applique aux métaux ductiles passivables, la rupture du film se fait par émergence des bandes de glissement. Ces bandes qui émergent subissent une dissolution localisée ; ce qui entraîne la formation de lacunes et a pour effet d'adoucir localement le fond de fissure écroui par la zone plastique. Ces lacunes finissent par être en sursaturation et former des bilacunes qui vont migrer sur les plans de clivage de type {100}. L'adoucissement local permet d'activer

des dislocations en fond de fissure qui glissent de manière restreinte selon les plans adoucis par la dissolution anodique. Afin de satisfaire la compatibilité entre cette zone localement adoucie en fond de fissure et la zone plastique écrouie qui l'entoure, une rupture fragile se produit le long des plans de clivage {100} affaiblis par la présence des bilacunes (*figure 15*).

La principale "lacune" de ce mécanisme est l'absence de preuves expérimentales au sujet de la formation des bilacunes et de leur migration. D'autre part, si ce mécanisme permet de rendre compte de la possibilité d'une rupture transgranulaire fragile à l'échelle macroscopique selon les plans de clivage de type {100}, il ne peut expliquer la rupture à l'échelle microscopique selon les plans de glissement de type {111} observés par DICKSON sur divers matériaux de structure cubique à faces centrées (8,76).

1.2.3) Clivage induit par abaissement local du facteur d'intensité de contrainte critique

Ce mécanisme, proposé par FLANAGAN et LICHTER (86,87) pour expliquer la fissuration transgranulaire d'apparence fragile et discontinue de monocristaux Cu-Au sollicité en milieu NaCl, entre directement en "concurrence" avec le mécanisme de SIERADZKI et NEWMAN. L'amorçage et la propagation par clivage d'une fissure sur un plan {110} orienté perpendiculairement à l'axe de sollicitation sont considérés dans ce mécanisme.

L'amorçage est expliqué à partir du mécanisme de STROH (88) proposé il y a plus trente ans : la dissolution anodique intervient sur les plans de glissements {111} et modifie ainsi l'état de contraintes au voisinage de verrous de LOMER-COTRELL (qui sont la conséquence de l'application de la sollicitation mécanique). Cet état devient tel que l'ouverture du verrou l'emporte sur le cisaillement, ce qui conduit à une fissuration sur le plan {110} (*figure 16a*). Pour que la propagation demeure de type fragile sur le plan {110}, les auteurs proposent que la dissolution anodique sélective du fond de fissure abaisse localement le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} (*figure 16b*). En fonction de la cristallographie, la fissuration est continue ou discontinue. Dans ce dernier cas (qui correspond à une propagation selon la direction $\langle 001 \rangle$) la fissure peut s'arrêter par effet

d'émission de dislocations et de relaxation par formation de bandes de cisaillement.

Ce mécanisme prévoit qualitativement très bien les faciès de rupture, plans et directions de propagation (mis à part les plans {111}), continuités et discontinuités en fonction de la cristallographie. La limite de ce mécanisme reste la vérification expérimentale de l'abaissement local du facteur d'intensité de contrainte critique par la dissolution anodique.

1.3) Plasticité induite par dissolution anodique

KAUFMAN (89,90) ne peut concevoir qu'une fissure transgranulaire de CSC puisse se propager de manière fragile dans les matériaux ductiles où le glissement est énergétiquement favorable. Selon cet auteur, la propagation transgranulaire d'une fissure dans ces matériaux ductiles résulte d'interactions extrêmement localisées en fond de fissure entre le milieu corrosif et les dislocations qui émergent. Grâce à des observations en microscopie électronique à balayage et en microscopie électronique à transmission qui montre que la plasticité est confinée à l'extrême pointe de la fissure, il affirme que la dissolution anodique préférentielle des bandes de glissement qui émergent en fond de fissure induit des concentrations de contraintes très locales qui facilitent le mouvement des dislocations dans cette région. Ce déplacement de dislocations, induit par la dissolution anodique à l'extrême pointe de la fissure, correspond à une avancée de la fissure par cisaillement. A l'échelle microscopique, l'avancée de la fissure se fait donc de manière microductile selon les plans de glissement alors que le faciès de rupture semble fragile à l'échelle macroscopique.

La principale critique qu'il est possible d'émettre au sujet de ce mécanisme est qu'il ne rend pas compte d'une éventuelle discontinuité de la fissuration, concept que l'auteur remet d'ailleurs en question.

2) Mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène

Selon CHENE (91), il semblerait que dans presque tous les systèmes métal/environnement corrosif concernés par la CSC, la réduction du proton soit possible, ne serait-ce que par la présence inévitable de traces d'eau dans tous les milieux. Ainsi est-il facile d'admettre que des mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène aient été le centre d'intérêt de plusieurs auteurs.

Les principaux mécanismes qui rentrent dans cette classe relative aux effets de l'hydrogène sont la théorie de la pression de gaz, la formation d'hydrures, la réduction des forces de cohésion du réseau métallique et la plasticité induite par l'hydrogène.

2.1) *Théorie de la pression de gaz*

Cette théorie relativement ancienne a été proposée par ZAPFFE (92). L'hydrogène absorbé dans le métal sous forme atomique s'accumule et se recombine sous forme moléculaire au niveau des défauts microstructuraux (cavités, interfaces diverses,...). Localement, les pressions en hydrogène gazeux peuvent être élevées et induire des contraintes internes suffisantes pour provoquer une fissuration du matériau.

La principale limite de ce mécanisme est l'absence de preuves expérimentales fiables qui puissent être corrélées à un calcul de la contrainte critique en fonction des pressions locales créées par les bulles d'hydrogène.

2.2) *Formation d'hydrures*

Il a été montré que les métaux qui appartiennent au groupe Va de la classification périodique de MENDELEIEV (V, Nb, Ta) et que des alliages de Zr ou Ti (93,94) sont fragilisés dans certains environnements corrosifs par formation d'hydrures.

La formation de ces hydrures, composés fragiles, est favorisée en présence d'hydrogène et par l'existence d'un champ de contraintes en pointe de fissure (*figure 17*). Sous l'effet d'une contrainte, l'hydrogène diffuse vers les zones de concentrations de contraintes, régions où le potentiel chimique de cet élément est le plus faible. Lorsque la limite de

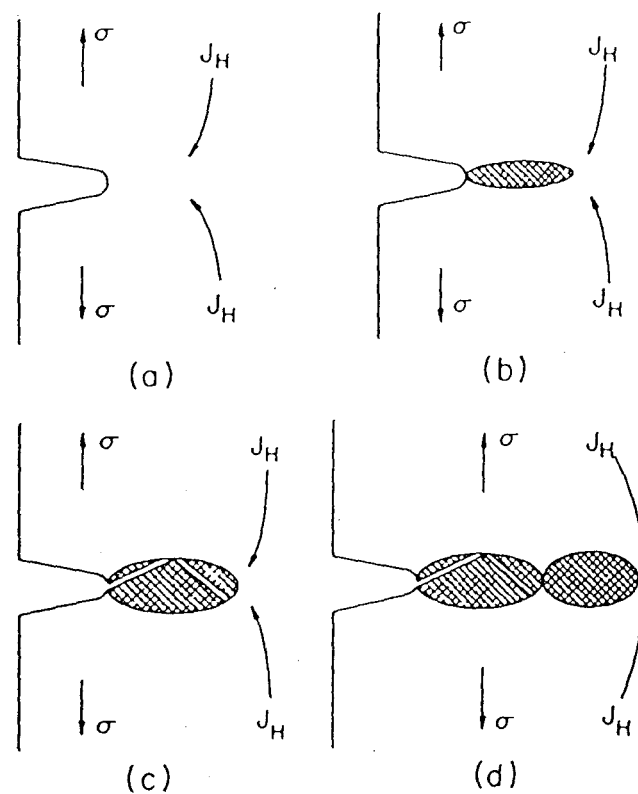


Figure 17.: Mécanisme de formation et de clivage d'un hydrure (93).

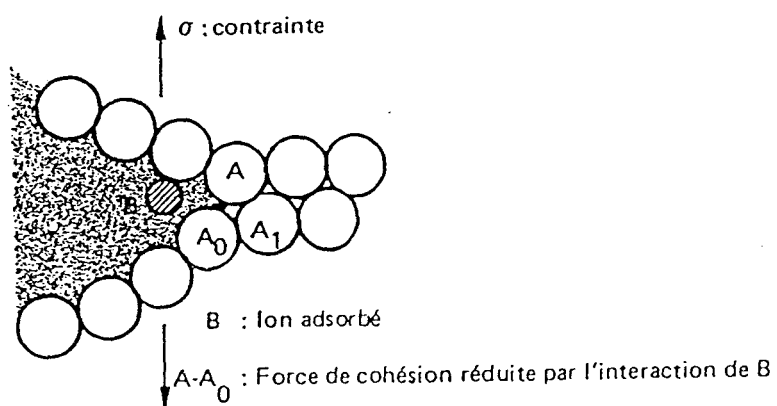


Figure 18 : Effet de l'adsorption d'hydrogène sur les forces de cohésion du réseau.

solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte, un hydrure précipite et l'avancée de la fissure se produit par clivage de ce composé fragile avant de s'arrêter dans la matrice environnante. La séquence décrite se reproduit dans le temps et conduit à une propagation discontinue.

Ce mécanisme est très restrictif puisqu'il ne considère qu'une catégorie limitée de métaux. Le problème majeur concerne la stabilité des hydrures qui reste à démontrer pour la plupart des métaux usuels.

2.3) Réduction des forces de cohésion du réseau

Les mécanismes basés sur la réduction des forces du réseau sont basés sur le fait que l'hydrogène puisse être adsorbé ou absorbé.

2.3.1) Mécanisme où l'hydrogène est adsorbé

Le principe, qui suggère que la propagation d'une fissure puisse être attribuée à l'adsorption d'hydrogène (*figure 18*), a été énoncé initialement par PETCH (95).

PETCH considère que l'hydrogène adsorbé a pour conséquence de réduire l'énergie de surface γ , facteur intervenant dans le critère de GRIFFITH. Selon ce critère, la contrainte de rupture σ_g pour un matériau fragile est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de surface γ , somme d'une énergie de surface thermodynamique γ_s et d'une énergie de déformation γ_p due à la contrainte appliquée.

$$\sigma_g = (2 E \gamma / \pi a)^{1/2}$$

où E et a désignent respectivement le module d'YOUNG du matériau et la demi longueur de la fissure.

Une diminution de l'énergie de surface γ doit donc se traduire par une diminution de la contrainte critique σ_g nécessaire à la propagation fragile de la fissure. Dans le même registre d'idées, UHLIG (96) précise que l'hydrogène adsorbé affaiblit en surface les liaisons interatomiques et que l'avancée de fissure se produit par rupture successive des liaisons.

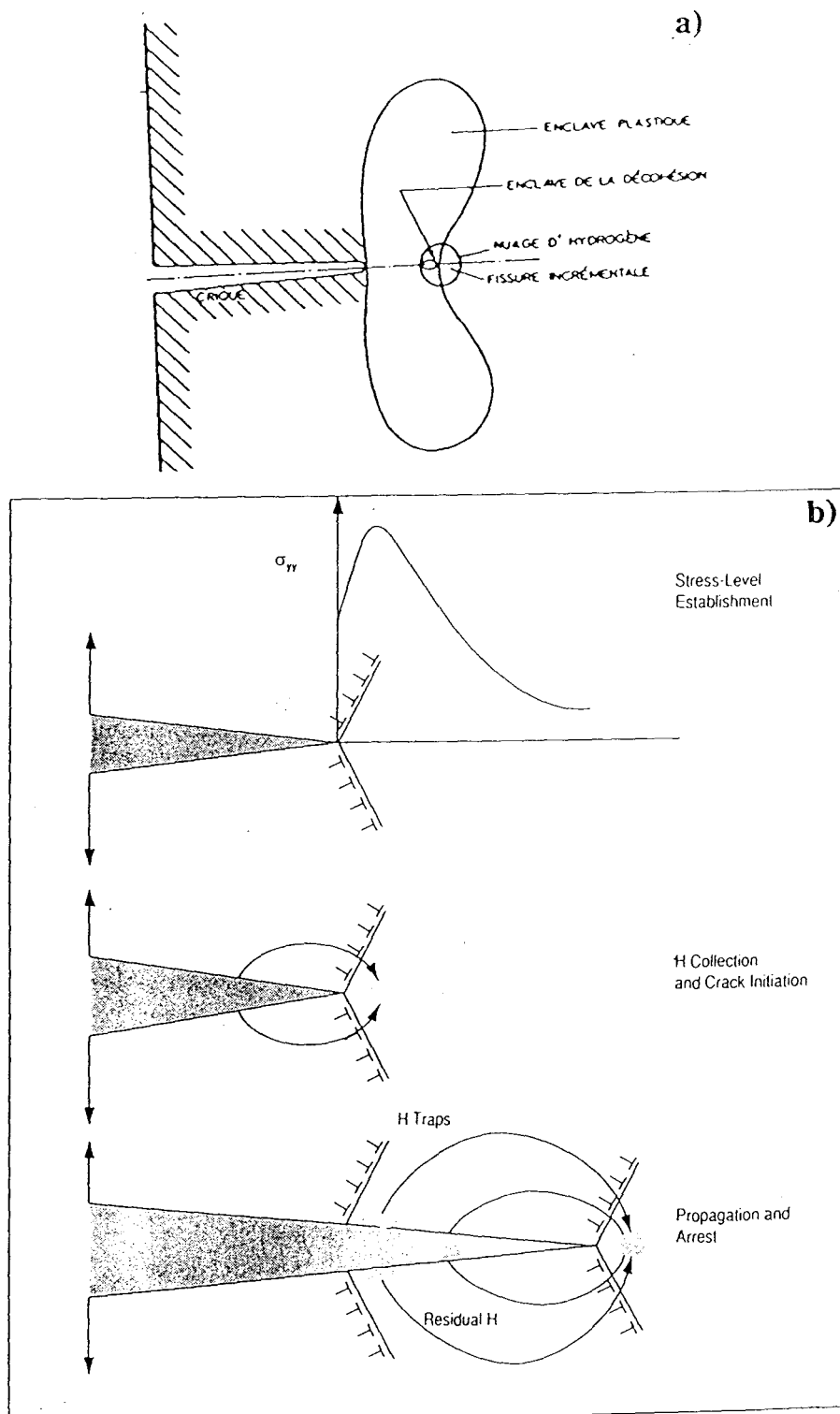


Figure 19 : Mécanisme de décohésion induite par absorption d'hydrogène (TROIANO)

a) Rupture fragile en avant du fond de fissure dans la zone plastique (98).

b) Avancée discontinue de la fissure après diffusion de l'hydrogène dans la région où les contraintes triaxiales sont maximales(99).

La principale critique qu'il est possible d'émettre au sujet de la validité d'un tel mécanisme concerne les valeurs relatives des énergies γ_s et γ_p . Dans le cas des métaux, lorsque la fissure progresse, l'énergie de surface (réduite ou non par l'hydrogène) devient négligeable devant l'énergie de déformation et un tel mécanisme ne peut plus s'appliquer. De plus, il ne rend compte d'aucun détail microfractographique caractéristique d'une fissuration par CSC.

2.3.2) Mécanisme où l'hydrogène est absorbé

Selon TROIANO (32,33,97), l'hydrogène atomique doit être absorbé pour affaiblir en volume les liaisons interatomiques proches du fond de fissure. Une rupture fragile intervient en avant du front de fissure quand les contraintes locales dépassent les contraintes de cohésion diminuées en présence d'hydrogène (*figure 19*). Comme mentionné par ORIANI (100), ce concept paradoxal de rupture fragile au sein de la zone plastique associée à la fissure implique une concentration critique élevée en hydrogène dissous dans cette région. De telles concentrations peuvent être atteintes par diffusion de l'hydrogène vers les régions où son potentiel chimique est le plus faible. Ces régions, situées au voisinage du fond de fissure, sont celles où la pression hydrostatique gouvernée par le champ de contraintes est maximale. Le chemin de fissuration précis (transgranulaire ou intergranulaire) est ensuite défini par les lieux où l'hydrogène se trouve en concentration suffisante de part le champ de contraintes (47).

D'après GERBERICH (101,102) qui a repris cet ensemble d'idées, la présence d'hydrogène absorbé en tête de fissure permet d'abaisser localement la valeur du facteur d'intensité de contrainte critique. Cette baisse locale du facteur d'intensité de contrainte critique favorise une fissuration fragile dans cette région, fissuration qui se produit néanmoins après émission de dislocations. La fissure se propage et s'arrête ensuite lorsque la concentration en hydrogène dissous en tête de fissure n'est plus suffisante pour affaiblir les liaisons interatomiques.

Le point critique commun à ces mécanismes qui font intervenir soit l'hydrogène adsorbé soit l'hydrogène absorbé reste la validation de l'idée de base. En effet, la réduction des forces de cohésion par l'hydrogène est un postulat et il n'existe pas de preuves expérimentales suffisantes qui puissent

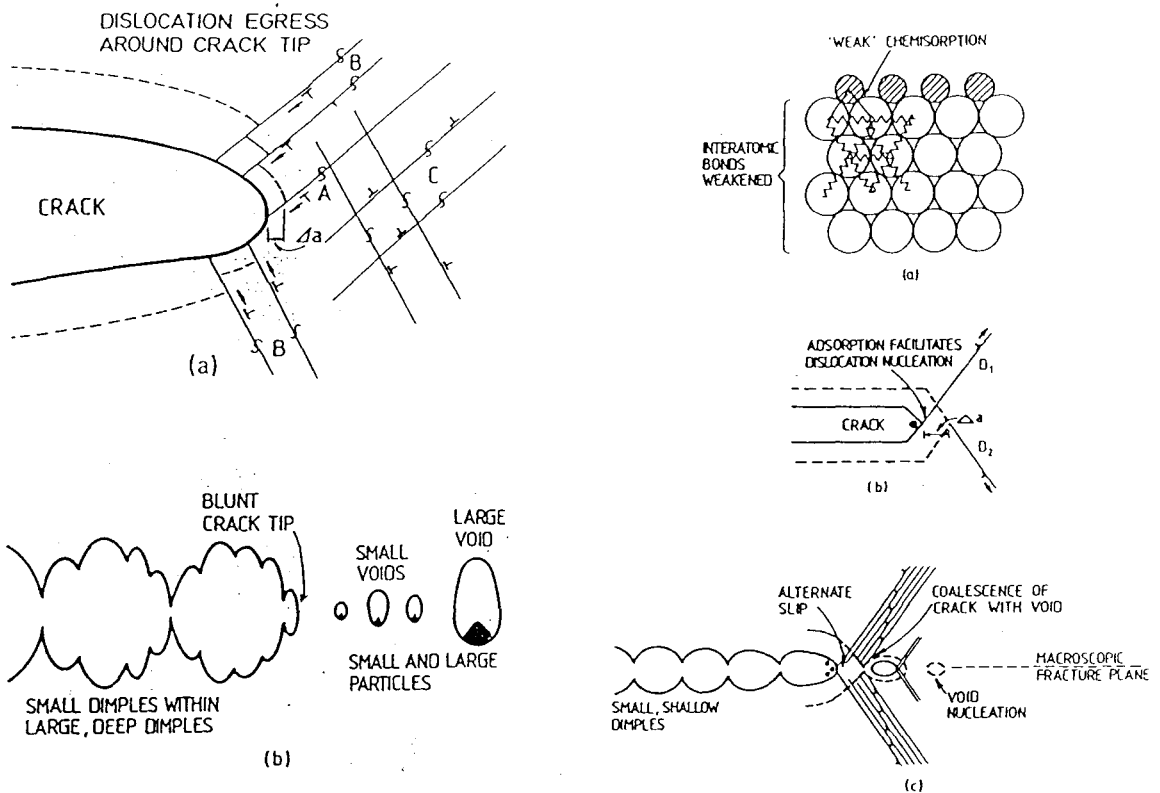


Figure 20 : Mécanisme de la plasticité induite par adsorption d'hydrogène (LYNCH)

a) Schéma de l'avancée de fissure en milieu inerte avec plasticité généralisée.

Les dislocations de type A participent principalement à l'avancée et les dislocations de type B et C à l'émoussissement de la fissure (106).

b) Schéma de l'avancée de fissure en milieu hydrogéné avec plasticité localisée.

L'émission de dislocations de type A est favorisée en fond de fissure par l'adsorption d'hydrogène par réduction des forces de cohésions. L'avancée de la fissure se fait par déplacement de ces dislocations selon des plans de glissement symétriques au plan de rupture macroscopique qui interceptent des microcavités en avant du fond de fissure (106).



actuellement le justifier de manière fiable. Des travaux sont néanmoins en cours dans cette direction (103).

2.4) Plasticité induite par l'hydrogène

Pour ces mécanismes qui font également intervenir les effets de l'hydrogène adsorbé ou absorbé sur la plasticité, c'est le cisaillement plutôt que la décohésion qui est favorisée lorsque les liaisons interatomiques sont affaiblies. Ces mécanismes émergent de l'hypothèse émise initialement par BEACHEM (104) : la présence d'hydrogène en fond de fissure permet d'activer le mouvement des dislocations dans cette région.

2.4.1) Mécanisme où l'hydrogène est adsorbé

Ce type de mécanisme a surtout été développé par LYNCH (46,105-108). Selon LYNCH (*figure 20*), l'adsorption d'hydrogène en fond de fissure favorise localement l'émission de dislocations le long des plans de glissement de type {111} pour des matériaux de structure cubique à faces centrées situés symétriquement au plan de rupture macroscopique de type {100}. L'activité de ces dislocations (type A) en fond de fissure le long de plans de glissement symétriques au plan de rupture macroscopique, favorise une avancée par coalescence avec des micro-cavités qui germent en avant de la fissure au cours de la sollicitation. Ces micro-cavités germent du fait de la plasticité généralisée (dislocations de type A, B et C) qui existe au sein de la zone plastique associée au fond de fissure.

Les similitudes frappantes de cristallographie des faciès de rupture transgranulaires d'apparence fragile (à l'échelle macroscopique) obtenus sur différents métaux de structure cubique à faces centrées (alliages d'aluminium, nickel) sollicités à des vitesses de déformations rapides en présence d'hydrogène, d'eau ou d'un métal liquide sont en accord avec ce mécanisme. En effet, pour de telles conditions expérimentales, l'hydrogène n'a pas le temps de diffuser et ne peut agir qu'en surface. La principale critique est le rôle important attribué aux micro-cavités dans ce processus de fissuration alors que celles-ci n'ont pas été mises en évidence dans la majorité des cas de CSC.

2.4.2) Mécanisme où l'hydrogène est absorbé

Le mécanisme de BIRNBAUM (10,109-112) est basé sur les mêmes idées que celui de LYNCH en intégrant une diffusion possible en volume de l'hydrogène selon le processus décrit par TROIANO (97). Dans les régions où une concentration critique en hydrogène dissous est atteinte, la contrainte d'écoulement plastique diminue par rapport au reste du matériau. Il en résulte alors une émission préférentielle de dislocations dans ces régions situées au voisinage du fond de fissure et une avancée de la fissure microductile le long des plans de glissement. Ce mécanisme repose sur des observations in situ en MET pour différents systèmes (alliages d'aluminium, nickel, fer). Suite à ces observations, l'auteur affirme que ce mécanisme de rupture transgranulaire peut être étendu à la rupture dite intergranulaire. Cette rupture dite intergranulaire serait en fait localisée le long de plans de glissement situés de part et d'autre du joint de grain. Il nuance cependant son raisonnement en précisant qu'une rupture intergranulaire puisse également se produire par décohésion si l'hydrogène diffuse dans les joints de grains et les fragilise en réduisant leur énergie de cohésion.

Il est important de signaler que, dans la littérature, la majorité des auteurs pensent que les mécanismes de rupture transgranulaire et de rupture intergranulaire sont fondamentalement différents. En ce sens, le concept émis par BIRNBAUM qui se veut unificateur est original. BIRNBAUM et LYNCH affirment que l'effet de l'hydrogène respectivement absorbé ou adsorbé est de produire un faciès de rupture en CSC d'apparence fragile à l'échelle macroscopique alors que la propagation de la fissure est microductile à une échelle microscopique. En ce sens, le rôle de l'hydrogène est analogue à celui de la dissolution anodique dans le mécanisme de KAUFMAN par rapport au mécanisme d'avancée de fissure. Dans les deux cas, il est possible d'émettre une critique commune à ces deux mécanismes : ils ne rendent pas compte d'une discontinuité éventuelle de la fissuration. Dès lors, le lien entre la plasticité qui ne cesse d'augmenter (dans de tels mécanismes) et la réduction macroscopique de la ductilité devient difficile à saisir et mérite d'être précisé.

IV SYNTHÈSE ET SITUATION DE NOTRE TRAVAIL

Cette bibliographie montre que la fissuration par CSC est un phénomène complexe de part le nombre de paramètres impliqués qui sont relatifs au matériau, à l'environnement corrosif et à la sollicitation mécanique. Ce phénomène est la conséquence d'un effet de synergie entre un endommagement mécanique et un endommagement électrochimique extrêmement localisés en fond de fissure qui se traduit in fine par une chute macroscopique de la ductilité. La procédure expérimentale la mieux adaptée pour étudier le phénomène et le(s) mécanisme(s) de la fissuration par CSC est alors une approche qui intègre à la fois l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. C'est sous cet angle que nous étudierons la CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré en couplant des essais de traction lente à des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Les essais de traction lente ont pour but de caractériser le niveau de sensibilité à la CSC ; et les observations microscopiques de déceler des détails microfractographiques caractéristiques afin d'identifier le(s) mécanisme(s) de fissuration le(s) plus probable(s).

L'analyse des résultats expérimentaux qui concernent la CSC des alliages de la série 7000 met en valeur les paramètres pertinents qui régissent la fissuration. Ces paramètres sont : i) l'état structural (macrostructure et microstructure) pour le matériau ii) le potentiel électrochimique pour l'environnement corrosif iii) la contrainte, la déformation ou la vitesse de déformation en fonction de la sollicitation mécanique choisie. Si l'influence de ces paramètres sur le niveau de sensibilité à la CSC est, dans l'état actuel de nos connaissances, bien cernée, celle sur le(s) mécanisme(s) impliqué(s) reste ambiguë. Les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène sont toujours mis en compétition pour expliquer la fissuration par CSC des alliages de la série 7000.

En effet, même s'il est clair que, a) le sens travers-court est le plus sensible à la CSC b) qu'un état microstructural sur-revenu T7X est plus résistant à la CSC qu'un état qui correspond au maximum de résistance mécanique T6 c) que les précipités transgranulaires et les zones libres de

précipités influent sur la plasticité d) que l'existence de profils de diffusion affecte localement l'intensité des réactions anodiques et des réactions cathodiques, il n'existe pas de preuve expérimentale catégorique en faveur d'un mécanisme de dissolution anodique OU d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène.

L'objectif principal de notre étude est de faire la part des choses entre ces deux mécanismes dans le cas de l'alliage 7150 sollicité en traction lente en milieu chloruré en fonction de : i) l'état microstructural via différents traitements thermiques (T6, T76 et T74) ii) le potentiel électrochimique iii) la vitesse de déformation. Cet alliage texturé sera sollicité en sens travers-court, sens réputé pour être le plus sensible à la CSC.

Cette polémique sur le(s) mécanisme(s) de propagation de fissures par CSC pour les alliages de la série 7000 est en tout point identique à celle qui concerne en règle générale l'ensemble des les métaux et alliages passivables. Il semble donc intéressant de classer les nombreux mécanismes proposés dans la littérature en deux familles distinctes : i) les mécanismes basés sur les effets de la dissolution anodique ii) les mécanismes basés sur les effets de l'hydrogène. Dans la mesure où la fissuration par CSC est le résultat d'"interactions entre corrosion et déformation", cette manière de classer permet non seulement de mettre en valeur le rôle des réactions électrochimiques mais aussi le rôle de la plasticité. Comme pour les alliages de la série 7000, ces mécanismes qui s'appuient de plus en plus sur l'interprétation de détails microfractographiques caractéristiques (apparence fragile et discontinuité de la fissuration pour les matériaux de structure cubique à faces centrées soumis à une sollicitation monotone !!!) ne s'intéressent qu'à la propagation des fissures et sont généralement mis en compétition de manière mutuellement exclusive.

En regard de ces points critiques, un objectif complémentaire de cette thèse est d'interpréter les résultats expérimentaux de notre étude dans le cadre du modèle de T. MAGNIN. Ce modèle, basé sur le concept d'interactions entre la corrosion et la plasticité à partir de l'observation de détails microfractographiques caractéristiques, considère que dissolution anodique et effets de l'hydrogène opèrent conjointement en activant de manière identique la plasticité en fond de fissure. La contribution relative de ces mécanismes au processus de fissuration dépend des facteurs

électrochimiques et mécaniques. Une attention particulière sera portée à la phase d'amorçage des fissures lors de notre étude pour compléter ce modèle qui n'explique aujourd'hui que la phase de propagation.

CHAPITRE II

**PRESENTATION DE LA
PROCEDURE EXPERIMENTALE ADOPTEE :**

**APPROCHE MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE
DU PHENOMENE ET DES MECANISMES
DE FISSURATION PAR CSC**

L'objectif de ce chapitre est de présenter la procédure expérimentale adoptée pour étudier la fissuration par CSC de l'alliage 7150 sollicité en traction lente en sens travers-court en milieu chloruré (NaCl 3%). Cette procédure expérimentale est définie par rapport aux paramètres pertinents qui sont susceptibles de gouverner la fissuration par CSC : l'état microstructural pour le matériau, le potentiel électrochimique pour l'environnement corrosif et la vitesse de déformation pour la sollicitation mécanique choisie.

Cette procédure expérimentale met particulièrement en valeur :

- l'intérêt de caractériser le comportement électrochimique du couple alliage 7150/milieu NaCl 3% (c'est à dire les interactions entre le matériau et l'environnement corrosif) par des essais électrochimiques.
- l'intérêt de caractériser le comportement mécanique de l'alliage 7150 dans la gamme de vitesses de déformation étudiée (c'est à dire les interactions entre le matériau et la sollicitation mécanique) par des essais mécaniques de traction en milieu inerte.
- l'intérêt de coupler une approche macroscopique, l'essai de traction lente, à une approche microscopique, la microscopie électronique à balayage, pour caractériser le comportement en CSC de l'alliage 7150 en milieu NaCl 3% (c'est à dire les interactions matériau/environnement corrosif/sollicitation mécanique).

I MATERIAU ET ENVIRONNEMENT CORROSIF

1) Présentation du matériau (17,47,113-117)

Notre étude porte sur un alliage d'aluminium à durcissement structural de la série 7000 qui contient du cuivre. Il s'agit de l'alliage commercial 7150, version modifiée de l'alliage 7050, qui nous a été fourni par PECHINEY CRV. Cet alliage est principalement utilisé dans l'industrie aéronautique à la fois pour ces caractéristiques mécaniques élevées, mais également pour sa légèreté et sa bonne résistance à la CSC statique.

1.1) Composition chimique

La composition chimique de l'alliage 7150 est indiquée en pourcentage massique dans le *tableau II* :

Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Cr	Ti	Fe	Si
6.07	2.35	2.12	0.1	0.016	0.01	0.03	0.07	0.044

Tableau II: Composition chimique de l'alliage 7150 (% massique).

Les fortes teneurs en zinc et magnésium confèrent à l'alliage une bonne résistance mécanique en participant directement à la précipitation à l'origine du durcissement structural. Le cuivre renforce ces propriétés mécaniques et la résistance à la CSC. Le manganèse, le chrome et le zirconium limitent la recristallisation en bloquant le mouvement des joints de grains. Le fer et le silicium sont des impuretés qui ne peuvent être totalement éliminées lors de l'électrolyse de l'aluminium. La matrice d'aluminium a une structure cubique à faces centrées.

1.2) Elaboration

La gamme de fabrication de cet alliage, résumée sur la *figure 21*, peut être scindée en deux phases qui correspondent respectivement à une mise

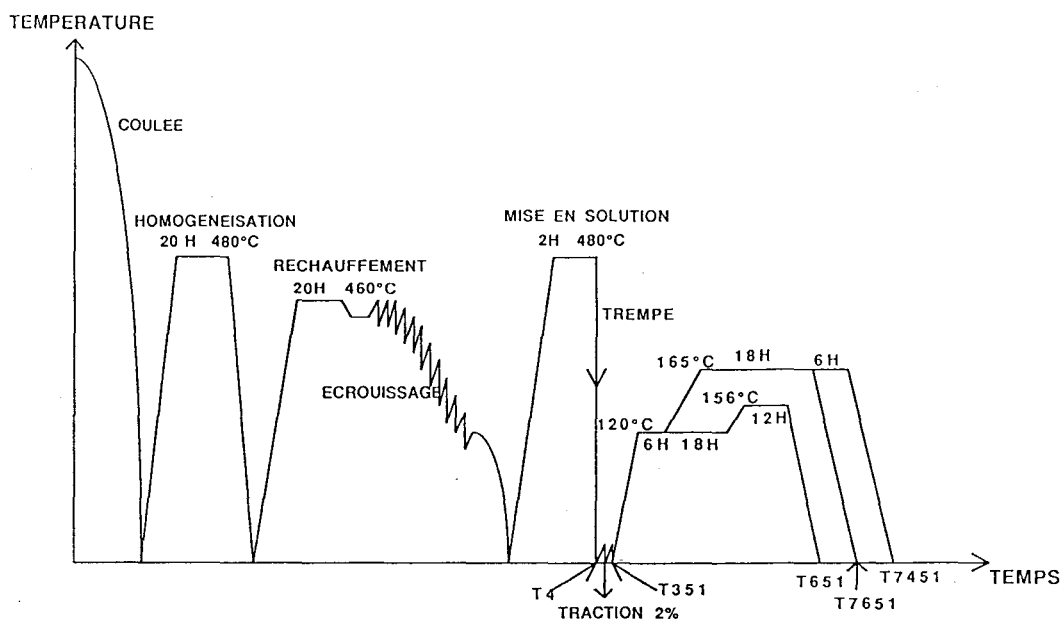


Figure 21 : Représentation schématique de la série d'opérations métallurgiques de l'élaboration d'un alliage 7150 (115).

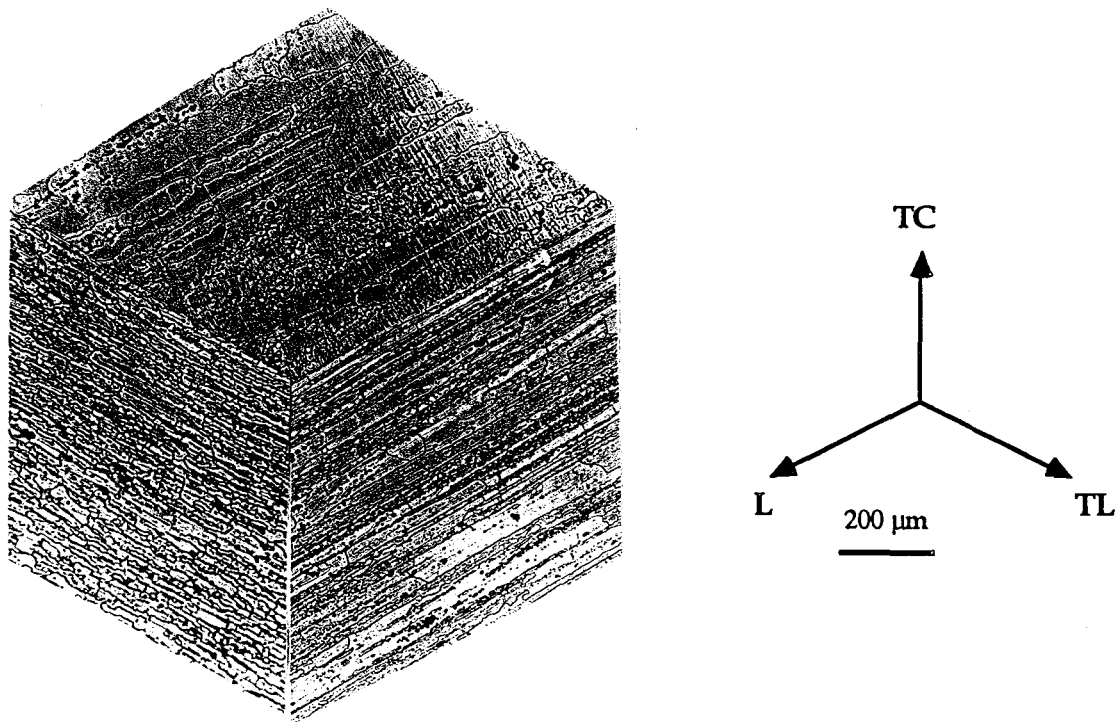


Figure 22 : Macrostructure caractéristique d'un alliage 7150 (Réactif de Keller).
TC : Travers-court TL : Travers-long L : Long

en forme et à un traitement thermique spécifique du durcissement structural. Cette gamme de fabrication confère à l'alliage 7150 une macrostructure et une microstructure qui sont caractéristiques des alliages commerciaux d'aluminium à durcissement structural (15-20,47). La macrostructure obtenue à la fin des opérations est indépendante du traitement thermique final. Cette macrostructure, présentée sur la *figure 22*, est constituée de gros grains aplatis et étirés dans la direction de laminage ainsi que de petits grains recristallisés.

1.2.1) Macrostructure: une structure fibrée

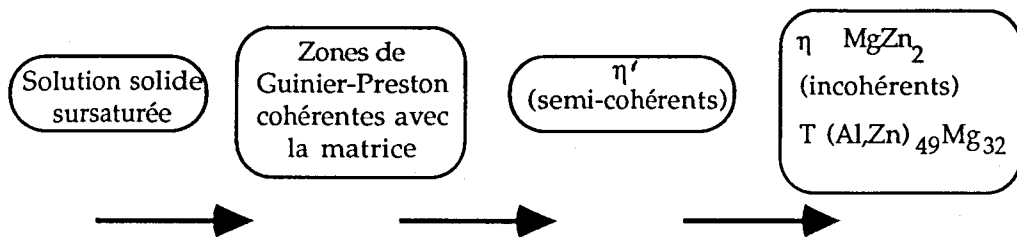
Pendant la phase de mise en forme, l'alliage est d'abord coulé verticalement en continu sous forme d'une plaque. L'épaisseur initiale de cette plaque dépend de celle désirée pour le produit fini. Cet alliage brut de coulée, fortement chargé en éléments d'addition, se caractérise par une structure dendritique et contient de fortes hétérogénéités chimiques et des particules grossières indésirables. Afin d'homogénéiser la solution solide, la plaque est ensuite portée à 480°C pendant 20 h. La plaque peut ensuite être laminée à chaud puis éventuellement à froid pour atteindre l'épaisseur désirée (36 mm pour l'alliage 7150 utilisé lors de notre étude). Cette opération distord et fragmente les grains; il rompt les particules insolubles non dissoutes lors de l'homogénéisation et les redistribue dans la direction de laminage. Après cette étape, l'alliage présente une structure fibrée fortement anisotrope. Outre cette texture morphologique, il faut signaler l'existence d'une texture cristallographique pour laquelle la composante gossienne {110} <100> est la plus représentée (118).

1.2.2) Traitement thermique et microstructure: le durcissement structural

Cette seconde phase comprend le traitement thermique spécifique final qui conduit au durcissement structural par précipitation et confère à l'alliage ses propriétés mécaniques élevées.

Cette seconde phase de l'élaboration débute par une mise en solution à haute température et une trempe rapide pour ramener sans décomposition la solution solide sursaturée à température ambiante. L'alliage subit ensuite une traction de 2% qui permet i) un détensionnement des contraintes résiduelles issues de la trempe ii) de

rendre la précipitation ultérieure plus homogène en générant des dislocations (sites privilégiés de précipitation). L'étape fondamentale, le durcissement structural, consiste finalement en un vieillissement naturel (maturation à température ambiante) ou un vieillissement artificiel (revenu à une température comprise entre 120°C et 170°C). Pendant cette étape, ce durcissement structural des alliages de la série 7000 est lié à la germination et croissance de précipités intragranulaires selon la séquence suivante :



Pour l'alliage 7150 comme pour les autres alliages de la série 7000 contenant du cuivre, le cuivre participe à cette séquence de précipitation en favorisant la transition zones de Guinier-Preston ---> précipités η et en stabilisant à la fois les précipités η' et η . Cette précipitation intragranulaire, responsable du durcissement structural, est couplée à une précipitation intergranulaire qui s'accompagne de zones libres de précipités de part et d'autre des joints de grains. Cette précipitation intergranulaire est à l'origine de profils de diffusion en éléments précipitants (magnésium, zinc et cuivre) dans ces zones libres de précipités.

Trois états microstructuraux ont été étudiés (figure 21). Le premier, désigné T6, correspond à un état microstructural au maximum de résistance mécanique et les deux autres, désignés T76 et T74 à des états microstructuraux sur-revenus. La caractérisation précise des différentes microstructures n'a pas été intégrée dans cette étude. Une telle analyse microstructurale nécessite en effet de nombreuses observations en microscopie électronique en transmission pour déterminer pour chacun des états microstructuraux : i) la fraction volumique, la taille et l'espacement des précipités inter et intragranulaires ii) la taille des zones libres de précipités et les profils de diffusion en magnésium, zinc et cuivre iii) les éléments ségrégés.

Les états microstructuraux T6, T76 et T74 peuvent être caractérisés par des essais macroscopiques tels que l'essai de traction ou l'essai de dureté. Les résultats de ces essais qui permettent de différencier ces états microstructuraux sont donnés dans le *tableau III* :

	R 0,2% (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	HV (500g)
T6	515	582	4,4	206
T76	475	546	5,1	180
T74	445	523	5,6	162

Tableau III : Caractéristiques mécaniques des différents états microstructuraux de l'alliage 7150.

2) Présentation de l'environnement corrosif

Pour un matériau donné, il n'est pas possible de parler de résistance à la CSC sans définir l'environnement corrosif dans lequel ce phénomène est susceptible de se produire. Dans le cas d'un matériau industriel, au delà du caractère fondamental, il faudra choisir un milieu d'étude qui se rapproche le plus des conditions d'utilisation ou qui soit réputé plus sévère (3,119).

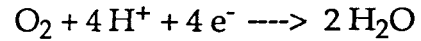
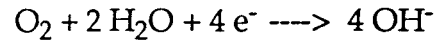
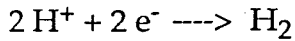
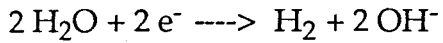
2.1) Caractéristiques physico-chimiques

Pour les alliages de la série 7000 qui sont utilisés principalement dans l'industrie aéronautique, l'environnement corrosif le plus agressif dans lequel les avions peuvent se déplacer ou être en stationnement est l'atmosphère marine (16). Ainsi pour ces alliages, les solutions agressives utilisées en laboratoire contiennent le plus souvent des ions chlorures (71, 120-122).

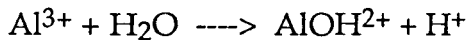
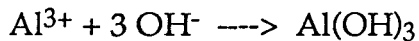
Dans le cadre de notre étude, l'environnement corrosif choisi est une solution de chlorure de sodium à 3% (NaCl 30 g/l) à base d'eau déminéralisée. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante pour laquelle cette solution a un pH de 6,5-7,5 lorsqu'elle est naturellement aérée. Cette solution peut être désaérée par un gaz inerte (l'argon dans notre cas).

2.2) Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques associés à cet environnement corrosif sont principalement la réaction de dissolution anodique de l'aluminium et les réactions cathodiques liées à la réduction du proton et de l'oxygène de l'air:



Même si notre environnement corrosif a un pH voisin de la neutralité, les réactions qui se produisent en milieu acide ont également été indiquées puisque la solution utilisée n'est pas tamponnée. Celle ci peut en effet subir une variation globale de pH ou des variations locales importantes au voisinage de la surface du matériau ; surtout s'il est sujet à un phénomène de corrosion localisée quelconque. Pour les alliages d'aluminium immergés en milieu chloruré à un pH voisin de la neutralité, il peut s'agir de corrosion par piqûres, de corrosion galvanique, de corrosion intergranulaire, de corrosion feuilletante ou de corrosion sous contrainte (16,123). Outre les réactions électrochimiques, des réactions chimiques de précipitation, d'hydrolyse et de complexation contribuent aussi à ces diverses formes de corrosion localisée (20,123,124). Deux exemples de ces réactions sont donnés ci-dessous :



Pour notre étude des mécanismes de CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré neutre, ces diverses réactions devront être prises en compte puisque nous avons affaire à un phénomène de corrosion localisée.

3) Spécificité du couple matériau/milieu : caractérisation du comportement électrochimique

3.1) Importance du phénomène de passivation (13,125,126)

En présence d'un milieu corrosif, la stabilité du film passif d'oxyde d'alumine qui se forme spontanément à l'air sur l'alliage 7150 (comme sur l'aluminium et tous ses alliages) ou dans l'eau (*figure 23*) va jouer un rôle fondamental. Ce film passif constitue une barrière qui protège le métal sous-jacent de l'agression de l'environnement corrosif. Pourtant, pour qu'une fissuration par CSC puisse s'amorcer et se propager, il est nécessaire que l'environnement corrosif soit en contact avec le métal sous-jacent par définition du phénomène en question. La déstabilisation du film passif est ainsi une étape limitante de la fissuration par CSC dont il faut en préciser les causes éventuelles.

D'une manière générale, les caractéristiques physico-chimiques d'un film passif dépendent du métal sous-jacent et de l'environnement corrosif en conditionnant ses propriétés protectrices. Bien que ce film passif soit une protection efficace contre la corrosion uniforme, il ne doit pas être considéré comme stable mais à l'état stationnaire, en équilibre permanent avec l'environnement. Dès lors, cette évolution permanente le rend sensible à des agents extérieurs susceptibles de le déstabiliser et de le rompre localement. Différentes causes individuelles ou combinées peuvent contribuer à l'origine à cette déstabilisation par localisation de l'endommagement électrochimique et/ ou mécanique : i) des causes microstructurales (inclusions, particules, joints de grains...) ii) des causes liées à l'environnement corrosif (ions Cl^- , pH, potentiel) iii) des causes mécaniques (déformation du substrat, fragilité du film).

Compte tenu des causes multiples de localisation de l'endommagement électrochimique et/ou mécanique, il faut préciser dans toute étude de fissuration par CSC si l'application de la sollicitation mécanique est nécessaire à la déstabilisation du film passif. Il est alors indispensable de débiter toute étude qui s'intéresse aux mécanismes de fissuration par CSC par une analyse des interactions entre le matériau et

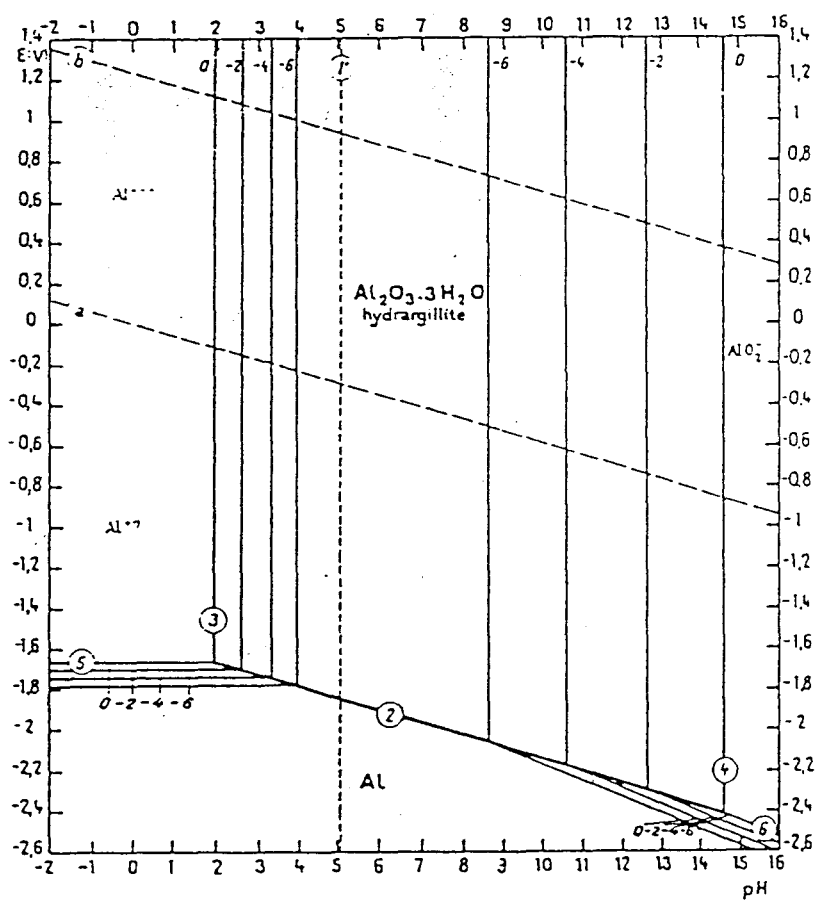


Figure 23 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système aluminium-eau à 25°C d'après M. POURBAIX (127).

l'environnement corrosif en l'absence de contraintes mécaniques en fonction du temps et des conditions électrochimiques.

Dans notre cas, il s'agira de caractériser le comportement électrochimique spécifique du système alliage 7150/milieu NaCl 30 g/l vis à vis de la stabilité du film passif. Dans le cadre de notre étude des mécanismes de fissuration par CSC, cette analyse du comportement électrochimique permettra de définir des valeurs de potentiels pour lesquelles i) l'alliage 7150 est susceptible de se fissurer par CSC en milieu NaCl 30 g/l ii) un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène est favorisé.

3.2) Stabilité du film passif: techniques expérimentales

3.2.1) Principe général et dispositif expérimental

La caractérisation du comportement électrochimique d'un couple métal passivable/environnement corrosif se fait classiquement au moyen d'essais potentiocinétiques, d'essais galvanostatiques et potentiostatiques (que nous couplerons à des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage pour décrire l'endommagement). Ces essais sont basés sur la possibilité de modifier par polarisation extérieure l'état d'équilibre entre les réactions anodiques de dissolution et les réactions cathodiques de réduction (pour lesquelles les courants associés se compensent lorsque le métal est simplement immergé dans l'environnement corrosif).

Si le paramètre fondamental lié au matériau est l'état microstructural, celui lié au milieu corrosif est le potentiel électrochimique qui régit les réactions d'oxydo-réduction. L'application d'un potentiel permet de privilégier soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques. En relation avec les mécanismes de fissuration par CSC, cela signifie qu'il est possible de privilégier respectivement les mécanismes basés soit sur les effets de la dissolution anodique, soit sur les effets de l'hydrogène.

La réalisation de ces essais nécessite une cellule électrochimique standard (*figure 24*) reliée à un potentiostat. La liaison est assurée par trois électrodes qui permettent de moduler le potentiel électrochimique : une

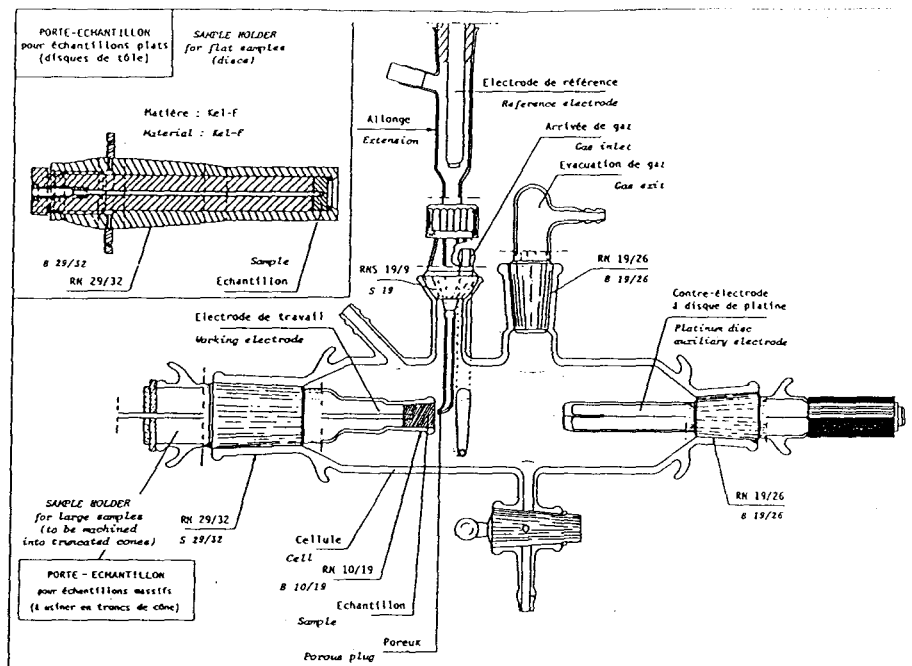


Figure 24: Description de la cellule électrochimique.

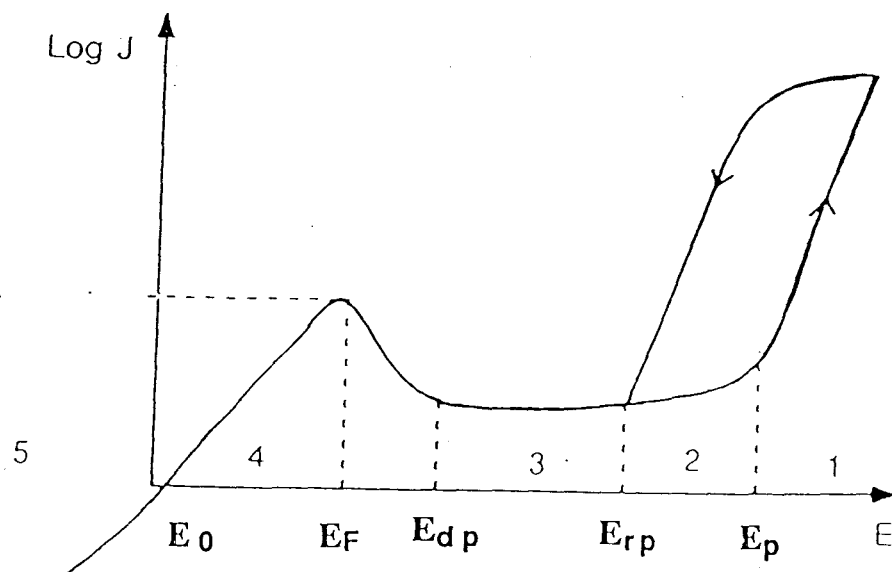


Figure 25: Représentation schématique des domaines de potentiels caractéristiques d'un métal passif (129).

électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturé (ESC) et une électrode auxiliaire en platine. Le matériau sous forme d'une pastille est l'électrode de travail, l'électrode de référence permettant une mesure du potentiel électrochimique et l'électrode auxiliaire permettant d'imposer une consigne de courant ou de potentiel. Les échantillons sont prélevés pour les trois états microstructuraux dans les plaques de telle sorte que la normale à la surface exposée au milieu corrosif soit le sens travers-long. En effet, un tel choix facilite la description de l'endommagement par rapport à la texture morphologique à partir des observations optiques et microscopiques. Avant l'immersion dans le milieu corrosif, ces échantillons sont polis mécaniquement jusqu'au micron et sont nettoyés aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée.

3.2.2) Essais potentiocinétiques

3.2.2.1) Description générale de l'essai

Ces essais consistent à réaliser un balayage en potentiel dans le temps à vitesse constante et à enregistrer simultanément l'évolution du courant total qui traverse l'échantillon. La vitesse de balayage imposée pour les alliages d'aluminium est en général de l'ordre de 10 mV/min conformément à la norme ASTM G5-82 (128). Cette vitesse de balayage est imposée au moyen d'une interface TACUSSEL placée entre le potentiostat et un ordinateur. L'enregistrement du courant total (somme du courant anodique et du courant cathodique) en fonction du potentiel est souvent présenté en échelle semi-logarithmique.

3.2.2.2) Interprétation générale des courbes potentiocinétiques

D'une manière générale, ces courbes potentiocinétiques permettent

- i) d'identifier les différents modes de polarisation (activation ou diffusion)
- ii) de déterminer différents potentiels caractéristiques et spécifiques du couple métal passivable/environnement corrosif
- iii) de distinguer différents domaines de potentiel qui correspondent à une plus ou moins grande stabilité du film passif.

La *figure 25*, qui n'est que schématique, représente l'évolution caractéristique de la densité de courant total en fonction du potentiel pour un métal passif plongé dans environnement corrosif.

Si cette courbe potentiocinétique considérée sur la *figure 25* n'est qu'informelle, elle permet cependant de bien visualiser la majorité des informations citées ci-dessus qui peuvent être résumées comme suit (129) :

- $E < E_0$ (*potentiel libre*) - Dans ce domaine de potentiel, les réactions cathodiques sont privilégiées. Lorsque le milieu est naturellement aéré, la présence d'une droite horizontale dans ce domaine correspond souvent à la réaction de réduction de l'oxygène (polarisation de diffusion). Une droite de pente non nulle correspond à la réduction des protons avec dégagement d'hydrogène (polarisation d'activation caractérisée par une droite de TAFEL).
- $E_0 < E < E_{dp}$ (*potentiel de début de passivité*) - Le métal subit une dissolution généralisée ; ce qui se traduit par un pic d'activité sur la courbe (Remarque: la présence de ce pic dépend en premier lieu du pH et du pouvoir oxydant de l'environnement corrosif et n'est donc pas systématiquement observé). L'amplitude de cette dissolution diminue fortement à partir d'une valeur de potentiel E_F (potentiel de FLADE).
- $E_{dp} < E < E_{rp}$ (*potentiel de repassivation des piqûres*) - L'intensité du courant reste très faible alors que le potentiel continue de croître. Ce domaine anodique où la dissolution est minimale correspond à la formation d'un film passif stable en l'absence de tout autre paramètre extérieur. En présence d'une sollicitation mécanique, ce film passif pourra cependant être déstabilisé si l'endommagement mécanique le permet (Exemple : localisation de la déformation dans des bandes de glissement).
- $E_{rp} < E < E_p$ (*potentiel de piqûres*) - Le film passif peut être déstabilisé par un phénomène de corrosion localisée : la piqûration. Ces piqûres s'amorcent mais elles se repassivent. D'un point de vue purement électrochimique, celles-ci sont peu nocives puisqu'elles ne se propagent pas. Elles peuvent cependant le devenir en présence d'une sollicitation mécanique en agissant comme sites de concentrations de contraintes.
- $E > E_p$ - L'intensité du courant anodique augmente brutalement avec le potentiel. Cette augmentation brutale du courant correspond à une déstabilisation importante du film passif par l'amorçage et la propagation de piqûres.

En pratique, le potentiel libre et le potentiel de piqûres sont les plus utilisés pour caractériser et comparer la résistance à la corrosion de différents métaux et alliages dans un environnement corrosif donné.

3.2.2.3) Interprétation des courbes dans le cadre d'une étude de CSC

Selon PARKINS (68), ces courbes permettent également de prédire les domaines de potentiel où l'alliage passif est susceptible de se fissurer par CSC dans le milieu considéré. Ces domaines de potentiel sont ceux où la stabilité du film passif est relativement mauvaise. Les valeurs de potentiels à retenir pour une étude de CSC devront ainsi être choisies de préférence dans ces domaines pour garantir des interactions entre le métal mis à nu et l'environnement corrosif.

3.2.2.4) Liaison entre essais potentiocinétiques et essais de CSC

Des courbes potentiocinétiques ont été tracées en milieu aéré pour chaque état microstructural. Des essais supplémentaires ont permis, en milieu désaéré, de préciser le rôle de l'oxygène. A l'issue de ces essais, deux valeurs de potentiels (pour lesquelles la stabilité du film passif est mauvaise) ont été retenues pour servir de base à l'étude des mécanismes de fissuration par CSC de l'alliage 7150 dans cet environnement corrosif: le potentiel libre E_0 et un potentiel cathodique $E_c = -1100$ mV/ESC suffisamment bas pour privilégier les effets de l'hydrogène.

3.2.3) Essais galvanostatiques/potentiostatiques

3.2.3.1) Description générale des essais

Comme leurs noms l'indiquent, ces essais consistent à imposer à l'échantillon une valeur de potentiel ou de courant pendant une durée donnée. Il est alors possible de suivre respectivement l'évolution du courant ou du potentiel pendant cette durée.

Dans le cadre de notre étude, ces essais seront couplés à des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Ces observations directes permettent de décrire les formes de corrosion localisée qui endommagent le film passif et le matériau en fonction de l'état microstructural, de la durée d'immersion et du potentiel ou du courant imposé. En ce sens, ces essais galvanostatiques/potentiostatiques deviennent complémentaires aux essais

potentiocinétiques quand il s'agit de déceler les causes éventuelles de déstabilisation du film passif par l'environnement corrosif.

3.2.3.2) Liaison entre les essais galvanostatiques/potentiostatiques et les essais de CSC

Les principales valeurs de potentiel étudiées ont été les deux valeurs de base (E_0 , E_C) retenues pour l'étude de CSC. Pour ces deux valeurs de potentiel, les échantillons ont été immergés i) pendant des durées voisines de celles des essais de CSC dans les mêmes conditions de microstructure et de potentiel pour caractériser l'endommagement purement électrochimique ii) pendant des durées plus courtes pour caractériser les tous premiers stades de cet endommagement.

II APPROCHE EXPERIMENTALE A DEUX ECHELLES DU PHENOMENE DE CORROSION SOUS CONTRAINTE

1) Pourquoi et comment ?

Lors de l'étude d'un phénomène tel que la corrosion sous contrainte, les objectifs d'une procédure expérimentale peuvent être variés. D'un point de vue pratique, des tests accélérés de laboratoire ont dans la majorité des cas pour finalité d'estimer la durée de vie d'un matériau dans des conditions expérimentales reproduisant au mieux une situation industrielle donnée (3).

Les premiers tests accélérés qui furent développés consistèrent à soumettre des éprouvettes lisses sous contrainte en deça de la limite d'élasticité du matériau dans le milieu considéré (119). La sollicitation imposée est le résultat d'une charge ou d'une déformation constante en traction ou une flexion. La principale information fournie par cet essai est un temps de rupture qui prend en compte les durées d'amorçage et de propagation des fissures pour un niveau de contrainte donné. L'ensemble

des informations recueillies pour différents niveaux de contrainte permet de déterminer un paramètre macroscopique de résistance à la CSC : la contrainte critique en dessous de laquelle les fissures ne se propagent pas. La *figure 26* présente les résultats obtenus dans les laboratoires de PECHINEY CRV avec ce genre de test pour différents états microstructuraux (T3, T6, T76 et T74) de l'alliage 7150 sollicité en sens travers-court en milieu NaCl 3,5%. Si la contrainte critique est choisie pour caractériser la résistance à la CSC, il est possible de classer par ordre de résistance croissante les différents états microstructuraux de la manière suivante : $T3 < T6 < T76 < T74$. En général, si ces essais statiques sur éprouvettes lisses sont menés jusqu'à rupture, ils présentent l'inconvénient majeur de conduire à des durées d'essais très longues (supérieures à une semaine) avec une dispersion non négligeable causée principalement par la phase d'amorçage (130).

Pour résoudre le problème de dispersion et obtenir des informations supplémentaires sur le phénomène de fissuration par CSC, des essais statiques sur éprouvettes préfissurées ont également été développés pour n'étudier que la phase de propagation (3,119,131). Ce type d'essai, basé sur des concepts de mécanique linéaire de la rupture, permettent d'avoir accès à deux nouveaux paramètres macroscopiques pour caractériser la résistance à la CSC: le facteur d'intensité de contrainte critique en dessous duquel une fissure ne se propage pas et la vitesse de fissuration. Contrairement à la contrainte critique, ces deux paramètres sont indépendants de la géométrie de l'éprouvette et sont donc caractéristiques du couple matériau/environnement corrosif.

Les valeurs de ces paramètres, obtenues dans les laboratoires de PECHINEY CRV, sont données dans le *tableau IV* pour les états microstructuraux T 6 et T 7X de l'alliage 7150 sollicité en sens travers-court en milieu NaCl 3,5%. Comme le montrent les résultats de ces essais, le classement obtenu avec des éprouvettes préfissurées est conforme à celui obtenu avec des éprouvettes lisses.

Si la reproductibilité de ce type d'essai est généralement excellente, il n'en demeure pas moins que les durées restent très longues et l'usinage des éprouvettes délicat, ce qui augmente le coût de l'essai. Il faut également signaler que l'application des concepts de la mécanique linéaire de la rupture nécessite d'usiner initialement une fissure qui soit suffisamment

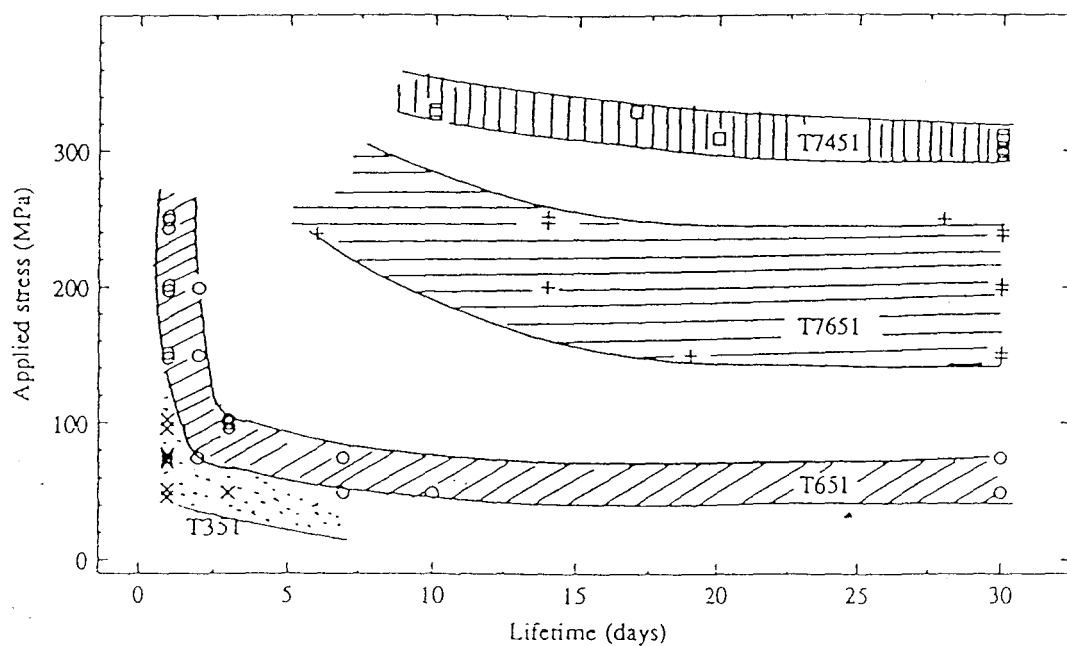


Figure 26 : Résultats de CSC de l'alliage 7150 (sens travers-court) sollicité statiquement en immersion alternée en milieu NaCl 3,5% (22).

	K_{Isc} [MPa $\sqrt{m}$]	da/dt [mm h $^{-1}$]
T-651	7 - 10	$6 \cdot 10^{-2}$
T-7XX	22 - 26	$4 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV : Facteurs d'intensité de contrainte critiques et vitesses de fissuration des états microstructuraux T6 et T7X de l'alliage 7150 sollicité en milieu NaCl 3,5% (117).



longue pour se propager. Or, cette longueur initiale n'est pas nécessairement du même ordre de grandeur que celles des défauts présents à la surface du matériau dans les conditions de service (132). Pour les alliages de la série 7000 utilisés dans le secteur aéronautique, cette longueur est environ dix fois supérieure à celle admissible comme critère de tolérance aux dommages. Un autre inconvénient est le confinement du milieu corrosif occasionné par la longueur importante de la fissure.

Si ce test présente l'avantage de fournir des paramètres macroscopiques directement exploitables par un bureau d'étude pour caractériser la résistance à la CSC, il peut rester sujet à discussion dans certains cas tant d'un point de vue électrochimique que d'un point de vue mécanique. En effet : i) il est difficile de connaître l'évolution du milieu corrosif en fond de fissure pour des durées d'essais qui sont longues ii) ces essais n'intègrent ni le comportement collectif des fissures ni leur longueur initiale (comportement fissures longues/fissures courtes) iii) ces essais minimisent le rôle de la phase d'amorçage.

Grâce à l'analyse des variations des paramètres macroscopiques présentés ci-dessus, ces essais statiques sur éprouvettes lisses ou pré-fissurées permettent de classer les alliages ou métaux en fonction de leur résistance à la CSC dans un environnement corrosif donné. D'un point de vue pratique, l'inconvénient est la durée de ces essais statiques qui excède en général la semaine. D'un point de vue théorique, les informations qu'ils apportent au sujet du mécanisme d'avancée de fissure sont pauvres (3). En effet, les paramètres utilisés pour caractériser la résistance à la CSC sont d'ordre macroscopique alors que ce phénomène est le résultat d'interactions extrêmement localisées en fond de fissure. Une approche macroscopique par simple analyse des résultats des essais mécaniques s'avère alors insuffisante. Il apparaît indispensable de relier cette échelle macroscopique à une échelle microscopique pour quantifier le mieux possible le phénomène de CSC après avoir identifié dans un premier temps le(s) mécanisme(s) de fissuration.

Pour combler ces principales lacunes associées aux essais statiques, R. N. PARKINS (133) a mis au point dans les années 80 un autre essai mécanique : l'essai dynamique de traction lente à vitesse de déformation imposée. Cet essai dynamique favorise d'une manière générale la plasticité

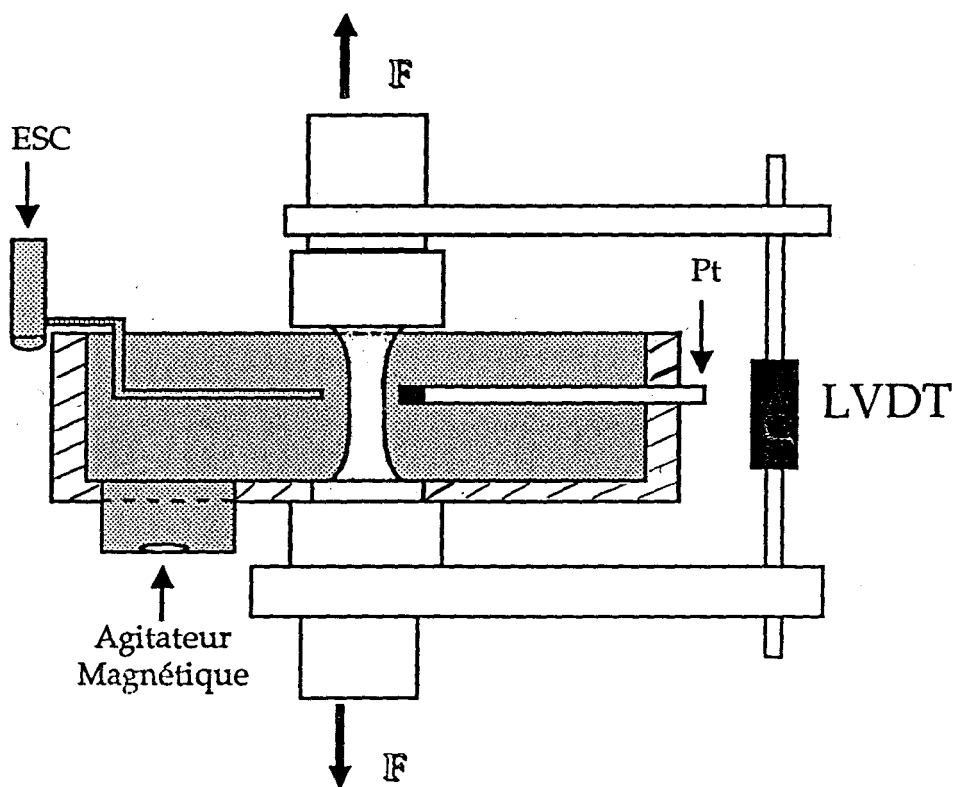
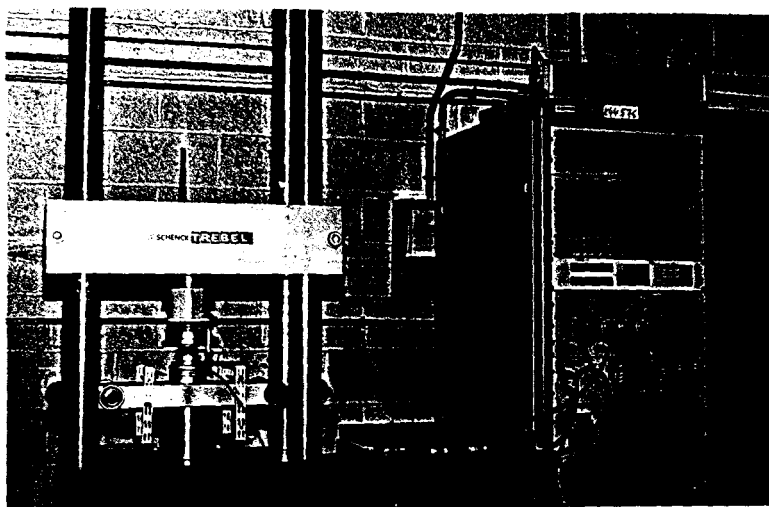


Figure 27 : Dispositif expérimental
 a) Vue du dispositif mécanique.
 b) Schéma du dispositif électrochimique.

mais également l'action de l'environnement corrosif aux faibles vitesses de déformation. Outre son aspect particulièrement draconien, il permet de mettre en évidence la contribution de certains paramètres par rapport au(x) mécanisme(s) envisageable(s) d'avancée de fissure (mécanismes basés sur la dissolution anodique ou sur les effets de l'hydrogène). L'origine de cet essai est en particulier lié à la compétition qui existe entre les cinétiques de dépassivation-repassivation et de dissolution anodique du métal dépassivé pour un grand nombre de systèmes métal-milieu en fonction de la vitesse de déformation (3).

Comme pour les essais statiques, les informations qu'apporte l'essai de traction lente pour caractériser la résistance à la CSC sont d'ordre macroscopique. Il faut donc s'assurer dans un premier temps que le classement qu'il fournit est conforme à celui des essais statiques. Afin de relier l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, des observations de fûts et de faciès de rupture en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage peuvent être ensuite couplées à ces essais mécaniques. Ces observations, qui doivent être corrélées aux résultats macroscopiques, ont pour but de décrire l'endommagement et d'identifier les mécanismes associés. Si les vitesses de déformation ne sont pas trop lentes ($\dot{\epsilon} > 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), les durées de ces essais mécaniques sont courtes (71,120,121) et l'attaque généralisée des fûts et des faciès de rupture par l'environnement corrosif (qui risque de faire disparaître des détails microfractographiques liés à la fissuration) est minimisée. Ce sont toutes ces raisons qui rendent cette approche expérimentale à deux échelles séduisante et que nous appliquerons à l'étude du phénomène et des mécanismes de CSC de l'alliage 7150 en milieu NaCl 3%.

2) Présentation de l'essai de traction lente

2.1) Dispositif expérimental

La figure 27 présente un schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser des essais de traction lente à vitesse de déformation imposée dans un environnement corrosif.

Le premier élément de ce dispositif est l'éprouvette. Bien que ces essais de traction puissent être réalisés avec des éprouvettes de tailles et de formes variées (y compris des éprouvettes entaillées) les éprouvettes lisses sont le plus fréquemment utilisées. Dans le cadre de notre étude, la majorité des essais a été réalisée sur éprouvettes cylindriques lisses (diamètre : 4 mm / longueur utile : 15 mm). Lors de la présentation des résultats expérimentaux, nous montrerons cependant l'intérêt d'utiliser des éprouvettes axisymétriques. Ces éprouvettes en alliage 7150 ont été prélevées en sens travers-court dans des tôles de 36 mm pour les différents états microstructuraux T6, T76 et T74. Rappelons que, pour les alliages commerciaux de la série 7000, ce sens est réputé être le plus sensible à la CSC. Après usinage dans les ateliers de PECHINEY CRV, les éprouvettes subissent un polissage mécanique jusqu'au micron et un nettoyage aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée avant chaque essai.

Pour la partie mécanique, notre dispositif expérimental comprend une machine de traction électromécanique SCHENK et un capteur inductif de déplacement (LVDT) de même marque. Cette machine est équipée d'un vérin électromécanique qui transforme le mouvement de rotation du moteur en un mouvement de translation de la traverse. Cet équipement mécanique permet d'obtenir des déplacements très lents qui sont mesurés par le capteur inductif fixé sur la machine. Pour mesurer la déformation de l'éprouvette et calculer la vitesse de déformation à imposer, ce capteur inductif est étalonné au préalable par rapport à un capteur à lames en contact avec l'éprouvette. Cet étalonnage s'effectue dans le domaine plastique avant striction où i) seule la partie utile de l'éprouvette est supposée se déformer plastiquement ii) la déformation de l'éprouvette est supposée homogène. Avec un tel dispositif il est possible de piloter la traverse en boucle fermée pour imposer des vitesses de déformation comprises en théorie entre 10^{-8} s^{-1} et 10^{-3} s^{-1} . Le principe de ce mode de pilotage est le suivant : la consigne du signal d'entrée de déplacement de la traverse qui est envoyée par le générateur de rampe est i) comparée à la mesure du signal récupéré à la sortie du pont d'extensométrie relié au capteur inductif ii) corrigée en permanence après comparaison si nécessaire.

Pour la partie électrochimique, le dispositif expérimental comprend un potentiostat TACUSSEL et ses trois électrodes ainsi qu'une cellule de corrosion en PVC (d'une contenance de 2 l) munie d'un système d'aération

pour injecter un gaz inerte et d'un système d'agitation magnétique de la solution corrosive. L'agitation sera très légère afin d'homogénéiser la solution corrosive sans perturber les phénomènes chimiques et électrochimiques qui se produisent à la surface de l'éprouvette en cours d'essai. Le système d'aération a été conçu de manière à pouvoir effectuer des essais en milieu désaéré à potentiel libre. Dans ces conditions, l'électrode auxiliaire n'est pas utilisée et elle est remplacée sur le schéma par l'électrode de référence. Une plaque de plexiglass avec trois orifices (deux orifices permettent l'entrée et la sortie du gaz inerte, un orifice permet d'introduire la solution préalablement désaérée) est alors déposée sur la cellule de corrosion et l'étanchéité entre ces deux éléments est assurée par du ruban adhésif de bonne qualité. L'étanchéité entre le mors supérieur de la machine de traction et la plaque de plexiglass est assurée par un joint élastique souple pour minimiser les efforts associés à cette liaison pendant l'essai de traction.

Pour chaque essai, tout contact entre un élément métallique quelconque, l'éprouvette et l'environnement corrosif devra être proscrit pour éviter tout phénomène de couplage galvanique. Le mors supérieur en acier de la machine de traction est protégé par un film plastique et la partie du mors inférieur exposée à la solution corrosive par une pâte siliconée. Cette pâte siliconée est également utilisée pour protéger les congés de l'éprouvette. Le système d'aération conçu pour les essais en milieu désaéré ne comporte que des éléments en matière plastique (tuyaux, robinets). Ainsi, la seule partie métallique en contact avec la solution corrosive est la longueur utile de l'éprouvette.

2.2) Principe

Le principe est simple puisqu'il consiste à caractériser la résistance à la CSC des différents états microstructuraux de l'alliage 7150 par comparaison des caractéristiques mécaniques classiques d'un essai de traction réalisé en milieu NaCl 3% à celles enregistrées dans un milieu de référence pour une vitesse de déformation donnée (3). A cette vitesse de déformation, le matériau est bien entendu décrite d'autant plus sensible à la CSC que la réduction des caractéristiques mécaniques est importante. Il faudra cependant ne pas omettre de vérifier que cette réduction est bien le résultat d'un effet de synergie et non pas d'un phénomène de corrosion

pure (121). En pratique, un essai de traction sera effectué à vitesse rapide en milieu de référence sur une éprouvette pré-corrodée pendant un temps équivalent à celui d'un essai de CSC.

2.2.1) Des informations macroscopiques

Pour une vitesse de déformation donnée, l'essai de traction se traduit par une courbe effort-allongement sur laquelle plusieurs paramètres macroscopiques sont facilement accessibles pour déterminer la résistance à la CSC : la limite d'élasticité à 0,2% et la charge à la rupture, l'allongement total et l'allongement à la rupture ainsi que l'énergie.

2.2.2) Vitesse de déformation et potentiel électrochimique

Les essais dynamiques de traction dans un milieu corrosif défini supposent que c'est la vitesse de déformation et non la contrainte qui est le paramètre déterminant en CSC (3). Ce paramètre intègre au travers de la déformation, une composante mécanique fondamentale pour l'étude de tout phénomène qui fait intervenir une localisation de la plasticité. Au travers du temps, il intègre aussi l'aspect cinétique dont il faut toujours se soucier quel que soit le mécanisme de fissuration.

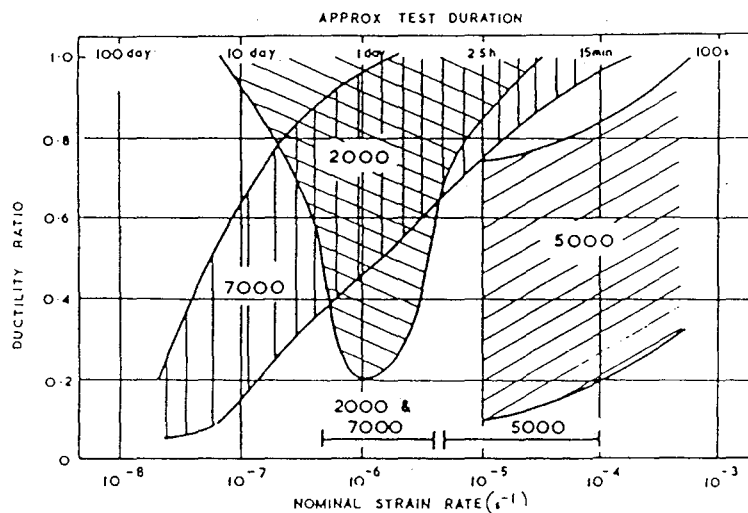


Figure 28 : Domaines caractéristiques de vitesses de déformation dans lesquels les alliages des séries 2000, 5000 et 7000 sont sensibles en milieu chloruré (71).

La *figure 28* présente les domaines caractéristiques de vitesses de déformation dans lesquels les alliages d'aluminium des séries 2000, 5000 et 7000 sont sensibles en milieu chloruré (71).

Dans un environnement corrosif donné, la réduction des propriétés mécaniques d'un matériau se manifeste surtout aux faibles vitesses de déformation (3,71,121,134). Il est ainsi possible de caractériser la résistance à la CSC par la vitesse de déformation critique en dessous de laquelle une réduction des propriétés mécaniques est observable (135,136).

L'autre paramètre important pour ces essais de traction en milieu corrosif est le potentiel électrochimique (134). En modifiant la valeur de ce paramètre, il est possible d'étudier les contributions relatives des effets de la dissolution anodique et des effets de l'hydrogène pour l'amorçage et la propagation des fissures.

Ces deux paramètres fondamentaux seront combinés dans notre étude de la CSC de l'alliage 7150 en milieu NaCl 3% dont les principaux objectifs sont : i) de caractériser les résistances respectives à la CSC des traitements thermiques T6, T76 et T74 ii) de décrire l'endommagement et de faire la part des choses entre la dissolution anodique et les effets de l'hydrogène dans le(s) mécanisme(s) d'avancée de fissure.

2.2.3) Caractérisation de la résistance à la CSC

2.2.3.1) Choix du milieu de référence

Pour caractériser la résistance à la CSC d'un matériau quelconque dans un environnement corrosif donné par l'essai de traction lente, la réduction des caractéristiques mécaniques à une vitesse de déformation donnée est définie par rapport à un milieu de référence qu'il faut choisir. La principale contrainte qui gouverne ce choix est que ce milieu de référence arbitraire n'induisse pas de phénomène de CSC "parasite" dans toute la gamme de vitesses de déformation étudiée. Les résultats macroscopiques et microscopiques (absence d'effet de la vitesse de déformation sur les valeurs d'allongement et de charge à la rupture ainsi que sur les faciès de rupture) montreront que l'air du laboratoire est un milieu de référence convenable dans les conditions expérimentales utilisées (éprouvettes lisses : $\varnothing = 4$ mm;

gamme de vitesses de déformation : $3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à $7,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Ces essais en milieu de référence ne sont en fait rien d'autre qu'une caractérisation du comportement mécanique de l'alliage 7150 en fonction de l'état microstructural et de la vitesse de déformation.

2.2.3.2) Essais de traction à potentiel libre

Afin d'étudier la résistance à la CSC des différents états microstructuraux de l'alliage 7150, des essais ont été conduits dans un premier temps à potentiel libre en milieu naturellement aéré. Des graphes qui présentent l'évolution des différentes caractéristiques mécaniques en fonction de la vitesse de déformation permettent de mettre en évidence l'existence de la vitesse de déformation critique en dessous de laquelle une réduction des caractéristiques mécaniques est observable.

2.2.3.3) Critère de sensibilité

Il faut toujours garder à l'esprit que le phénomène de CSC se manifeste en premier lieu par une chute macroscopique de la ductilité. Ainsi n'est-il pas surprenant, pour les alliages de la série 7000, que parmi les caractéristiques macroscopiques tirées d'un essai de traction lente, l'allongement à la rupture et l'énergie qui intègrent cette notion de ductilité soient les plus pertinentes pour définir un critère de sensibilité (121,122,135,137).

Le choix entre l'allongement à rupture et l'énergie dépend de la forme de la courbe enregistrée en milieu corrosif par rapport à celle du milieu de référence (130). Le taux de réduction des caractéristiques mécaniques entre le milieu corrosif et le milieu de référence, qui évolue en fonction de la vitesse de déformation, est alors souvent employé comme critère de sensibilité. L'interprétation des résultats macroscopiques montrera que le choix de l'allongement à rupture suffit pour définir un critère de sensibilité représentatif.

D'autres critères de sensibilité en liaison avec la ductilité peuvent également être employés (3) : la réduction du coefficient de striction ou le rapport de la surface fissurée par CSC à la surface ductile due à la rupture mécanique pure. Ces critères n'ont pu être employés pour notre étude en

raison des incertitudes liées à la mesure des paramètres concernés compte tenu des conditions expérimentales.

2.2.4) Tests de discrimination

Afin de faire la part des choses entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène, des essais de discrimination ont ensuite été définis en privilégiant les effets de l'hydrogène. Afin de simplifier la lecture de ce manuscrit, ces essais ne seront que brièvement présentés dans ce paragraphe et seront largement discutés dans la présentation des résultats expérimentaux.

Pour l'étude des mécanismes par CSC de cet alliage, seule une vitesse de déformation $\epsilon = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a été retenue pour ces essais. A cette vitesse de déformation, les interactions entre la plasticité et l'environnement sont particulièrement favorisées lors de l'essai de traction. En effet, aux faibles vitesses de déformation, le milieu corrosif a le temps d'agir et la plasticité est favorisée par la nature de l'essai mécanique.

Dans un premier temps, un test général aux trois états microstructuraux a été réalisé afin de déceler d'éventuels effets de l'hydrogène en les amplifiant à potentiel cathodique. Une caractérisation des interactions entre l'hydrogène et la contrainte/déformation a également été intégrée par rapport à ces essais. Dans un second temps, des tests de discrimination particuliers ont été réalisés sur les différents états microstructuraux afin de préciser le mode d'action de l'hydrogène notamment en présence de défauts que l'on nommera d'une manière générale "défauts critiques". Un test original, basé sur un changement de potentiel en cours d'essai de traction lente, sera proposé pour expliciter ce concept de défaut critique.

3) La microscopie électronique à balayage

3.1) Des informations microscopiques

La microscopie électronique à balayage, associée à la microscopie optique, apporte des informations complémentaires aux résultats macroscopiques de l'essai de traction lente. Si les résultats macroscopiques ne renseignent que sur un niveau de sensibilité, les observations microscopiques permettent de décrire l'endommagement et d'identifier le(s) mécanisme(s) associé(s) en fonction des conditions expérimentales. L'identification du(des) mécanisme(s) s'appuie notamment sur la recherche de détails microfractographiques caractéristiques du phénomène de CSC (76). Dans le cas de nombreux matériaux cubiques à faces centrées sollicités dans divers environnements, rappelons que les principaux détails caractéristiques surprenants sont : l'apparence fragile de la fissuration (semblable à du clivage) alors que le nombre de systèmes de glissement est important pour une telle microstructure, et la discontinuité de la fissuration quand la sollicitation mécanique appliquée est monotone. Il s'agit ensuite de vérifier la compatibilité de ces détails avec les divers mécanismes de la littérature. En raison de la complexité du phénomène de CSC, les aspects microfractographiques sont en général eux mêmes complexes et peuvent offrir plusieurs possibilités d'interprétation logique (76).

3.2) Couplage avec l'essai de traction lente : aspect pratique

Les observations ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de marque PHILLIPS 525M. Le principe de ces observations est de comparer le faciès de rupture obtenu après un essai de traction lente en milieu corrosif à celui obtenu en milieu de référence pour une même vitesse de déformation. D'une manière générale, l'endommagement qui occasionne la rupture résulte de l'amorçage et de la propagation de défauts avec intervention de paramètres mécaniques et/ou électrochimiques en fonction des conditions expérimentales. L'analyse de l'endommagement et des mécanismes en milieu de référence permet de caractériser le comportement mécanique de l'alliage 7150 en fonction de l'état microstructural et de la vitesse de déformation. Par rapport au milieu de référence, d'autres défauts liés à la présence de l'environnement corrosif

participent à l'endommagement global et la trace de ces défauts doit inévitablement être présente sur le faciès de rupture. Ces défauts supplémentaires doivent être recherchés sur les bords du faciès de rupture puisque les interactions entre le matériau sollicité mécaniquement et l'environnement corrosif sont privilégiées en surface. Dans le cadre de notre étude, ces défauts seront décrits en fonction des principaux paramètres retenus : i) l'état microstructural pour le matériau ii) le potentiel électrochimique pour l'environnement corrosif iii) la vitesse de déformation pour la sollicitation mécanique.

III RESUME

La *figure 29* présente un schéma synoptique des objectifs visés et de la procédure adoptée pour approcher expérimentalement le phénomène de CSC pour l'alliage 7150 en milieu chloruré. Les principaux objectifs de notre étude sont :

- de caractériser la résistance à la CSC des états microstructuraux T6, T76 et T74 de l'alliage 7150 sollicité en sens travers-court en traction lente en milieu NaCl 3%.
- de corréler les résultats macroscopiques précédents à une description de l'endommagement en faisant la part des choses entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène.
- d'interpréter les résultats dans le cadre d'un modèle général basé sur des interactions entre l'endommagement électrochimique et l'endommagement mécanique pour intégrer ce débat sur les mécanismes de fissuration par CSC des alliages de la série 7000 dans le débat général actuel.

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Interactions matériau/environnement corrosif

Paramètres : microstructure, potentiel, temps

- Potentiels où l'alliage est susceptible de se fissurer par CSC (E_0 , E_c)
---> Essais potentiocinétiques en milieu aéré
- Formes de corrosion localisée susceptibles de déstabiliser le film passif sans contrainte
---> Essais intentiostatiques (E_0) et potentiostatiques (E_c) en milieu aéré + (MO,MEB)
- Influence de l'oxygène
---> Essais potentiocinétiques et intentiostatiques (E_0) en milieu désaéré + (MO,MEB)

COMPORTEMENT MECANIQUE

Interactions matériau/sollicitation mécanique

Paramètres : microstructure, vitesse de déformation

- Evolution des propriétés mécaniques (énergie, charge à la rupture R_m , allongement à la rupture $A\%$)
---> Essais mécaniques
- Endommagement et mécanisme de rupture sans environnement corrosif
---> Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

COMPORTEMENT EN CORROSION SOUS CONTRAINTE

Paramètres : microstructure, potentiel, vitesse de déformation

Interactions matériau/environnement corrosif/sollicitation mécanique

APPROCHE MACROSCOPIQUE : L'ESSAI DE TRACTION LENTE

- Caractérisation macroscopique de la résistance à la CSC (réduction des propriétés mécaniques, critère de sensibilité, vitesse de déformation critique)
--> Essais mécaniques à potentiel libre E_0
- Discrimination entre dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène
---> Essais mécaniques en privilégiant les effets de l'hydrogène à potentiel cathodique E_c

APPROCHE MICROSCOPIQUE : LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- Description des défauts superficiels et identification du(des) mécanisme(s) de fissuration par CSC
---> Observations MO et MEB de détails microfractographiques caractéristiques

Figure 29 : Schéma synoptique de l'étude du phénomène et des mécanismes de CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré.

CHAPITRE III

PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

**INFLUENCE RELATIVE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE
ET DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE EN FONCTION
DES PRINCIPAUX PARAMETRES QUI GOUVERNENT
LA FISSURATION PAR CSC DE L'ALLIAGE 7150
SOLLICITE EN TRACTION LENTE EN MILIEU CHLORURE**

Ce chapitre est consacré à la présentation des essais électrochimiques, des essais mécaniques et des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage mis en oeuvre pour atteindre les divers objectifs fixés. Ces objectifs sont principalement :

- de caractériser la résistance à la CSC des états microstructuraux T6, T76 et T74 de l'alliage 7150 sollicité en sens travers-court en milieu chloruré par l'essai de traction lente afin de vérifier si le classement obtenu est conforme à celui des essais statiques.
- de faire la part des choses entre les mécanismes de fissuration par dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène en privilégiant les effets de l'hydrogène.

Conformément à la définition du phénomène en question et à la bibliographie réalisée, ces essais sont basés sur le fait que les principaux paramètres qui gouvernent la fissuration par CSC sont : i) l'état microstructural pour le matériau ii) le potentiel électrochimique pour l'environnement corrosif iii) la vitesse de déformation pour l'essai de traction. Ces essais seront conduits selon le schéma synoptique présenté en résumé du second chapitre.

En ce qui concerne les mécanismes, des tests de discrimination auront pour but de privilégier la fragilisation par l'hydrogène. Les observations en microscopie électronique à balayage des faciès de rupture permettront de caractériser les détails microfractographiques associés aux effets de l'hydrogène pendant la phase de propagation en fonction des conditions expérimentales. Une attention particulière sera également portée au(x) mécanisme(s) d'amorçage qui sont peu ou pas développés dans la littérature.

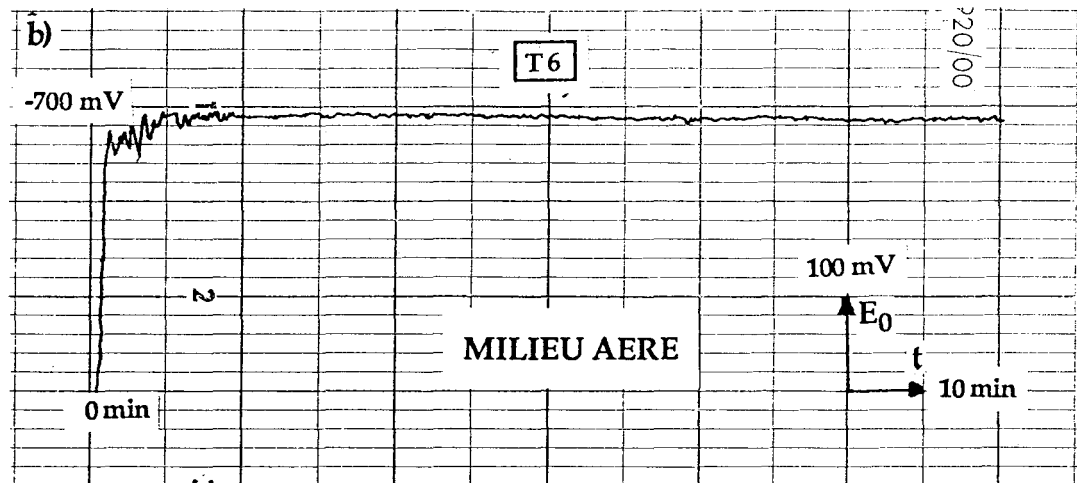
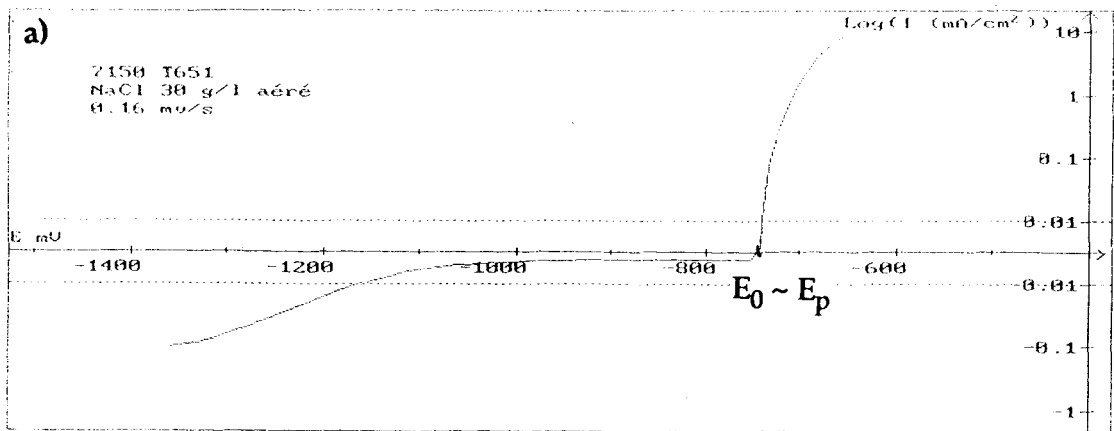


Figure 30 : a) Allure caractéristique des courbes potentiocinétiques (T6, T7X) en milieu aéré. Exemple de l'état T6.
b) Allure caractéristique des courbes d'évolution du potentiel libre en fonction du temps (T6, T7X). Exemple de l'état T6.

	T6	T76	T74
Potentiel libre	-712 mV	-728 mV	-730 mV

Tableau V : Valeurs moyennes du potentiel libre en milieu aéré en fonction de l'état microstructural.

I INTERACTIONS MATERIAU/ENVIRONNEMENT CORROSIF ET INTERACTIONS MATERIAU/SOLLICITATION MECANIQUE : DES ESSAIS DE REFERENCE

Le principal objectif de cette partie est d'analyser le comportement électrochimique (interactions matériau/environnement corrosif) et le comportement mécanique (interactions matériau/sollicitation mécanique) de l'alliage 7150. Les résultats de cette analyse serviront "d'état de référence" pour l'analyse ultérieure du comportement en CSC.

1) Interactions matériau/milieu corrosif : analyse du comportement électrochimique

1.1) Milieu aéré

1.1.1) Essais potentiocinétiques

Les courbes potentiocinétiques tracées pour chaque état microstructural ne présentent pas de différences significatives. Ainsi, seule la courbe potentiocinétique qui correspond à l'état T6 est présentée pour illustrer le comportement électrochimique général (*figures 30a , 30A1 : A= voir annexe*), l'ensemble des courbes étant répertorié en annexe.

Le premier détail caractéristique important, commun à ces courbes, est la proximité du potentiel libre et du potentiel de piqûration. En s'appuyant sur le critère de PARKINS qui relie la déstabilisation du film passif à la susceptibilité de fissurer par CSC dans un milieu donné (68), toute valeur de potentiel peut être retenue pour caractériser la résistance à la CSC de l'alliage 7150 en milieu NaCl 3% naturellement aéré. Pour limiter le nombre d'essais par rapport aux objectifs visés, deux valeurs de potentiel ont été choisies pour notre étude : le potentiel libre E_0 et un potentiel cathodique $E_c = -1100\text{mV/ESC}$ suffisamment bas pour privilégier les effets de l'hydrogène. Un second détail caractéristique commun à ces courbes est une droite horizontale de diffusion dans le domaine des potentiels cathodiques.

Cette droite caractérise la contribution au courant cathodique de l'oxygène de l'air dissous dans le milieu corrosif.

1.1.2) Essais à potentiel libre et essais potentiostatiques

Des essais à potentiel libre et des essais potentiostatiques complémentaires ont été réalisés pour caractériser la stabilité du film passif et l'endommagement en fonction de la microstructure et du temps pour les deux valeurs de potentiels définies ci-dessus. Les essais potentiostatiques sont conduits à $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$, valeur de potentiel cathodique qui sera retenue pour notre étude du comportement en CSC, et à $E_+ = -900 \text{ mV/ESC}$ pour affiner notre analyse.

1.1.2.1) Potentiel libre

Evolution en fonction du temps- Indépendamment de l'état microstructural, le potentiel d'abandon évolue rapidement dès l'immersion dans le milieu corrosif pour se stabiliser après environ 15 minutes (*figures 30b, 30A2*). Bien que ce potentiel d'abandon demeure ensuite stationnaire, des oscillations de $\pm 5 \text{ mV}$ sont enregistrées autour de la valeur moyenne. Les valeurs moyennes pour chaque état microstructural sont déterminées après 4 heures d'immersion dans le milieu corrosif sur une base d'au moins 3 essais dans chaque cas. La moyenne de ces valeurs moyennes est donnée pour chaque état microstructural dans le *tableau V*.

Le classement relatif de ces valeurs moyenne est conforme à celui obtenu dans les laboratoires de PECHINEY CRV (117).

Caractérisation de l'endommagement- Cet endommagement a été caractérisé en fonction de l'état microstructural et du temps. Les échantillons ont été immergés pour chaque état microstructural pendant 2, 24 et 90 heures. Ces durées ne sont pas arbitraires et correspondent approximativement aux durées d'essais de CSC à potentiel libre pour lesquels les différents états microstructuraux présentent une réduction des propriétés mécaniques en fonction de la vitesse de déformation (Voir *figure 37* T6 : 2 h, 24 h ; T7X : 90 h). La *figure 31* présente les observations microscopiques générales qui caractérisent l'endommagement. Cet endommagement est le résultat de diverses formes de corrosion localisée.

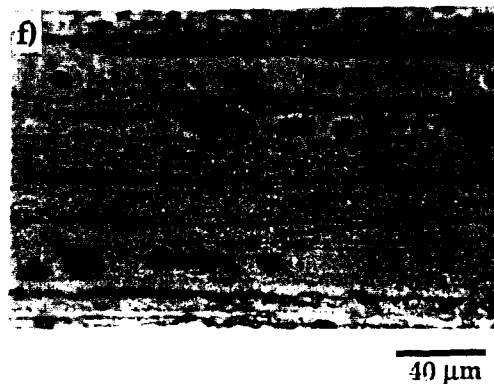
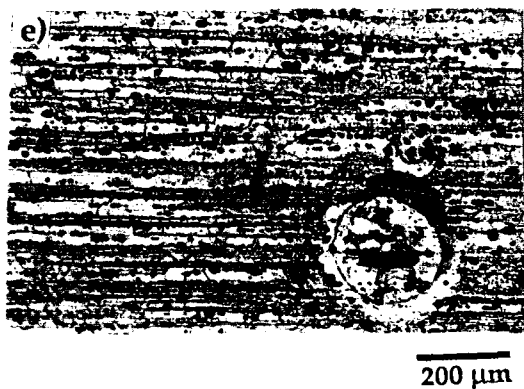
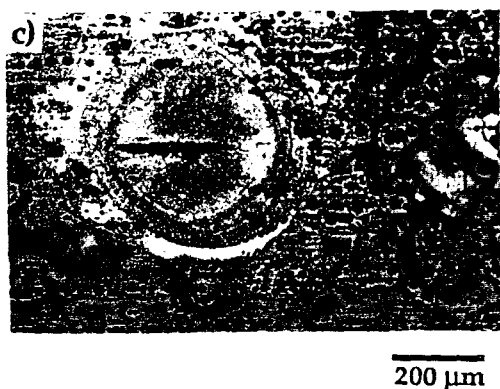


Figure 31 : Endommagement caractéristique (T6, T7X) à potentiel libre en milieu aéré en fonction du temps.

a) b) $t = 2h$. Piqûration sur les particules insolubles alignées dans la direction de laminage.

c) d) $t = 24h$. Corrosion sévère par couplage microgalvanique.

e) f) $t = 90h$. Corrosion des joints de grains et corrosion intragranulaire autour des particules insolubles.

Après 2 heures d'immersion, les échantillons sont uniformément attaqués indépendamment de l'état microstructural. Comme l'on pouvait s'y attendre au regard des courbes potentiocinétiques (potentiel libre voisin du potentiel de piqûration), le film passif est déstabilisé par la présence de piqûres. Ces piqûres sont alignées dans la direction de laminage et les observations au MEB montrent qu'elles s'amorcent sur les défauts métallurgiques principaux du film passif que sont les particules insolubles. Ces particules insolubles se forment lors de l'élaboration; elles sont rompues et redistribuées au cours de l'étape de laminage.

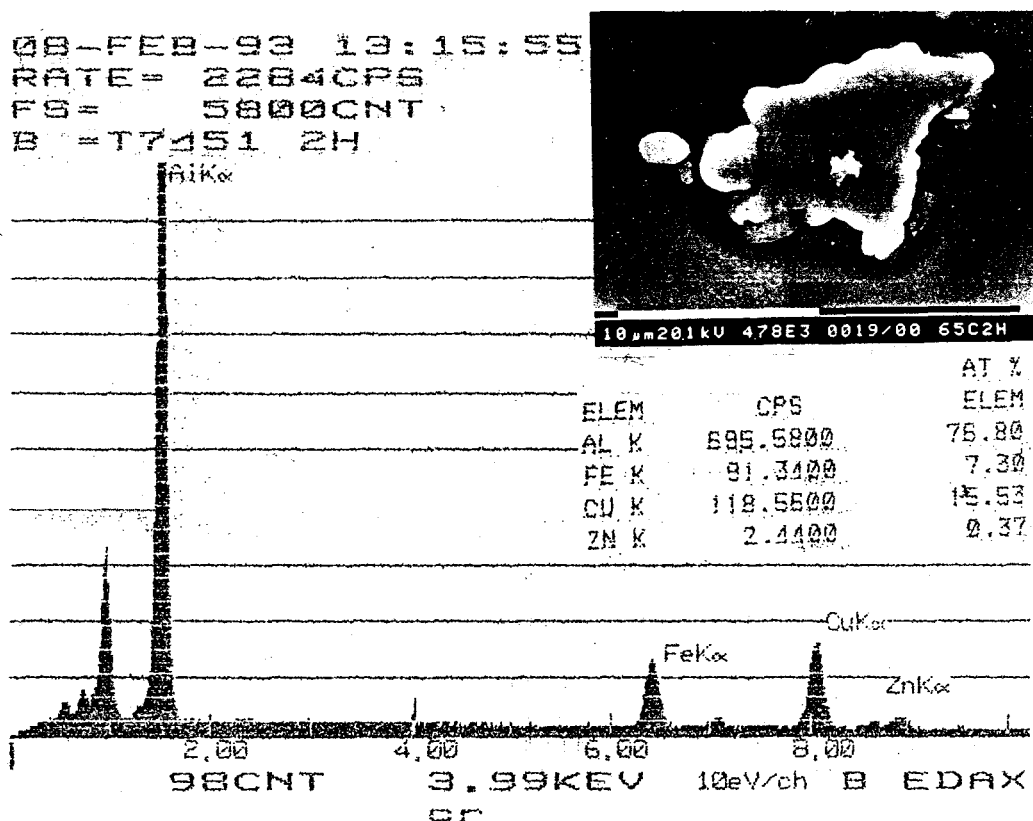


Figure 32 : Analyse EDAX d'une particule insoluble pour laquelle l'interface avec la matrice est dissoute.

Pour cet alliage 7150, ces particules peuvent être réparties en deux classes selon leur géométrie et leur taille. Les plus grosses d'entre elles (figure 32) sont sous forme d'agrégat et ont été identifiées par microanalyse par détection de rayons X comme étant de type $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Les plus petites sont globulaires et contiennent aussi du cuivre mais l'analyse quantitative de la composition est plus délicate. Il semblerait néanmoins qu'il s'agisse de particules de type Al_2CuMg qui sont, avec $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, les particules

insolubles classiques qui se forment au cours de l'élaboration d'alliages de la série 7000 contenant du cuivre (35,45,49,113). Ces particules sont le siège de phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqures où ce sont les interfaces entre la matrice et les particules qui sont dissoutes. Cette dissolution traduit le fait que, en milieu NaCl 3%, ces régions intermédiaires ont des potentiels moins nobles que la matrice et que les particules situées de part et d'autre.

Après 24 heures d'immersion, l'endommagement s'est amplifié pour les 3 états microstructuraux. Il n'est pas possible cependant de remarquer de différences significatives entre ces 3 états qui puissent être chiffrées de façon simple et fiable (moyenne et incertitude). L'impossibilité de tirer des renseignements quantitatifs fiables est liée à la complexité de l'endommagement mais également à la dimension réduite de la surface des échantillons exposés au milieu corrosif. Néanmoins, dans le cadre de notre étude, des renseignements qualitatifs sur l'endommagement électrochimique localisé du film passif sont suffisants. Ainsi, les piqures présentes après 2 heures d'immersion se sont propagées. Des processus galvaniques importants se sont déclenchés pour donner naissance à une forme de corrosion localisée qui se propage dans la direction de laminage. A ces défauts, générés par une dissolution anodique localisée intense, sont associées des régions d'aspect métallique protégées par les réactions cathodiques concomitantes. Après 24 heures d'immersion en milieu NaCl 3% naturellement aéré, il faut également signaler que l'alliage 7150 se recouvre d'un film de couleur brune et que les "discontinuités" causées par les régions d'aspect métallique facilitent la détection de ces défauts.

Après 90 heures d'immersion, mis à part la propagation des défauts cités précédemment, une corrosion des joints de grains s'est produite et révèle la macrostructure. La *figure 31f* montre alors clairement que cet alliage peut être le siège de phénomènes de corrosion localisée inter et intragranulaire lorsqu'il est immergé en milieu NaCl 3% naturellement aéré ; la présence des particules insolubles étant la cause évidente de la corrosion localisée intragranulaire.

En définitive, cet alliage d'aluminium à durcissement structural 7150 contient de nombreuses hétérogénéités métallurgiques liées à son élaboration. Ces hétérogénéités métallurgiques sont à l'origine de

phénomènes de corrosion localisée qui déstabilisent le film passif. L'application d'une contrainte mécanique n'est donc pas indispensable à la déstabilisation du film passif pour le couple alliage 7150/ milieu NaCl 3%.

1.1.2.2) Potentiel cathodique

L'objectif principal de ces essais à potentiel cathodique est de décrire l'évolution de l'endommagement en fonction du potentiel. Les échantillons ont été polarisés à $E_+ = -900$ mV/ESC et $E_c = -1100$ mV/ESC pendant 72 heures. A nouveau, cette durée n'est pas arbitraire. Elle est approximativement égale à la durée d'un essai de CSC à un potentiel $E_c = -1100$ mV/ESC à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (vitesse retenue pour l'étude des mécanismes de CSC) pour l'état microstructural le plus résistant dans ces conditions. La *figure 33* présente les principales observations microscopiques de l'endommagement.

De façon analogue à l'endommagement constaté à potentiel libre, l'endommagement général ne présente pas de différences significatives en fonction de l'état microstructural. Néanmoins, si la variable considérée est le potentiel électrochimique, l'évolution est nette. Par rapport au potentiel libre, la différence la plus flagrante est la disparition de la corrosion sévère par couplage microgalvanique, les échantillons se recouvrent alors d'un film "continu" de couleur brune.

Même si la protection du film passif est globalement meilleure en appliquant un potentiel cathodique, des phénomènes de corrosion localisée sont encore détectés. Leur présence atteste que la dissolution anodique opère encore à potentiel cathodique. A $E_+ = -900$ mV/ESC cette dissolution affecte visiblement les joints de grains ainsi que les interfaces entre la matrice et les particules insolubles. A $E_c = -1100$ mV/ESC, les joints de grains sont mieux protégés, cependant une attaque localisée est apparente sous forme de cratères hémisphériques. Au fond de certains d'entre eux, des particules peuvent encore être décelées.

Cette forme de corrosion localisée qui se produit à potentiel cathodique est citée dans des publications qui traitent de la corrosion des alliages d'aluminium (138-142). Les auteurs la nomme "corrosion cathodique" et considère que ces "piqûres" sont la conséquence de

l'alcalinisation locale du milieu corrosif au voisinage des particules insolubles sur lesquelles se localisent les réactions cathodiques. Cette alcalinisation locale est liée, par conservation de la constante d'équilibre de l'eau ($K_e = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$), à la consommation d'ions H^+ ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) ou à la génération d'ions OH^- ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) sur ces particules.

Ces observations et remarques soulignent à nouveau le rôle néfaste de ces particules insolubles dans les processus de corrosion localisée.

1.2) Milieu désaéré : rôle de l'oxygène

Suite à l'observation d'une droite de diffusion dans le domaine des potentiels cathodiques sur les courbes potentiocinétiques enregistrées en milieu aéré pour chaque état microstructural, des essais à potentiel libre et des essais potentiocinétiques en milieu désaéré ont été envisagés pour préciser le rôle de l'oxygène. Avant chaque essai, la solution est désaérée au préalable pendant 4 heures. L'un des essais à potentiel libre a été couplé à une observation en microscopie optique pour comparer l'endommagement produit en milieu désaéré à celui en milieu aéré.

1.2.1) Essais à potentiel libre et essais potentiocinétiques en milieu désaéré

Contrairement au comportement observé en milieu aéré, le potentiel d'abandon évolue pendant environ une heure et demi avant de se stabiliser à une valeur moyenne comprise entre -950 mV/ESC et -980 mV/ESC en fonction de l'état microstructural (*figures 34b, 34A1* à comparer avec les *figures 30b, 30A2*).

En jouant sur le débit d'argon qui régule la teneur en oxygène dissous dans le milieu, il est possible de modifier cette valeur moyenne ; l'ordre de grandeur présente alors plus d'intérêt que la valeur exacte qui ne peut être considérée comme caractéristique.

En comparaison avec les résultats obtenus en milieu aéré, dans tous les cas, un décalage du potentiel d'abandon de plus de 250 mV en valeur absolue est enregistré en direction des potentiels cathodiques. D'autre part, des essais potentiocinétiques complémentaires en milieu désaéré montrent que les valeurs de potentiels de piqûration des différents états

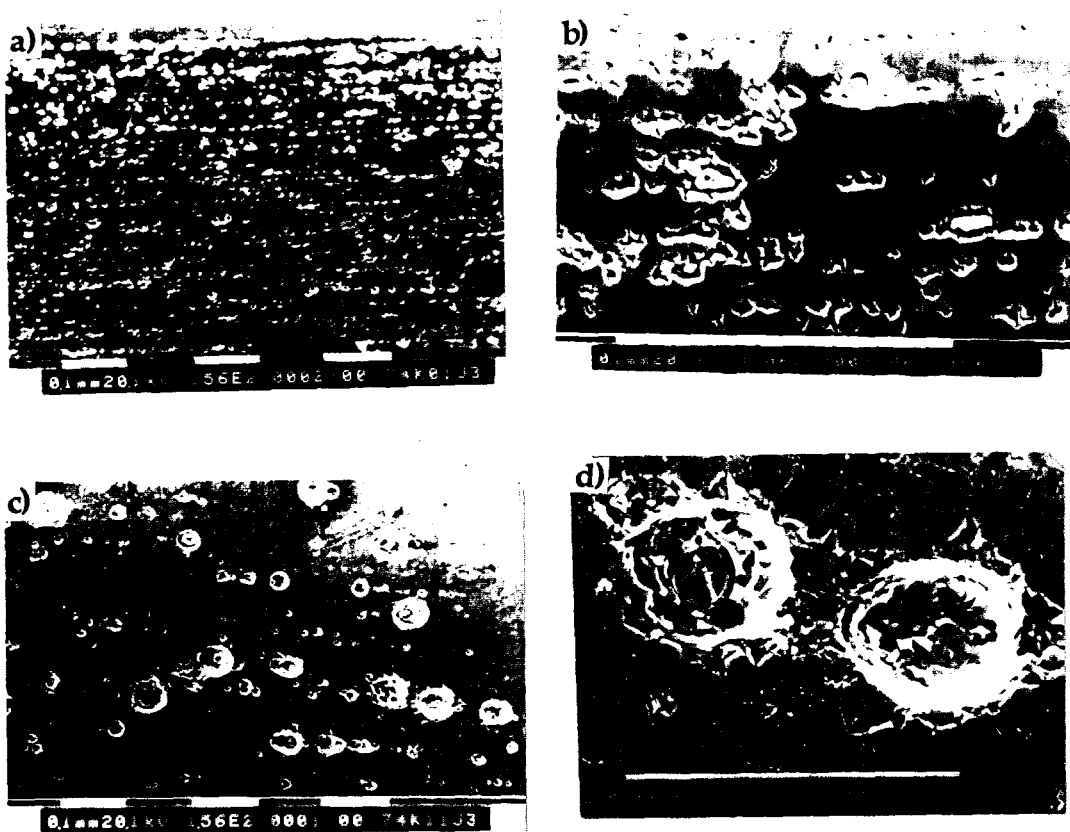
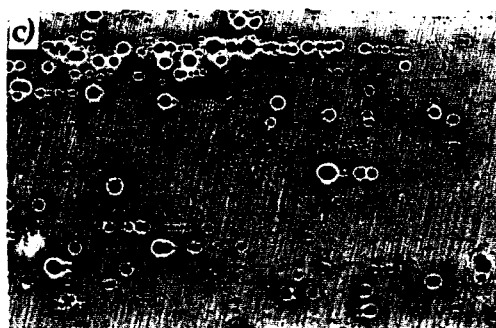
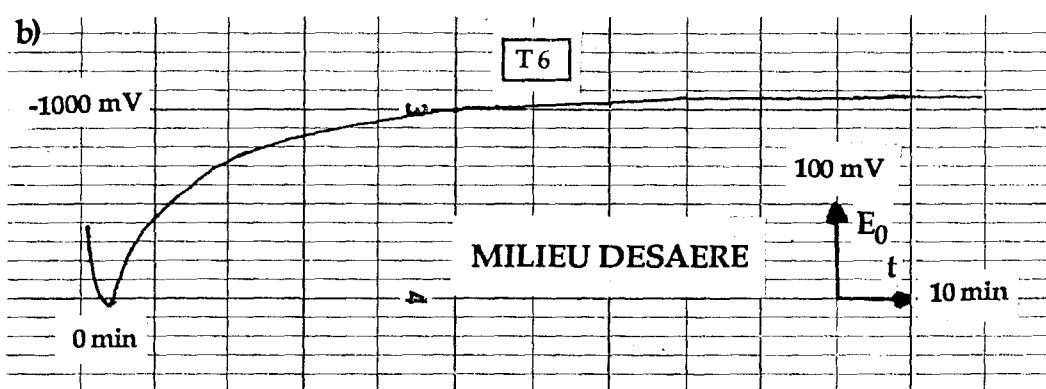
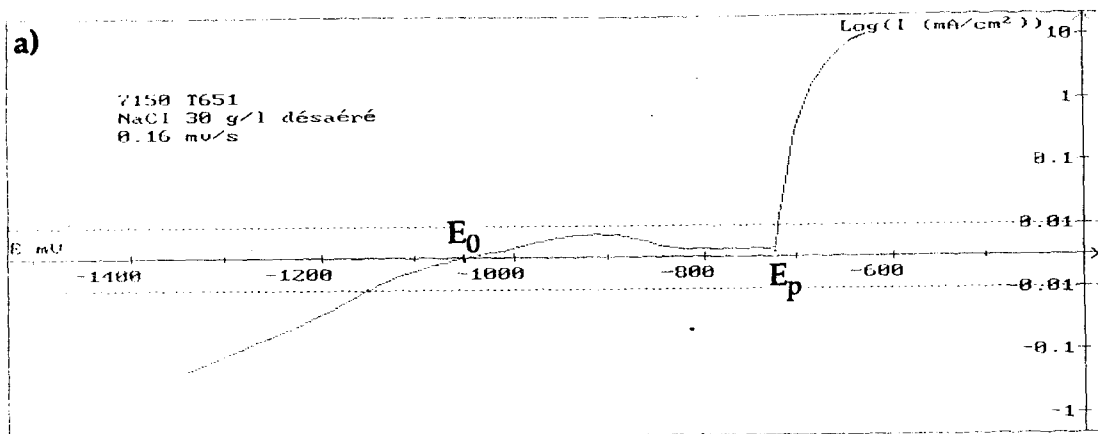


Figure 33 : Endommagement caractéristique (T6, T7X) à différents potentiels cathodiques. Temps de polarisation $t=72h$.
 a)b) $E_+ = -900 \text{ mV/ESC}$. Attaque localisée au voisinage des joints de grains et des particules insolubles.
 c)d) $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$. Attaque localisée au voisinage des particules insolubles.



200 μ m



Figure 34 : a) Allure caractéristique des courbes potentiocinétiques (T6, T7X) en milieu désaéré. Exemple de l'état T6.
b) Allure caractéristique des courbes d'évolution du potentiel libre en fonction du temps (T6, T7X). Exemple de l'état T6.
c) d) Endommagement caractéristique à potentiel libre en milieu désaéré après 24h d'immersion pour l'état T6 (à comparer avec figures 31 c)d)).

microstructuraux ne subissent pas de variations significatives par rapport à ce qu'elles sont en milieu aéré (*figures 34a, 34A2* à comparer avec les *figures 30a, 30A1*). La détermination précise de ces potentiels de piqûration ne peut se faire que par une approche stochastique et sort du cadre de cette étude (143,144).

L'oxygène dissous dans le milieu à un effet marqué sur le potentiel libre et peu ou pas d'effet sur le potentiel de piqûration. En milieu NaCl 3%, il contribue au courant cathodique et a pour effet de polariser l'alliage 7150 à un potentiel voisin de son potentiel de piqûration pour l'état microstructural considéré. En désaérant le milieu, l'intensité du courant cathodique est moindre et le potentiel d'abandon est décalé vers les potentiels cathodiques (=intensité du courant anodique moindre) pour assurer la neutralité électrique.

1.2.2) Caractérisation de l'endommagement à potentiel libre en milieu désaéré

Seul un essai galvanostatique sur l'état T6 pendant 24 heures suffit pour préciser le rôle de l'oxygène sur l'endommagement. Les *figures 34c,d* montrent que l'endommagement en milieu désaéré est nettement moindre que celui observé en milieu aéré pour une même durée d'immersion (à comparer avec les *figures 31c,d*).

La coloration brune du film "discontinu" s'est fortement atténuée et l'endommagement n'est plus constitué que de petites piqûres qui s'amorcent et se propagent une fois de plus au voisinage des particules insolubles. Ces piqûres sont à la fois moins importantes en taille et en densité que celles observées en milieu aéré pour une même durée d'immersion. Cette minimisation des phénomènes de corrosion localisée traduit le fait que, au potentiel d'abandon, le courant qui correspond aux réactions de dissolution anodique est moindre en l'absence d'oxygène. Ces observations montrent indirectement que la polarisation de l'échantillon au potentiel de piqûration en présence d'oxygène est à l'origine de la corrosion sévère par couplage microgalvanique qui se produit en milieu aéré.

2) Interactions matériau/sollicitation mécanique : analyse du comportement mécanique

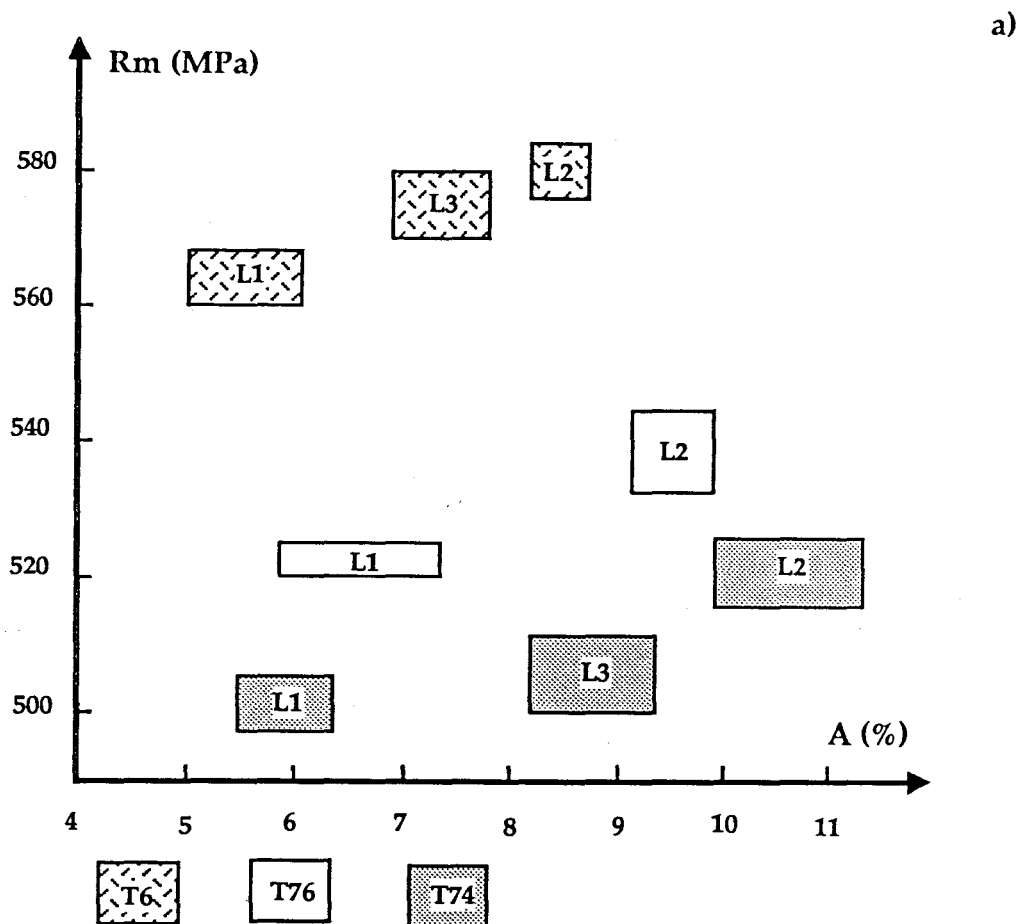
2.1) Résultats macroscopiques des essais de traction

L'évolution des principales propriétés mécaniques macroscopiques caractéristiques de l'alliage 7150 est suivie en fonction de l'état microstructural et de la vitesse de déformation pour différents lots d'éprouvettes. Les vitesses de déformation étudiées sont comprises entre $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 7,4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Compte tenu de notre dispositif expérimental, les caractéristiques macroscopiques mesurées avec le plus de précision sur les courbes de traction sont l'allongement et la charge à la rupture. Pour chaque lot d'éprouvettes, ces couples de valeurs sont répertoriés en fonction de la vitesse de déformation en annexe (*figures 35A1-A8*).

Le problème majeur rencontré au cours de l'analyse des résultats expérimentaux est la dispersion sur les valeurs d'allongement à la rupture entre les différents lots. Ce problème peut être visualisé sur la *figure 35a*.

Sur ce graphe sont reportées les valeurs de charge à la rupture en fonction des valeurs d'allongement à la rupture pour les différents lots. La construction de ce graphe ne tient pas compte d'un éventuel effet de la vitesse de déformation au sein d'un même lot. Ceci se justifie par le fait qu'au sein d'un même lot, il est possible de considérer ces propriétés mécaniques n'évoluent pas en fonction de la vitesse de déformation à la dispersion près (*figure 35b*). Cette dispersion est de l'ordre de 10 MPa pour la charge à la rupture et de 1% pour l'allongement à la rupture. L'air du laboratoire n'induit donc pas de fissuration par CSC qui soit macroscopiquement observable sur les courbes de traction. Cette constance des propriétés mécaniques en fonction de la vitesse de déformation justifie que l'air du laboratoire puisse être choisi comme milieu de référence pour les essais de CSC à l'échelle macroscopique.

D'un point de vue quantitatif, il est possible de définir en ce qui concerne la charge à la rupture une valeur moyenne ainsi qu'une incertitude raisonnable communes aux différents lots pour chaque état microstructural.



T651 LOT2

b)

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	R_m (MPa)	A (%)
Air	12/21	7,4E-04	582	8,8
	12/11	7,4E-05	577	8,6
	12/12	7,4E-05	603	8,3
	12/18	7,4E-05	583	8,5
	12/13	7,4E-06	579	8,8
	12/20	7,4E-06	577	5,1
	12/19	3,8E-07	575	8,2

Figure 35 : a) Charges à la rupture en fonction des allongements à la rupture obtenus à l'air dans les différents lots pour chaque état microstructural.
b) Evolution de la charge et de l'allongement à la rupture à l'air en fonction de la vitesse de déformation dans un même lot. Exemple de l'état T6 LOT2.

En ce qui concerne l'allongement à la rupture, une telle définition n'est pas possible pour chaque état microstructural. En effet, si l'on considère l'ensemble des lots pour chaque état microstructural, les écarts relatifs entre valeurs maximales et minimales sont respectivement de 76%, 71% et 105% pour les états T6, T76 et T74 (*figure 35*). Néanmoins, l'écart relatif entre ces valeurs reste toujours tolérable par rapport à la valeur moyenne (toujours faible en sens travers-court) lorsque le calcul est effectué à l'échelle du lot. Cet écart peut tout de même atteindre 27% dans le cas de l'état microstructural T76-LOT1.

Pour s'affranchir de ce phénomène de dispersion lors de l'analyse des résultats macroscopiques du comportement en CSC de l'alliage 7150, seul un raisonnement à l'échelle du lot est admissible pour le calcul de critères de sensibilité (où les valeurs d'allongement à la rupture à l'air servent de valeurs de référence).

2.2) Endommagement et mécanisme de rupture en fonction de l'état microstructural

Quelle que soit la vitesse de déformation, les observations à la loupe binoculaire (*figures 36a,b*) montrent que pour l'état T6 (qui correspond au maximum de résistance mécanique), le plan moyen de rupture est perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Pour les états sur-revenus T7X, ce plan moyen est incliné d'un angle de l'ordre de 45° par rapport à ce même axe.

Quel que soit l'état microstructural, les éprouvettes strictionnent (Remarque : cette striction est peu apparente puisque les allongements à la rupture associés au sens travers-court sont faibles) et ne présentent pas de fissures en surface qui soient observables à cette échelle. Indépendamment de l'état microstructural et de la vitesse de déformation, un endommagement en volume est vraisemblablement la cause principale de la rupture purement mécanique de ces éprouvettes sollicitées en traction à l'air du laboratoire. Ceci est confirmé par l'analyse des faciès de rupture au MEB qui sont homogènes à l'échelle du diamètre des éprouvettes. Les *figures 36c,d,e* présentent des photos de zones caractéristiques des états T6 et T7X choisies au coeur des échantillons. Sur ces photos, il est possible de

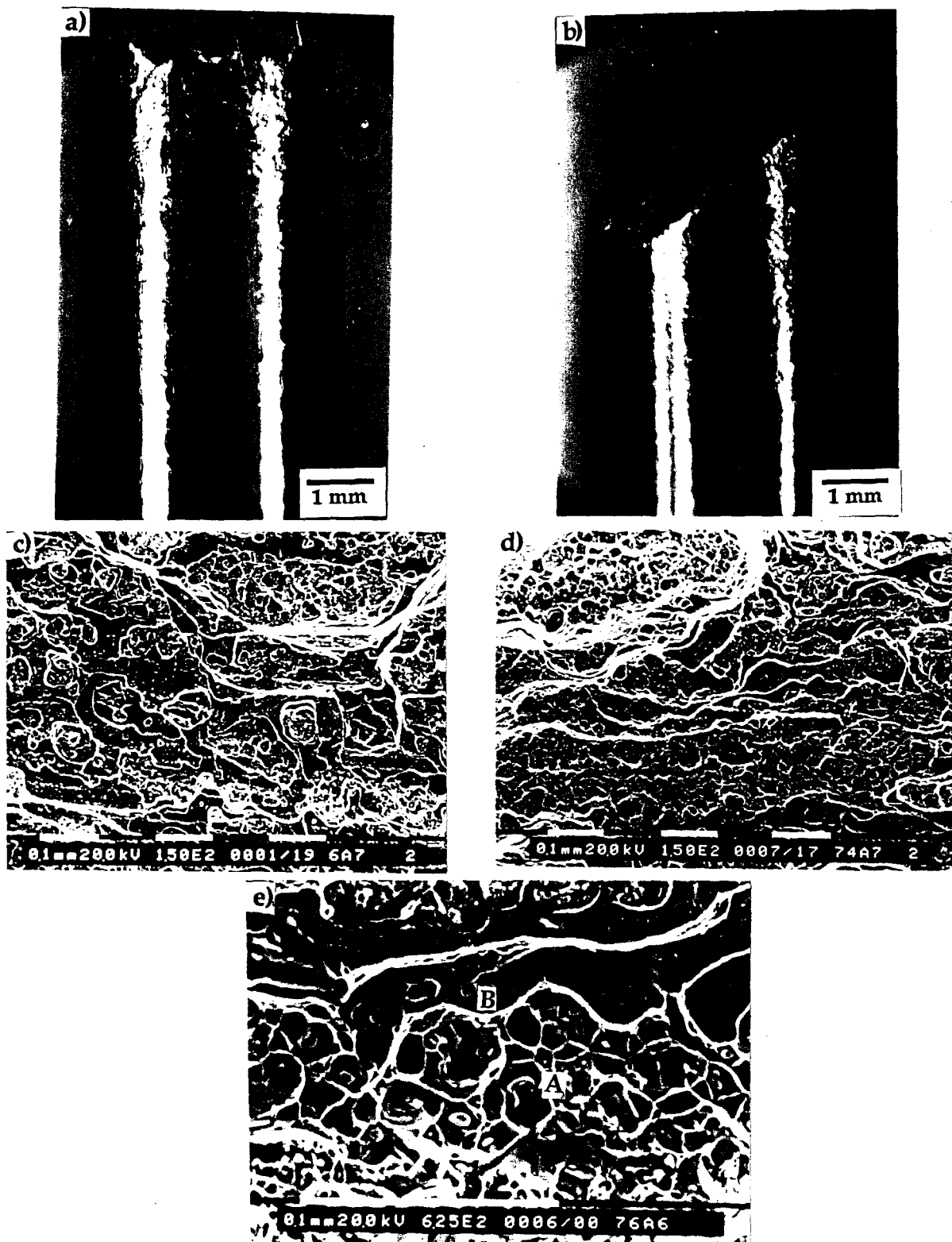


Figure 36 : Endommagement en volume et mécanisme à l'air.
 Plan moyen de rupture macroscopique [a) Etat T6 (90°) b)Etat T7X (45)] Faciès homogène caractéristique d'une rupture ductile avec zones de décohésion intergranulaire (ZDI) [c) Etat T6 : ZDI nombreuses d) Etat T7X : ZDI peu nombreuses e) Cupules autour de particules (A) et zone de décohésion intergranulaire (B)].

distinguer des cupules autour de particules, des cavités et des zones de décohé sion intergranulaire.

La rupture est donc la conséquence d'un endommagement mécanique en volume dont le mécanisme est la germination, croissance et coalescence de cupules autour de particules séparées par des zones de décohé sion intergranulaire. Pour l'état microstructural T6 (*figure 38c*), ces zones de décohé sion intergranulaire sont nombreuses et traduisent le comportement fragile des joints de grains sous l'effet d'une contrainte normale. Par l'intermédiaire de ces zones de décohé sion intergranulaire, la coalescence de ces cavités se fait dans un plan perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Pour les états T7X (*figure 36d*), les séparations par zones de décohé sion intergranulaires sont nettement moins nombreuses. La résistance mécanique des joints de grains est alors meilleure que pour l'état T6 et une coalescence de cavités par cisaillement de matière selon des plans à 45° devient privilégiée.

3) Conclusions

En ce qui concerne le comportement électrochimique de l'alliage 7150 en milieu NaCl 3%, il n'existe pas de différences significatives entre les différents états microstructuraux. Au potentiel d'abandon, l'oxygène de l'air dissous dans le milieu corrosif polarise l'alliage à son potentiel de piquûration.

Même si le potentiel se stabilise après 15 min, il en résulte un endommagement évolutif du film passif par diverses formes de corrosion localisée dûes à la présence de défauts métallurgiques : la corrosion par piquûres au voisinage des particules Al_7Cu_2Fe et Al_2CuMg intra et intergranulaires, la corrosion par couplage microgalvanique et la corrosion des joints de grains. Ces divers phénomènes de corrosion localisée suffisent à déstabiliser le film passif.

En imposant un potentiel cathodique, les réactions de dissolution anodique sont minimisées sans être totalement éliminées. Même à une valeur de potentiel cathodique $E_c = -1100$ mV/ESC, un phénomène de

corrosion localisée au voisinage des particules peut déstabiliser le film passif.

Selon le critère de PARKINS, des essais de traction lente au potentiel d'abandon E_0 ou à un potentiel cathodique $E_c = -1100$ mV/ESC sont susceptibles de donner lieu à une fissuration par CSC. L'influence du comportement électrochimique sera pris en compte dans l'interprétation des résultats des essais de CSC et dans l'identification du(des) mécanisme(s) de fissuration de cet alliage en fonction de l'état microstructural, du potentiel électrochimique et de la durée des essais.

En ce qui concerne le comportement mécanique de l'alliage 7150 sollicité en traction à l'air, quel que soit l'état microstructural, les principales caractéristiques mécaniques macroscopiques (charge et allongement à la rupture) n'évoluent pas en fonction de la vitesse de déformation. La rupture purement mécanique est principalement la conséquence d'un endommagement en volume. Le mécanisme d'endommagement lié à l'essai de traction est la germination, croissance et coalescence de cupules autour de particules. Ce mécanisme de nature ductile, typique de la rupture de matériaux industriels, interfère ici avec un mécanisme de nature plus fragile qui dépend de la résistance mécanique des joints de grains à une contrainte normale: la décohésion intergranulaire. L'état qui correspond au maximum de résistance mécanique est plus affecté par une telle interférence que les états sur-revenus. Comme à l'échelle macroscopique, l'air du laboratoire n'a pas d'effet flagrant à l'échelle microscopique et peut donc servir de milieu de référence pour les essais de CSC.

II INTERACTIONS MATERIAU/MILIEU/SOLLICITATION MECANIQUE : ANALYSE DU COMPORTEMENT EN CSC

L'objectif de cette partie, point central de cette thèse (du point de vue expérimental), est d'analyser le comportement en CSC de l'alliage 7150 sollicité en traction lente en milieu chloruré. Cette analyse comporte un classement des trois états microstructuraux en fonction de leur résistance à

la CSC, une description de l'endommagement et des défauts engendrés ainsi qu'une approche du(des) mécanisme(s) d'endommagement en fonction des principaux paramètres de l'étude. Conformément au premier chapitre de cette thèse, le but est dans un premier temps de faire la part des choses entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène pour cet alliage de la série 7000 qui contient du cuivre.

1) Rappels des principaux paramètres

Les principaux paramètres de cette étude sont l'état microstructural pour le matériau (T6, T76, T74), le potentiel électrochimique pour l'environnement corrosif (potentiel libre E_0 et potentiel cathodique $E_c = -1100$ mV/ESC) et la vitesse de déformation pour la sollicitation mécanique ($3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ - $7,4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

2) Influence de la vitesse de déformation à potentiel libre

Le début de cette analyse consiste à fournir un classement préliminaire de la résistance à la CSC des trois états microstructuraux à potentiel libre en faisant varier la vitesse de déformation. Pour un état microstructural donné, il s'agit de déterminer la vitesse de déformation critique en dessous de laquelle une chute des propriétés mécaniques macroscopiques est observée.

2.1) Evolution des propriétés macroscopiques caractéristiques

Au regard des résultats qui sont compilés par souci de clarté en annexe (*figures 35A1-A8*), les variations de charge à la rupture entre les essais réalisés à l'air et à potentiel libre n'excède jamais 20% sur toute la gamme de vitesse de déformation étudiée. Ainsi, l'évolution de l'allongement à la rupture à potentiel libre suffit pour déterminer la vitesse de déformation critique d'un état microstructural donné (même si l'énergie reste la propriété mécanique macroscopique universelle). De plus, l'allongement à la rupture est la propriété mécanique macroscopique qui

caractérise le mieux la ductilité tout en étant facilement mesurable (la CSC se manifeste par une chute de la ductilité). Pour chaque vitesse de déformation étudiée, il est possible de définir un critère de sensibilité qui est le rapport de l'allongement à la rupture à potentiel libre E_0 à l'allongement à la rupture à l'air pour un état microstructural donné. Pour chaque état microstructural, l'analyse en terme de critère de sensibilité présente l'avantage de pouvoir regrouper l'ensemble des résultats sur même graphe en s'affranchissant du problème de dispersion entre les valeurs moyennes d'allongement à la rupture à l'air des différents lots (paragraphe II.2.1 de ce chapitre).

En ce qui concerne les propriétés macroscopiques caractéristiques liées au milieu corrosif, les évolutions du pH et du potentiel sont suivies en fonction de la vitesse de déformation.

2.1.1) Evolution de l'allongement à la rupture

La *figure 37* présente les résultats caractéristiques qui concernent l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la vitesse de déformation pour les trois états microstructuraux. L'état T6 qui correspond au maximum de résistance mécanique est macroscopiquement sensible en dessous d'une vitesse de déformation critique comprise entre $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Pour les états sur-revenus T76 et T74, seuls certains essais ont donné lieu à une réduction d'allongement à la rupture à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Ces états microstructuraux présentent donc une bonne résistance à la CSC.

La *figure 38a* présente l'allure générale des courbes de traction des états microstructuraux T6 et T74 à potentiel libre pour des éprouvettes sollicitées à la vitesse de déformation la plus lente étudiée. Ces courbes de traction ont été construites en calculant sur l'ensemble des lots i) les valeurs moyennes de charge et d'allongement à la rupture sur l'ensemble des lots pour les essais à l'air ii) les valeurs moyennes des taux de réduction, indiquées en pointillé sur la *figure 38b*, pour les essais à potentiel libre .

Afin de certifier que la réduction d'allongement à la rupture pour l'état T6 est bien liée à un phénomène de CSC, des essais de traction à l'air ont été réalisés sur éprouvettes précorrodées, à une vitesse de déformation

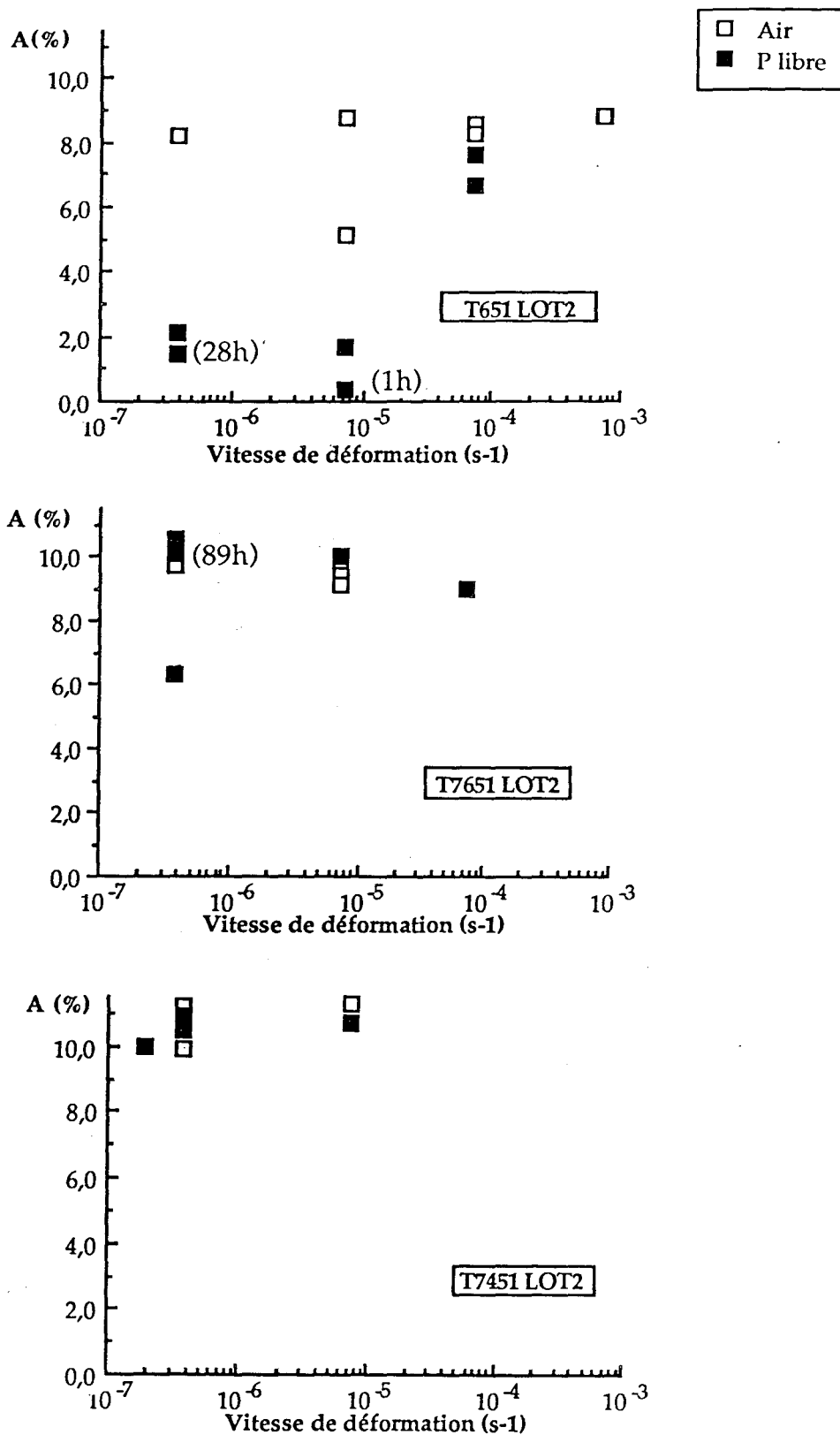


Figure 37 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la vitesse de déformation à l'air et à potentiel libre (E_0) pour les trois états microstructuraux T6, T76 et T74. Quelques valeurs de temps à la rupture sont indiquées entre parenthèses.

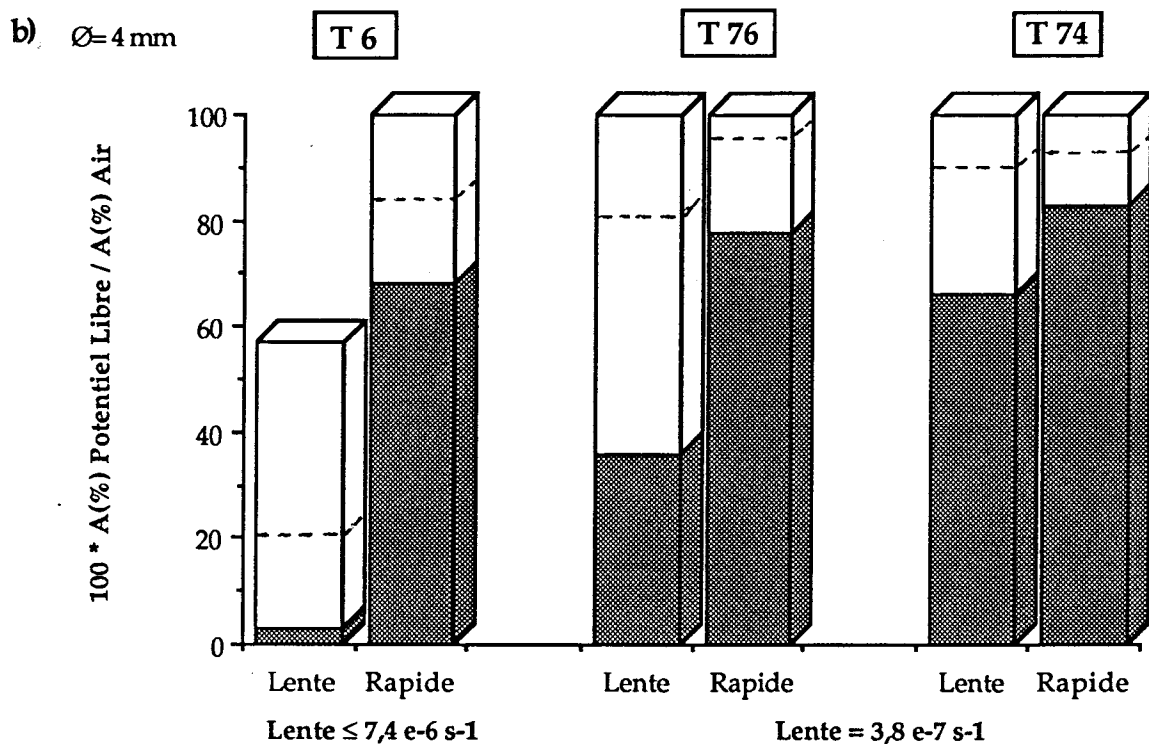
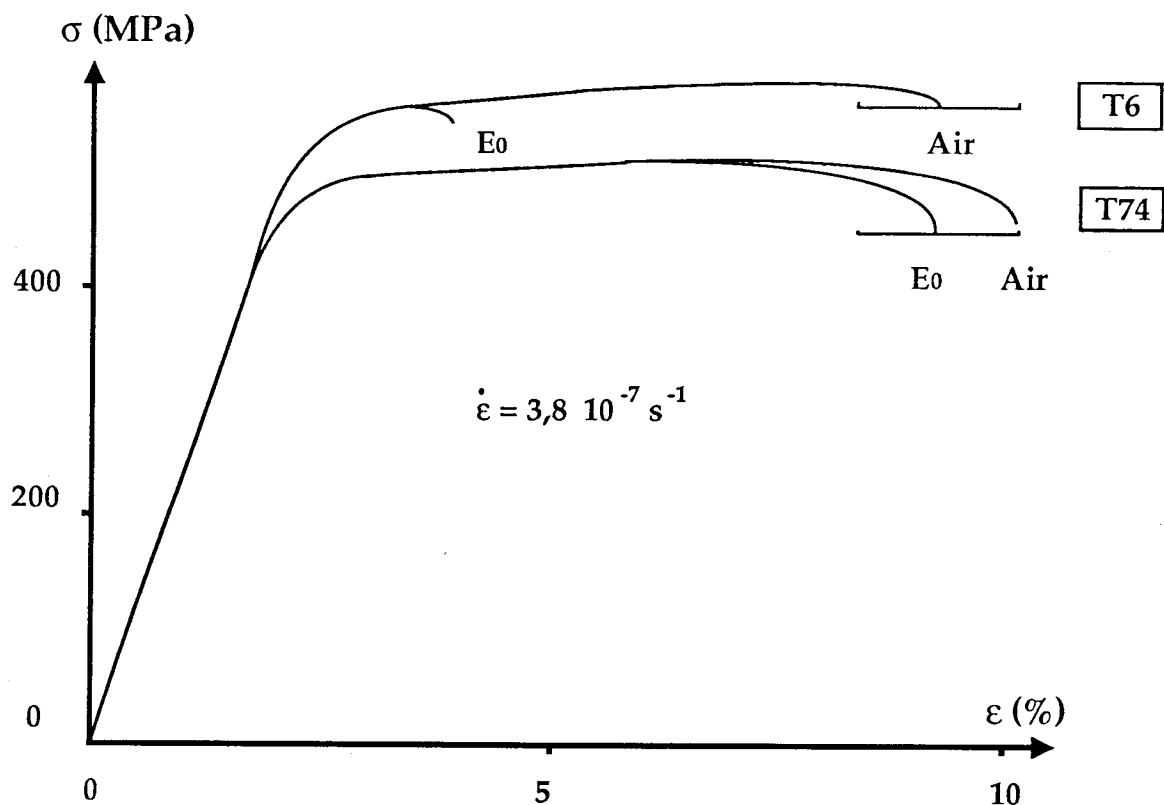


Figure 38 : Résultats macroscopiques à potentiel libre (E_0).

- a) Allure générale des courbes de traction à l'air et à potentiel libre (E_0) pour les états microstructuraux T6 et T74.
- b) Influence de la gamme de vitesses de déformation sur la valeur moyenne (----) et les valeurs extrêmes du critère de sensibilité défini à potentiel libre (E_0).

rapide $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les éprouvettes sont précorrodées pendant une durée équivalente à celle d'un essai de CSC et la vitesse de déformation est choisie dans le domaine où il n'y a pas de réduction des propriétés mécaniques. La *figure 35A3* montre que l'endommagement produit par le milieu corrosif pendant le temps de préexposition n'a pas (ou peu) d'effet sur l'allongement à la rupture. Pour l'état T6, la cause principale de la réduction de l'allongement à la rupture est bien liée à un effet de synergie.

La *figure 38b* (38A1-A10) résume l'ensemble des résultats macroscopiques obtenus à potentiel libre sous forme d'un graphe qui représente le critère de sensibilité en fonction de la gamme de vitesse de déformation pour chaque état microstructural. La valeur moyenne et les valeurs extrêmes de ce critère sont calculées selon la méthode décrite en annexe pour chaque gamme de vitesse de déformation.

Selon cette représentation, un écart de l'ordre de 25% est constaté entre les valeurs extrêmes aux vitesses de déformation élevées. Cet écart peut être considéré comme une limite de sensibilité de notre essai puisqu'il est du même ordre de grandeur que celui obtenu entre les valeurs extrêmes d'allongement à la rupture à l'air dans un même lot d'éprouvettes (paragraphe II.2.1 de ce chapitre) pour chaque état microstructural. Dans ces conditions, il est possible de conclure que l'environnement corrosif n'a pas (ou peu) d'effet sur le comportement mécanique des trois états microstructuraux aux vitesses de déformation élevées.

Cet absence d'effet de l'environnement corrosif sur le comportement mécanique aux vitesses de déformation élevées traduit le fait que celui-ci n'a pas le temps d'agir car les durées d'essais sont courtes (de l'ordre de 20 min pour l'état T6 à $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et de l'ordre de 4h à pour les états T7X à $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Au vu de ces résultats macroscopiques, il est possible de proposer un classement qualitatif du niveau de résistance à la CSC en fonction de la valeur moyenne du critère de sensibilité. Quatre classes peuvent être ainsi définies par rapport à la limite de sensibilité (25%) :

- A- Résistance très élevée / valeur du critère supérieure à 75% = état macroscopiquement insensible.
- B- Résistance élevée / valeur du critère comprise entre 50% et 75% = état macroscopiquement peu sensible.
- C- Résistance moyenne / valeur du critère comprise entre 25% et 50% = état macroscopiquement sensible.
- D- Résistance faible / valeur du critère inférieure à 25% = état macroscopiquement très sensible.

Pour chaque état microstructural, le domaine de vitesses de déformation "lentes" correspond à une valeur du critère inférieure à 75%. Aux vitesses de déformation "lentes", l'état T6 est macroscopiquement sensible alors que les états sur-revenus sont macroscopiquement insensibles. A ce stade, il est possible d'affirmer que l'état T6 est plus sensible à la CSC à potentiel libre que les états sur-revenus T76 et T74. Ces résultats macroscopiques sont en accord avec le comportement général des alliages de la série 7000 sollicités statiquement ou dynamiquement en milieu chloruré (47,18,21,48) et, en particulier, avec les résultats obtenus à PECHINEY CRV au moyen d'essais statiques sur ce même alliage (22).

2.1.2) Evolution du pH et du potentiel libre

Quel que soit l'essai, le pH de la solution reste toujours compris entre 6-7,5 et ne subit pas d'évolution significative en cours d'essai. Il est possible de constater sur la *figure 39b* qu'il en est de même pour le potentiel libre lorsque la vitesse de déformation est inférieure ou égale à $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (limite supérieure du domaine de vitesses de déformation étudiées ou l'état T6 est macroscopiquement très sensible). Pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour laquelle les trois états microstructuraux sont macroscopiquement insensibles, on observe une chute du potentiel libre vers les potentiels cathodiques suivie d'une remontée (*figure 39a*). Cette chute de potentiel ne porte cependant pas à conséquence sur le mécanisme de rupture en volume qui prédomine à cette vitesse. Néanmoins, cette chute de potentiel est la signature d'un phénomène qui a lieu en surface. Seule la déstabilisation du film passif est alors envisageable pour expliquer un tel résultat.

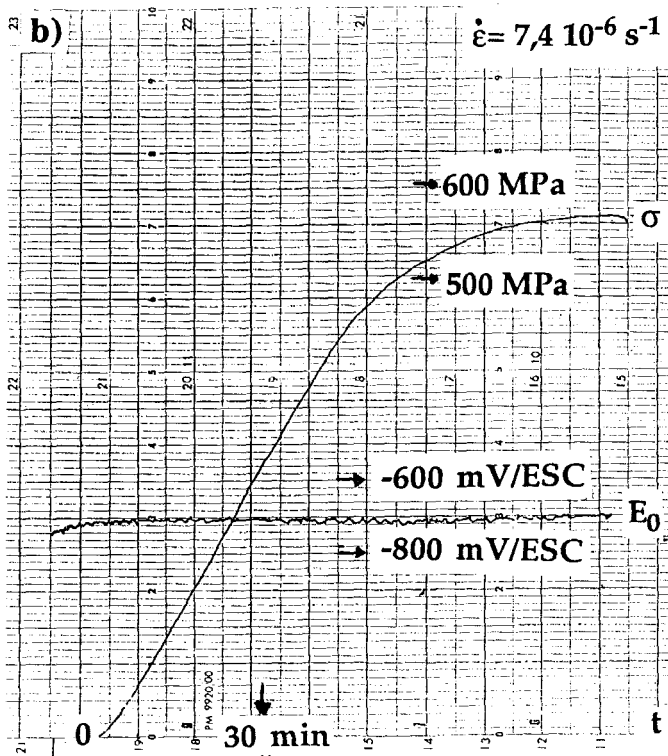
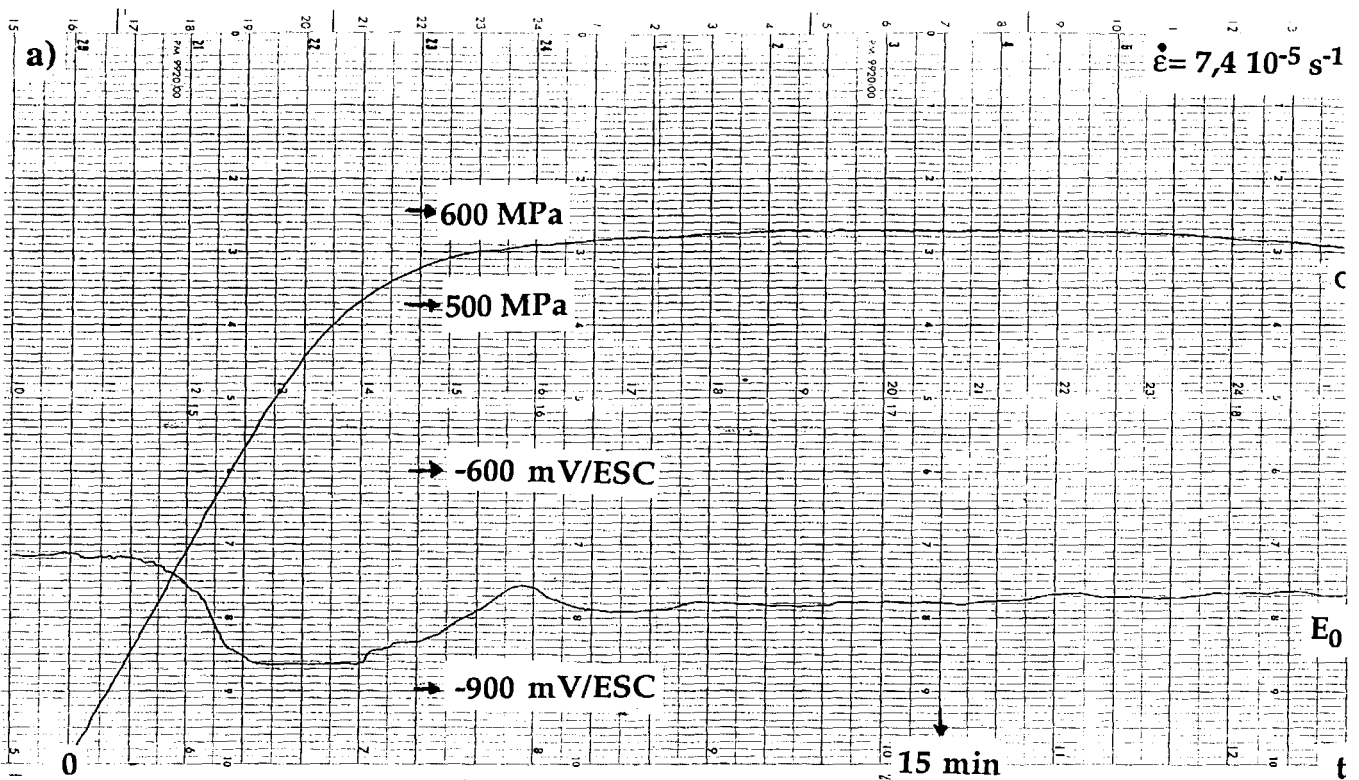


Figure 39 : Evolution du potentiel libre pendant l'essai de traction en fonction de la vitesse de déformation.

a) vitesse rapide $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

b) vitesse lente $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Endommagement caractéristique des états T6, T7X (photo : état T6) à potentiel libre (E_0) à une vitesse de déformation rapide $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

2.2) Endommagement et mécanismes

2.2.1) Vitesses de déformation "rapides"

La *figure 39c* présente une photographie caractéristique du fût d'une éprouvette sollicitée à potentiel libre à une vitesse de déformation rapide pour l'état T6 ($\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Sur cette photographie, il est possible de constater un endommagement superficiel constitué de petites piqûres réparties de manière homogène à l'échelle de la surface et un endommagement en volume caractérisé par la striction. Pour les états microstructuraux survenus ($\dot{\epsilon} \geq 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), il en est de même si ce n'est que le plan de rupture macroscopique est incliné d'un angle voisin de 45° .

Quel que soit l'état microstructural, les faciès de rupture observés au MEB sont identiques à ceux observés à l'air. Les piqûres sont trop petites pour pouvoir être décelées sur le pourtour des éprouvettes.

A ces vitesses de déformation, le milieu corrosif n'a pas eu suffisamment le temps d'agir pour donner lieu à un endommagement superficiel qui puisse interférer avec l'endommagement en volume purement mécanique lié à l'essai de traction. Ainsi les valeurs macroscopiques d'allongement à la rupture à potentiel libre sont toujours voisines de celles à l'air pour ces vitesses de déformation élevées. Les résultats microscopiques sont bien en accord avec le fait que ces trois états microstructuraux aient été décrétés macroscopiquement insensibles à la CSC dans cette gamme de vitesses.

2.2.2) Vitesses de déformation "lentes"

2.2.2.1) Cas de l'état microstructural T6

Parallèlement aux résultats macroscopiques, les observations microscopiques ont été effectuées sur les éprouvettes sollicitées aux vitesses de déformation $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. La *figure 40* présente des photographies caractéristiques des fûts d'éprouvettes sollicitées à ces deux vitesses et les faciès de rupture associés.

Quelle que soit la vitesse de déformation, la zone de rupture qui correspond à l'arrachement final représente toujours plus de 90 % du faciès de rupture. Les détails microfractographiques de cette zone de rupture finale sont semblables à ceux observés sur la totalité de la surface d'un faciès de rupture obtenu à l'air et sont donc caractéristiques du comportement mécanique. Cette faible proportion de la surface de rupture affectée par l'endommagement superficiel (induit par la présence de l'environnement corrosif) rend toute quantification délicate.

A la vitesse la plus élevée qui correspond à la durée d'essai la plus courte (temps de rupture de l'ordre de 2h), l'endommagement superficiel est constitué de petites piquûres réparties de manière homogène à l'échelle de la surface. A la vitesse la plus lente (temps de rupture de l'ordre de 24h), l'endommagement superficiel est constitué d'un film "discontinu" de couleur brune. Ces discontinuités sont liées à la présence d'une corrosion sévère par couplage microgalvanique. Au cours du paragraphe I.1.1.2.1 de ce chapitre, il a été vu que ces mêmes phénomènes de corrosion localisée étaient détectés à la surface des échantillons lorsqu'ils étaient immergés à potentiel libre en l'absence de contrainte mécanique. La présence de ces phénomènes de corrosion localisée qui contribuent à l'endommagement global est donc simplement attribuable au comportement purement électrochimique. Cependant, comme le prouvent les essais sur éprouvettes précorrodées, ces seuls phénomènes de corrosion localisée sont insuffisants pour expliquer la sensibilité macroscopique à la CSC de cet état microstructural.

Sur le faciès de rupture associé à la vitesse la plus élevée, l'endommagement dû à ces piquûres de petite taille sur le pourtour de l'éprouvette n'est pas décelable. Cependant, une fissure de CSC d'un millimètre de longueur apparaît clairement au bord du faciès de rupture (*figure 40c*). Cette fissure de CSC, qui seule peut rendre compte de la réduction d'allongement macroscopique, s'est amorcée en surface puis s'est propagée le long des joints de grains dans la direction de laminage. Son apparence est semblable à celle d'une zone de décohésion intergranulaire. A cette vitesse de déformation où le milieu a peu de temps pour agir, ceci laisse penser que ce mode de propagation est simplement la conséquence du comportement fragile de ces joints de grains. Dans ce cas, l'environnement

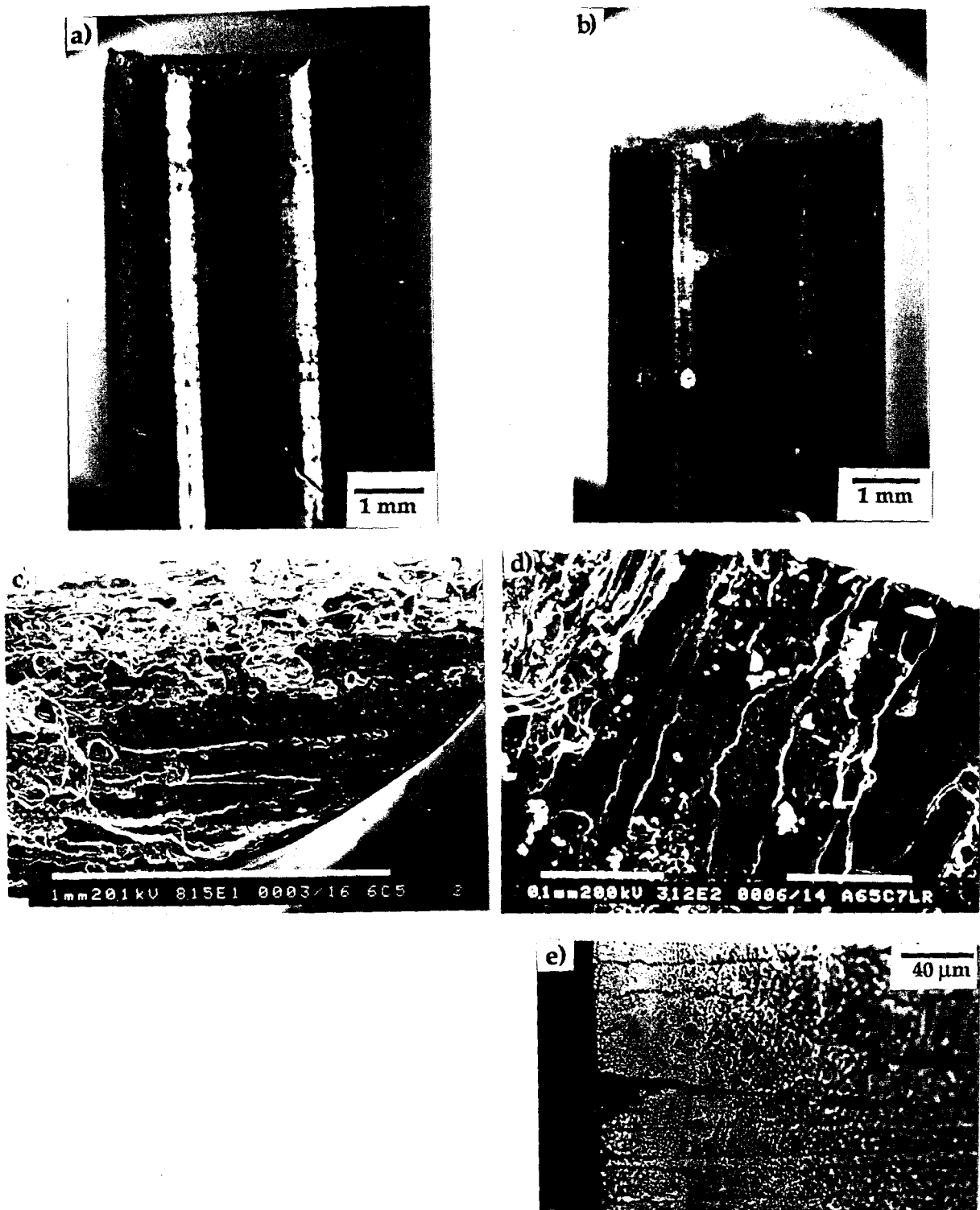


Figure 40 : Endommagement à potentiel libre (E_0) en fonction de la vitesse de déformation pour l'état T6.

a) c) $\dot{\epsilon} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$: CSC intergranulaire.

b) d) e) $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$: CSC intergranulaire.

corrosif contribue surtout à favoriser l'amorçage de ces fissures au voisinage des joints de grains.

Sur le faciès de rupture associé à la vitesse la plus lente, le principal défaut détecté sur le pourtour de l'éprouvette est encore une fissure de CSC intergranulaire (*figure 40d*). Cette fissure, d'une longueur de l'ordre de 600 microns et d'apparence semblable à celle observée à la vitesse la plus élevée, est affectée par une dissolution anodique importante qui se traduit par un enlèvement de matière. La dissolution anodique peut soit interagir avec la déformation et participer à la fissuration soit simplement éroder le faciès de rupture en fonction du temps conformément au comportement purement électrochimique. D'autres fissures intergranulaires de moindre longueur sont présentes au bord du faciès mais leur détection est plus délicate. Au cours de l'essai de traction lente à cette vitesse de déformation, la réduction d'allongement macroscopique peut également être attribuée à l'amorçage et à la propagation de ces fissures intergranulaires de CSC.

Des coupes longitudinales de ces échantillons ont ensuite été réalisées (dans des plans qui contiennent la direction de laminage) afin de comparer les densités relatives de fissures à ces deux vitesses de déformation. A la vitesse la plus élevée, aucune fissure n'est observée alors qu'à la vitesse la plus lente une dizaine de fissures peut être comptabilisée. La *figure 40e* présente un grossissement de l'une de ces fissures interceptées par le plan de coupe. Comme pour les autres fissures, une dissolution anodique prononcée du métal est observable en tête de fissure.

A la vitesse la plus élevée, même si les effets de la dissolution anodique localisée sont moins apparents (parce que les durées d'essais sont plus courtes), ils ne doivent être négligés. A cette vitesse, le milieu a moins de temps pour agir et la localisation de la déformation plastique devient un facteur déterminant pour qu'il y ait fissuration par CSC. Ce raisonnement est en accord avec le fait expérimental que très peu de fissures intergranulaires de CSC conduisent à la rupture du matériau à la vitesse la plus élevée.

Au vu de ces observations, le nombre de sites d'amorçage de fissures augmente lorsque la vitesse de déformation diminue. Bien que cette conclusion ne soit tirée qu'à partir de l'observation d'un seul plan de coupe

dans chaque cas, elle est néanmoins importante. En effet, comme indiqué par SPROWLS (132,145) dans des cas de figures où le milieu corrosif à le temps d'agir, un nombre important de microfissures peut conduire à une relaxation des contraintes.

2.2.2.2) Cas des états microstructuraux T7X

Pour ces états sur-revenus qui présentent une bonne résistance à la CSC, les observations microscopiques ont été réalisées à la vitesse de déformation la plus lente pour laquelle seuls certains essais présentent une sensibilité macroscopique. La *figure 41* est une photographie qui présente l'endommagement global caractéristique d'un état microstructural sur-revenu pour un essai interrompu juste avant rupture.

Cette photographie montre clairement que la rupture du matériau sollicité en traction lente en milieu corrosif est la conséquence d'un endommagement global ; somme d'un endommagement en volume et d'un endommagement superficiel. L'endommagement en volume est caractérisé par la striction et l'endommagement superficiel est constitué d'un film de couleur brune et d'une corrosion par couplage microgalvanique plus ou moins développée (qui rend ce film "discontinu"). A une échelle plus fine, il est possible de distinguer des fissures dans la partie strictionnée où la déformation est maximale en fin d'essai ainsi qu'une corrosion des joints de grains dans la partie non strictionnée.

En augmentant le grossissement, on constate que certaines de ces fissures se propagent de manière transgranulaire. En effet, sur la *figure 42*, les détails microfractographiques de la lèvre supérieure de la fissure s'emboîtent parfaitement avec ceux de la lèvre inférieure. Une analyse plus précise du fond de fissure montre que la fissuration globale se fait sur différents plans qui se raccordent par arrachement ductile de ligaments. Cet arrachement ductile est à l'origine de la formation de rivières qui indiquent la direction locale de propagation de la fissure. L'existence de stries, caractéristiques d'une localisation de la plasticité lors de la propagation, peut être remarquée en fond de fissure sur les deux lèvres. Ces stries peuvent être attribuées à des marques d'arrêt de la fissure ou/et à l'émergence de bandes de glissement qui l'émoussent (146,147). Dans notre cas, la coïncidence de



Figure 41 : Endommagement caractéristique d'un état T7X (photos : état T74) à potentiel libre (E_0) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

- a) Endommagement global : endommagement en volume (striction) + endommagement superficiel (fissures de CSC, corrosion par couplage microgalvanique, corrosion des joints de grains).
- b) Corrosion des joints de grains dans la partie non strictionnée.
- c) Fissures de CSC dans la partie strictionnée.



Figure 42 : Endommagement caractéristique d'un état T7X (photos : état T74) à potentiel libre (E_0) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

a) Fissure de CSC transgranulaire.

b) c) Fond de fissure : emboîtement parfait des deux lèvres , rivières (propagation sur plusieurs plans raccordés par arrachement ductile de ligaments), marques d'arrêt et/ou d'émergence de bandes de glissement caractéristiques d'une localisation de la plasticité, fissures secondaires.

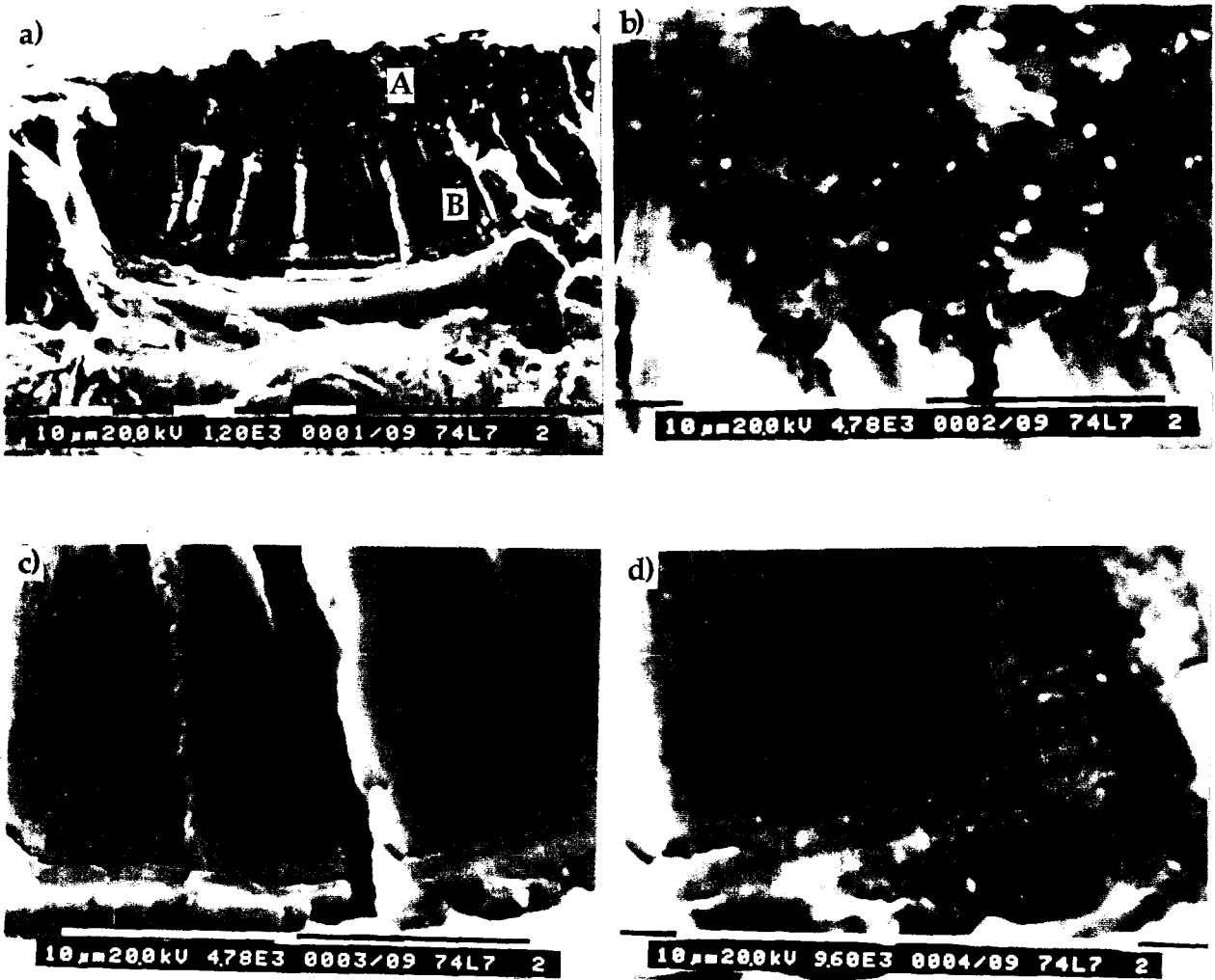


Figure 43 : Endommagement caractéristique d'un état T7X (photos : état T74) à potentiel libre (E_0) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

a) Fissure de CSC. A : Dissolution anodique au voisinage d'un joint de grain.

B : Propagation transgranulaire.

b) A : Enlèvement de matière caractéristique produit par dissolution anodique.

c) B: Propagation transgranulaire et stries caractéristiques d'une localisation de la plasticité en fond de fissure.

d) Stries espacées d'une distance de l'ordre du micron.

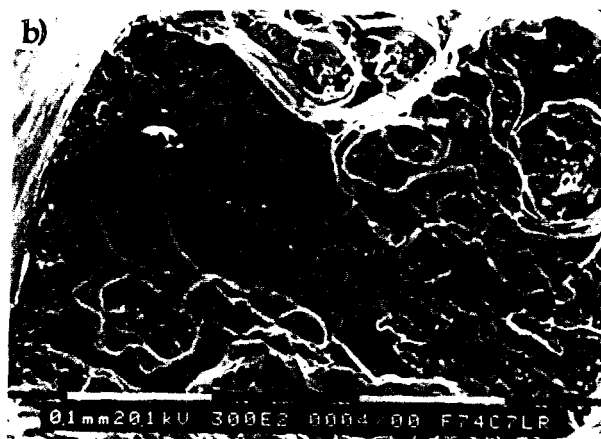
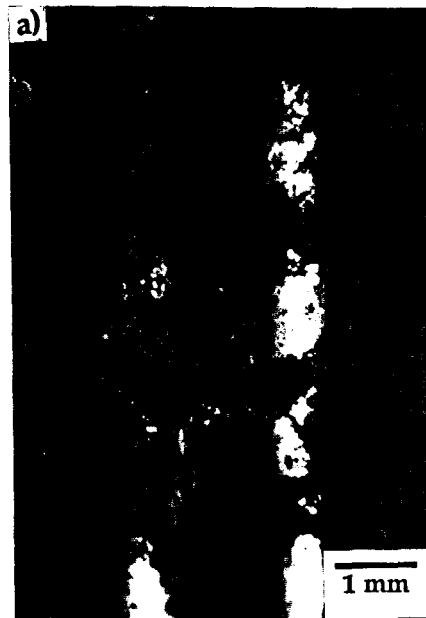


Figure 44 : Autre forme d'endommagement caractéristique à potentiel libre (E_0) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ pour les états T7X.
a) Corrosion sévère par couplage microgalvanique dans le plan moyen de rupture.
b) Dissolution anodique importante (au voisinage d'une particule) caractéristique d'une corrosion par couplage microgalvanique.

fissures secondaires avec certaines de ces stries prouvent que ces dernières correspondent à des marques d'arrêt de la fissure.

Ces détails microfractographiques sont caractéristiques de la fissuration transgranulaire par CSC de matériaux de structure cubique à faces centrées. Il est possible de retrouver de tels détails sur les bords des faciès de rupture (*figure 43*) et de constater que les stries sont espacées d'une distance de l'ordre du micron (*figure 43d*).

En ce qui concerne les alliages de la série 7000, quelques auteurs ont observé des zones de propagation transgranulaire similaires sur des faciès de rupture par CSC en l'absence de polarisation (26,27,148,149). Tous ces auteurs ont attribué de tels faciès à une fragilisation par l'hydrogène pour les diverses conditions expérimentales utilisées. A l'heure actuelle, ce mode de propagation transgranulaire constaté sur les éprouvettes pour lesquelles il n'y pas eu de réduction de l'allongement à la rupture reste original puisque la fissuration par CSC des alliages de la série 7000 en l'absence de polarisation est considérée par la majorité des auteurs comme étant exclusivement intergranulaire.

Dans notre cas, l'observation des faciès de rupture apportent cependant une information supplémentaire : comme pour l'état microstructural T6, la phase de propagation de la fissure est toujours précédée d'une phase d'amorçage par dissolution anodique qui se produit, pour ces états microstructuraux sur-revenus, au voisinage d'une particule ou d'un joint de grain. La *figure 43* illustre la situation de la dissolution anodique d'un joint de grain qui est à mettre en parallèle avec la corrosion des joints de grains dans la partie non strictionnée de l'éprouvette. Cette vision est en accord avec un raisonnement qui considère que l'amorçage d'une fissure de CSC se fait par dissolution anodique localisée conformément au comportement purement électrochimique du couple matériau/environnement corrosif. Ainsi n'est il pas surprenant de trouver également sur le bord des faciès de rupture les effets caractéristiques d'une dissolution anodique intense associée à une corrosion sévère par couplage microgalvanique observée sur le fût. D'une manière générale, la dissolution anodique se traduit par un enlèvement de matière et elle correspond à la formation d'un défaut critique. Comme l'entaille d'une éprouvette de mécanique de la rupture, chaque défaut critique formé à la surface d'une

éprouvette lisse est un site de concentration de contraintes où la plasticité se localise.

A ce stade, les détails microfractographiques ne permettent pas d'identifier le mécanisme de propagation le plus probable et de faire notamment la part des choses entre la dissolution anodique et la fragilisation par l'hydrogène.

Pour chaque éprouvette pour laquelle une réduction significative de l'allongement à la rupture a été enregistrée, il existe toujours au moins un défaut formé par couplage microgalvanique contenu dans le plan rupture (*figure 44*). Dans ce cas, le plan de rupture macroscopique tend à devenir perpendiculaire à l'axe de sollicitation. En analysant les faciès de rupture, il est alors facile de retrouver la zone d'enlèvement de matière caractéristique qui correspond à cette forme de corrosion localisée. A ce genre de zone est quelquefois associée une particule insoluble certainement à l'origine du couplage galvanique avec la matrice environnante. Compte tenu de l'intensité de la dissolution anodique locale associée cette forme de corrosion localisée, ces particules insolubles sont la plupart du temps déchaussées et leur détection est alors loin d'être systématique. Sur ces faciès où des défauts se propagent par dissolution anodique intense, il n'est plus possible de distinguer clairement de fissures pour lesquelles la propagation est transgranulaire.

2.3) Conclusion

En étudiant l'évolution d'une propriété mécanique macroscopique qui caractérise la ductilité (en l'occurrence l'allongement à la rupture) en fonction de la vitesse de déformation, il est possible de proposer une manière de classer les états microstructuraux T6, T76 et T74 en fonction de la résistance à la CSC à l'aide de l'essai de traction lente. Selon le classement proposé, les résultats macroscopiques sont conformes à ceux obtenus par les essais statiques conventionnels : les états microstructuraux sur-revenus T7X sont plus résistants à la CSC que l'état microstructural T6 qui correspond au maximum de résistance mécanique.

En milieu corrosif, la rupture d'une éprouvette sollicitée en traction est la conséquence d'un endommagement en volume et d'un

endommagement en surface. L'endommagement en volume est identique à celui observé pour le milieu de référence et l'endommagement superficiel résulte d'interactions entre l'environnement corrosif et le matériau sollicité mécaniquement. En fonction du système matériau/environnement corrosif/sollicitation mécanique, cet endommagement superficiel n'est pas simplement constitué de fissures de CSC. D'autres formes de corrosion localisée peuvent interférer avec ce phénomène de CSC et sont prises en compte dans la valeur de l'allongement à la rupture (paramètre macroscopique qui caractérise l'endommagement global). Quelles que soient les conditions expérimentales, toute évolution de ce paramètre en milieu corrosif exprime la contribution de l'endommagement superficiel dans le scénario de rupture sans préjuger pour autant de la nature des interactions qui en sont la cause. Pour chaque cas, il est ainsi logique de corrélérer les variations de ce paramètre macroscopique à une description microscopique précise des défauts superficiels. La nature et l'évolution de ces défauts dépend de l'état microstructural et de la vitesse de déformation au potentiel considéré.

A potentiel libre, quels que soient l'état microstructural et la vitesse de déformation, le comportement purement électrochimique de l'alliage 7150 joue un rôle fondamental par rapport à l'endommagement superficiel. Les formes de corrosion localisée liées à la présence de défauts métallurgiques (particules insolubles et/ou joints de grains) déstabilisent le film passif et interfèrent avec le phénomène de CSC. La dissolution anodique associée à ces diverses formes de corrosion localisée se traduit par un enlèvement de matière caractéristique qui correspond aux tous premiers stades de la fissuration. La dissolution anodique génère ainsi un défaut critique à partir duquel la fissure de CSC peut ensuite se propager. Ces phénomènes de corrosion localisée peuvent dégénérer en corrosion sévère par couplage microgalvanique.

Si le mécanisme de dissolution anodique qui conduit à la formation du défaut critique semble satisfaisant pour décrire la phase d'amorçage à potentiel libre, le mécanisme de propagation reste à clarifier en fonction de l'état microstructural.

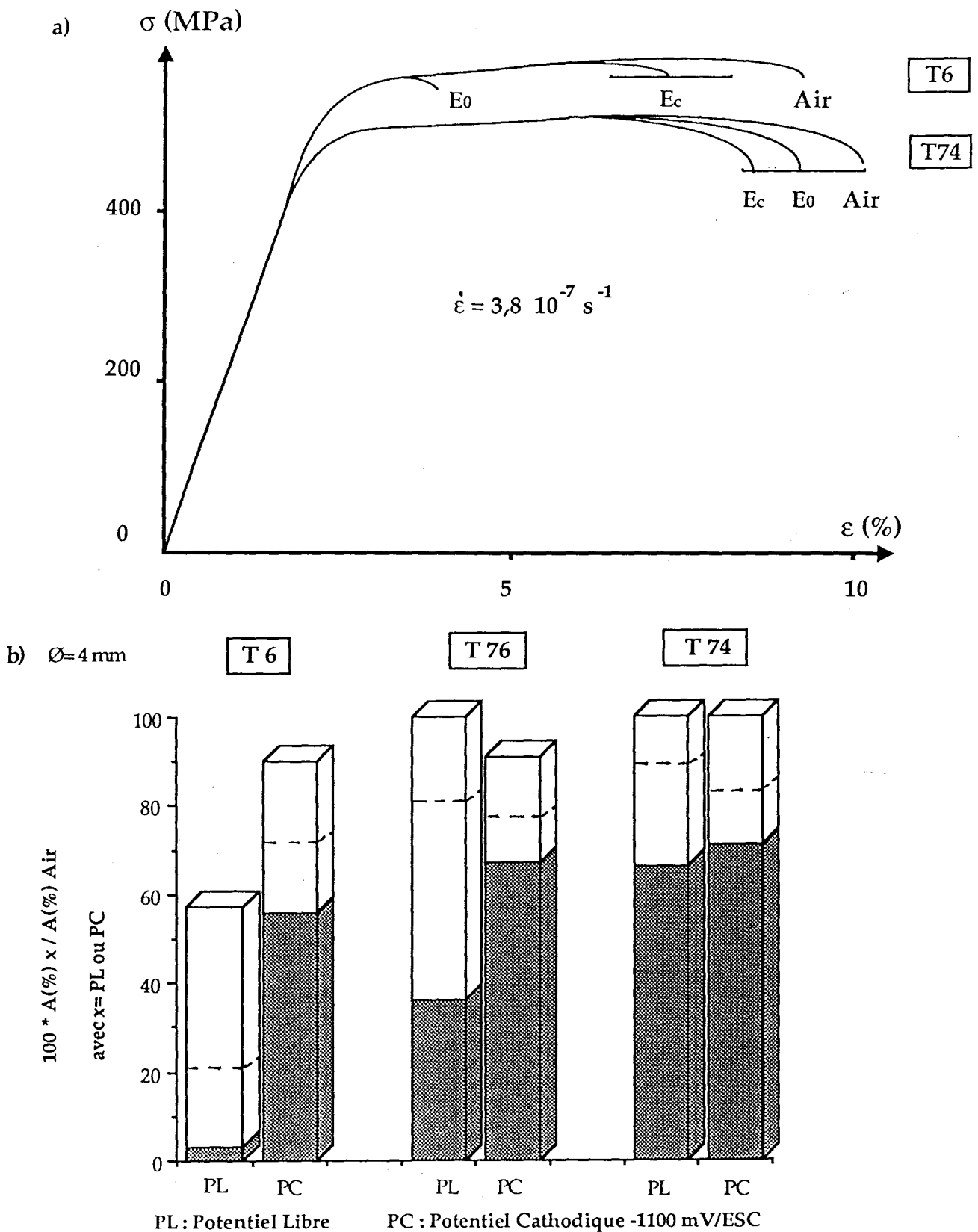


Figure 45 : Résultats macroscopiques à potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$

a) Allure générale des courbes de traction à l'air, E_0 et E_c pour les états T6 et T74.

b) Influence d'un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ sur les valeurs moyennes et extrêmes à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

3) Tests de discrimination : influence relative de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène.

Afin de faire la part des choses entre les mécanismes basés sur la dissolution anodique et ceux basés sur les effets de l'hydrogène, des tests de discrimination ont été définis. La définition de ces essais s'est faite à partir de l'analyse du comportement électrochimique de l'alliage et des résultats macroscopiques de CSC à potentiel libre. Ces essais, réalisés à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$, sont basés sur deux idées : la fissuration par CSC est favorisée aux vitesses lentes et les effets de l'hydrogène sont amplifiés par application d'un potentiel cathodique. Une autre idée de base moins développée dans la littérature, mais proposée dans la thèse de REBIERE (150), a également été adoptée pour définir ces essais : la présence d'un défaut critique favorise la localisation de la réaction de réduction du proton puis l'entrée ultérieure d'hydrogène dans le matériau. Pour valider ce concept, des défauts de différentes natures sont créés à la surface du matériau, soit en jouant sur la valeur du potentiel électrochimique en cours d'essai de traction lente (voie électrochimique) soit par usinage (voie mécanique).

3.1) Test général : influence d'un potentiel cathodique

A potentiel libre, l'intensité du courant anodique est égale à l'intensité du courant cathodique. Dès lors, il n'est pas possible de privilégier au premier abord un mécanisme de propagation de fissure de CSC basé soit sur les réactions anodiques, soit sur les réactions cathodiques. En imposant un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$, l'analyse du comportement électrochimique a révélé pour les trois états microstructuraux que les phénomènes de dissolution étaient limités. Parallèlement, la réaction de réduction du proton est amplifiée et il est donc possible de favoriser en théorie tout mécanisme basé sur les effets de l'hydrogène lors d'un essai de traction lente.

3.1.1) Aspect macroscopique

La figure 45 présente l'aspect général des courbes de traction (Remarque : le principe de construction de ces courbes est le même que celui

présenté pour les essais à potentiel libre) et l'évolution du critère de sensibilité pour les essais réalisés à un potentiel cathodique $E_c = -1100$ mV/ESC par rapport aux essais réalisés à potentiel libre E_0 à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Pour chaque état microstructural, le calcul de la valeur moyenne et des valeurs extrêmes prend en compte les résultats des différents lots.

D'un point de vue macroscopique, il est possible de conclure que l'application d'un potentiel cathodique est bénéfique pour l'état microstructural T6 puisqu'il devient macroscopiquement insensible. Comme nous le verrons par la suite, ce résultat ne veut pas dire pour autant que cet état ne soit pas affecté par d'éventuels effets de l'hydrogène ; mais simplement que le phénomène de dissolution anodique est primordial dans le processus de fissuration de cet état microstructural. D'après les résultats à potentiel libre, cette dissolution intervient pendant la phase d'amorçage et éventuellement pendant la phase de propagation. La minimisation de la dissolution anodique, conséquence de l'application du potentiel cathodique, ralentit et/ou modifie la phase d'amorçage et/ou la phase de propagation pendant laquelle son intervention n'est pas exclue.

Les états microstructuraux T7X qui étaient macroscopiquement insensibles à potentiel libre le restent à potentiel cathodique.

3.1.2) Endommagement et mécanismes

La *figure 46a* présente une photographie caractéristique du fût d'une éprouvette suite à un essai à potentiel cathodique. L'endommagement observé est le même quel que soit l'état microstructural.

Cet endommagement est à nouveau le résultat d'un endommagement en volume caractérisé par une striction et d'un endommagement superficiel caractérisé principalement par la présence d'un film de couleur brune avec des fissures ouvertes (dans la zone de striction). Même si ces états microstructuraux sont macroscopiquement insensibles, ils sont microscopiquement sensibles puisque des fissures sont détectées en surface. L'essai de traction lente étant limité dans le temps, ces défauts n'atteignent cependant pas une longueur suffisante par rapport au

diamètre des éprouvettes pour affecter les valeurs d'allongement à la rupture.

Des essais supplémentaires de traction ont été réalisés à l'air à des vitesses de déformation rapides sur des éprouvettes préexposées au même potentiel pendant une durée équivalente à celle d'un essai de traction lente. Ces essais réalisés pour l'état microstructural T74 sont analogues à ceux réalisées à potentiel libre pour l'état microstructural T6 ; ils ont pour but de préciser si contrainte/déformation et hydrogène doivent agir simultanément pour que la fissuration puisse se produire. Par comparaison avec la *figure 46a*, on peut constater sur la *figure 46b* qu'il n'y a plus de fissures dans la zone strictionnée. Il est donc possible de conclure que la fissuration à potentiel cathodique est le résultat d'un effet de synergie entre la contrainte/déformation et les effets de l'hydrogène.

Que ce soit en présence d'une sollicitation mécanique ou non, la corrosion sévère par couplage microgalvanique constatée à potentiel libre a disparu à potentiel cathodique. De plus, il est également possible de déceler sur ces fûts d'éprouvettes des "piqûres" matérialisées sur les photographies par de petits points noirs. Ces "piqûres" sont semblables à celles observées en l'absence de contrainte mécanique. Ces observations montrent, une fois de plus, que le comportement purement électrochimique de l'alliage 7150 contribue à l'endommagement global à potentiel cathodique.

Afin d'identifier les mécanismes d'amorçage et de propagation de ces fissures à potentiel cathodique, les faciès de rupture ont été analysés. Quel que soit l'état microstructural, il est possible de constater que de nombreuses fissures courtes (la taille de la fissure la plus longue est de l'ordre de 250 microns) sont présentes sur le pourtour de l'éprouvette. En accord avec les travaux de THOMPSON et BERNSTEIN sur la CSC des alliages de la série 7000 contenant du cuivre en condition de polarisation cathodique (34-37,45), deux de ces fissures sont présentées à une échelle qui permet de conclure que l'amplification des effets de l'hydrogène favorise la propagation transgranulaire quel que soit l'état microstructural (figure 47).

Ces zones de propagation transgranulaire liées aux effets de l'hydrogène sont semblables à celles décrites précédemment à potentiel libre pour les états microstructuraux T7X. Des stries caractéristiques d'une

localisation de la plasticité pendant la phase de propagation sont parfois décelées (*figure 48a*). De telles marques ont été mises en évidence de manière plus convaincante sur un faciès de rupture du même alliage à grains équiaxes pour un état microstructural T7X sollicité dans les mêmes conditions (*figure 48b*). Il faut aussi remarquer que, comme à potentiel libre et quelle que soit la fissure, ces zones de propagation transgranulaire liée aux effets de l'hydrogène sont toujours précédées de zones affectées par la dissolution anodique.

Conformément au comportement électrochimique de cet alliage à ce potentiel et au regard de la *figure 47a*, ces zones de dissolution anodique localisée peuvent être attribuées à une alcalinisation locale du milieu corrosif à la surface de l'éprouvette au voisinage de particules insolubles. A ce potentiel, cette alcalinisation locale est concomitante à une alcalinisation générale de la surface de l'alliage due à la réaction de réduction des protons (vérification au papier pH). Ces variations de pH contribuent en toute probabilité à la déstabilisation du film passif par ces phénomènes de dissolution.

La conséquence de cette dissolution anodique est de générer à nouveau des défauts critiques à partir desquels des fissures peuvent se propager sous les effets de l'hydrogène. A ce potentiel, le mécanisme principal d'amorçage est la dissolution anodique et celui de propagation est surtout lié aux effets de l'hydrogène.

3.1.3) Conclusion

En conclusion, ces trois états microstructuraux sont sensibles aux effets de l'hydrogène. Quel que soit l'état microstructural, ces effets sont amplifiés à potentiel cathodique et se caractérisent distinctement par une propagation transgranulaire des fissures. La localisation de la plasticité contribue à cette phase de propagation qui est précédée par une phase d'amorçage par dissolution anodique. Ces détails microfractographiques liés aux effets de l'hydrogène à potentiel cathodique sont semblables à ceux observés à potentiel libre pour les états microstructuraux T7X. Il est donc légitime de penser que, quel que soit l'état microstructural, ces effets de l'hydrogène puissent opérer à potentiel libre. Ils entrent alors largement en compétition avec les effets liés à la dissolution anodique. L'observation de

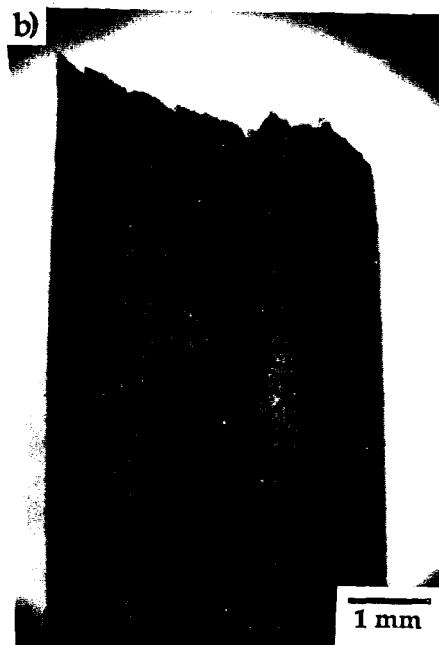
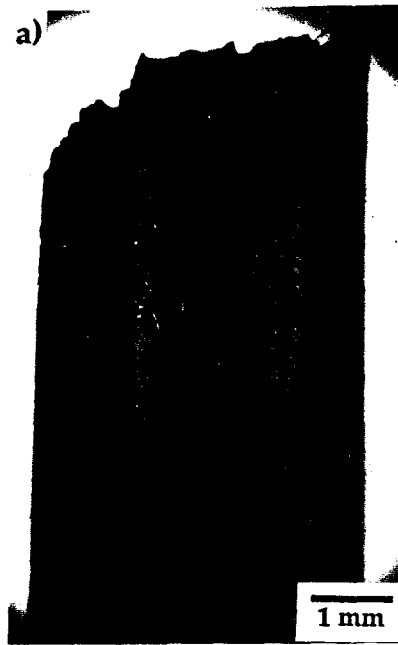


Figure 46 : Endommagement caractéristique des états T6 et T7X (photos : état T74) à potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$.
 a) Polarisation cathodique appliquée pendant l'essai de traction à une vitesse de déformation $\epsilon = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (temps d'essai de l'ordre de 72h).
 b) Polarisation cathodique appliquée pendant 72h avant un essai de traction à l'air à une vitesse de déformation rapide.

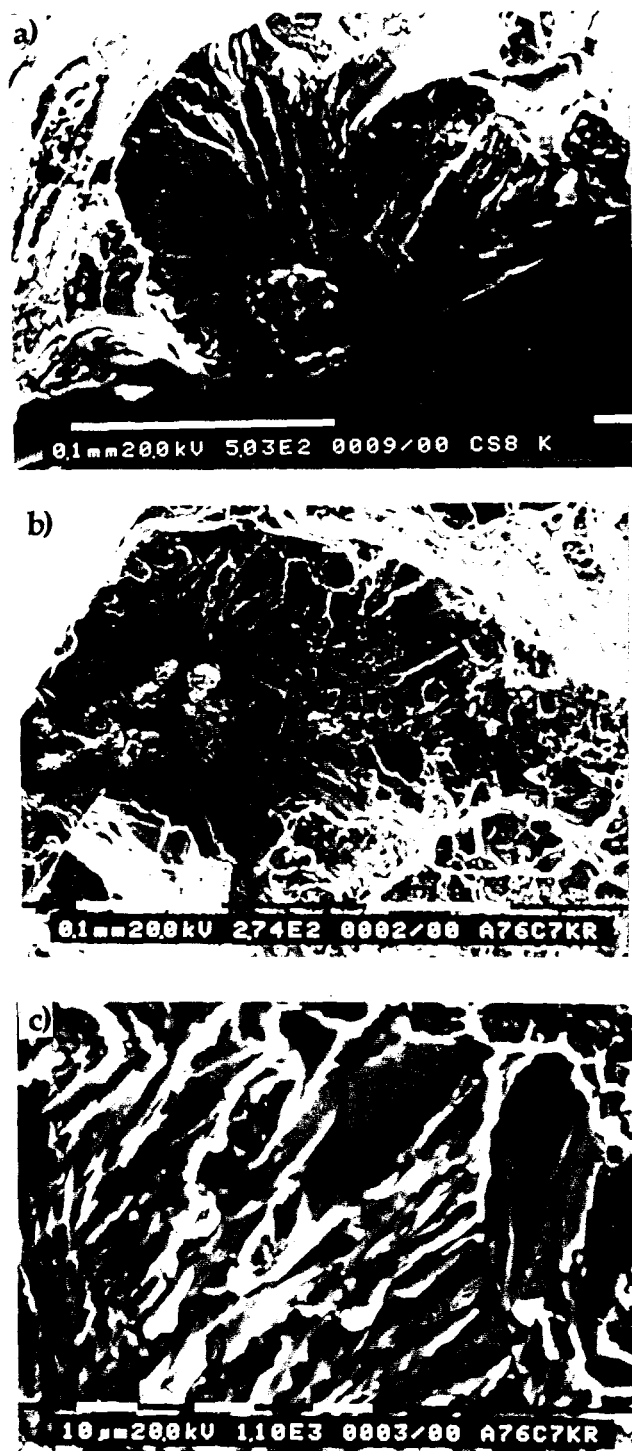


Figure 47 : Endommagement et mécanismes caractéristiques des états T6 et T7X (photos : état T76) à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

- a) Amorçage par dissolution anodique (au voisinage d'une particule) et propagation transgranulaire liée aux effets de l'hydrogène.
- b) Autre fissure semblable.
- c) Détails microfractographiques caractéristiques des effets de l'hydrogène sur le mode de propagation.

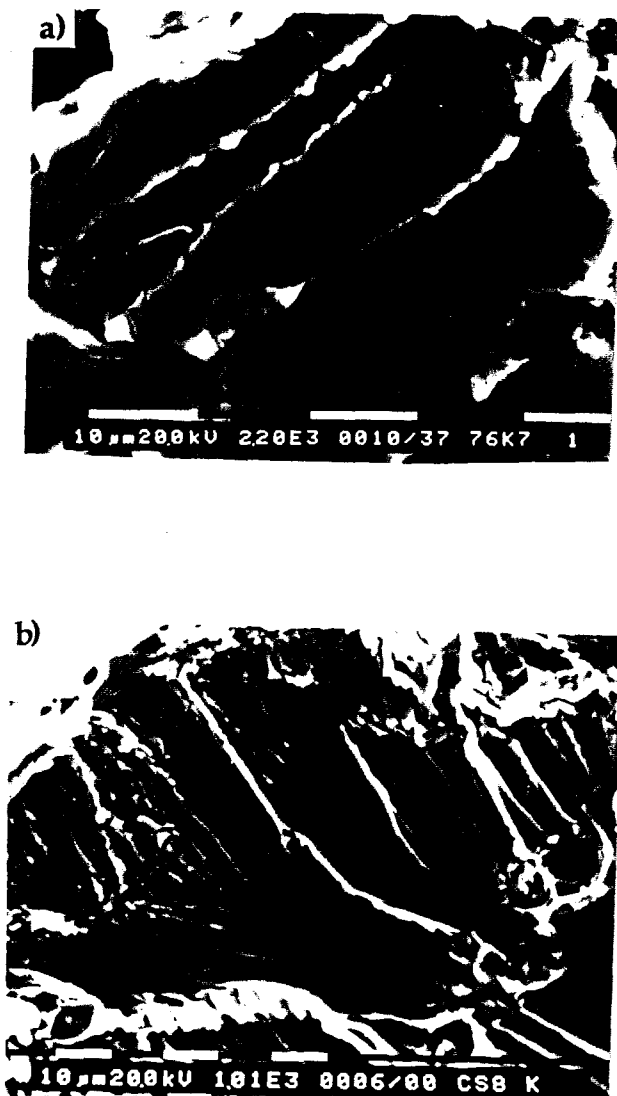


Figure 48 : Endommagement et mécanismes caractéristiques des états T6 et T7X à potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

a) Grains laminés : Stries caractéristiques d'une localisation de la plasticité (photo : état T76).

b) Grains équiaxes : Stries caractéristiques d'une localisation de la plasticité (photo : état CS8).

ces effets liés à l'hydrogène à potentiel libre requiert certainement des conditions particulières qui favorisent localement sa concentration en quantité importante dans le matériau : contrainte élevée, concentration importante en protons localement disponibles dans le milieu corrosif, localisation de la réaction de réduction du proton et localisation de la plasticité. C'est précisément dans ce sens que doit être considéré le concept de défaut critique.

3.2) Etat T7X : influence d'un défaut généré par voie électrochimique sur les effets de l'hydrogène

Afin de montrer que la présence d'un défaut critique en surface favorise effectivement la localisation de la réaction de réduction du proton puis l'entrée de l'hydrogène produit dans le matériau, un essai original a été défini en utilisant le potentiel électrochimique comme variable. Il s'agit d'un essai de traction lente débuté à potentiel libre à $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ pendant 24h et achevé à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ à la même vitesse (schématisation sur la *figure 49a*). Cet essai a été appliqué aux états microstructuraux sur-revenus T7X qui sont les plus résistants à la CSC.

L'étude du comportement électrochimique a montré qu'après 24h d'immersion à potentiel libre, des défauts superficiels étaient déjà présents à la surface du matériau (les plus importants étant les défauts formés par couplage microgalvanique). Des défauts sont donc à fortiori présents dans les mêmes conditions électrochimiques lorsque la sollicitation mécanique est appliquée simultanément (ce qui a été vérifié au MEB). Le passage à potentiel cathodique permet ensuite d'amplifier les effets de l'hydrogène en présence des défauts générés préalablement à potentiel libre.

L'originalité de cet essai réside dans le fait que les états microstructuraux T7X sont macroscopiquement insensibles à cette vitesse de déformation pour ces deux valeurs de potentiel. Malgré son originalité, cet essai ne demeure pas plus difficile à réaliser d'un point de vue technique que tout autre essai de traction lente.

3.2.1) Aspect macroscopique

Les figures 49b,50 montrent l'aspect général des courbes de traction (Remarque : le principe de construction de ces courbes est le même que celui présenté pour les essais à potentiel libre) et l'évolution du critère de sensibilité pour ces essais par rapport aux essais réalisés à potentiel libre et à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ pour une même vitesse de déformation. Pour chaque état microstructural, le calcul de la valeur moyenne et des valeurs extrêmes prend en compte les résultats des différents lots.

Ces figures montrent que ce type d'essai est plus draconien que les essais sans changement de potentiel. En effet, alors que les états microstructuraux T7X étaient macroscopiquement insensibles à potentiel libre et à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ selon la terminologie proposée au paragraphe II.2.1.1 de ce chapitre, l'état microstructural T76 devient macroscopiquement sensible et l'état microstructural T74 devient macroscopiquement peu sensible.

3.2.2) Endommagement et mécanismes

La figure 51a présente une photographie caractéristique du fût d'une éprouvette sollicitée dans les conditions de ce nouvel essai. Pour ce type d'essai, la réduction des valeurs d'allongement à la rupture s'accompagne d'une réduction du pourcentage de striction. La réduction de cet endommagement en volume est la conséquence d'une amplification de l'endommagement superficiel.

Cet endommagement superficiel est constitué d'une corrosion sévère par couplage microgalvanique (qui s'est développée à potentiel libre), de petites piqûres ainsi que de fissures. Par rapport aux fissures observées à potentiel libre, ces fissures ne sont plus nécessairement situées dans la zone de striction. Elles sont plus longues et s'amorcent sur les défauts qui résultent de la corrosion sévère par couplage microgalvanique.

Ces observations sont confirmées par l'analyse des faciès de rupture. Sur ces faciès de rupture, il est possible de distinguer au bord des éprouvettes une à deux fissures étendues de plus de 300 microns de

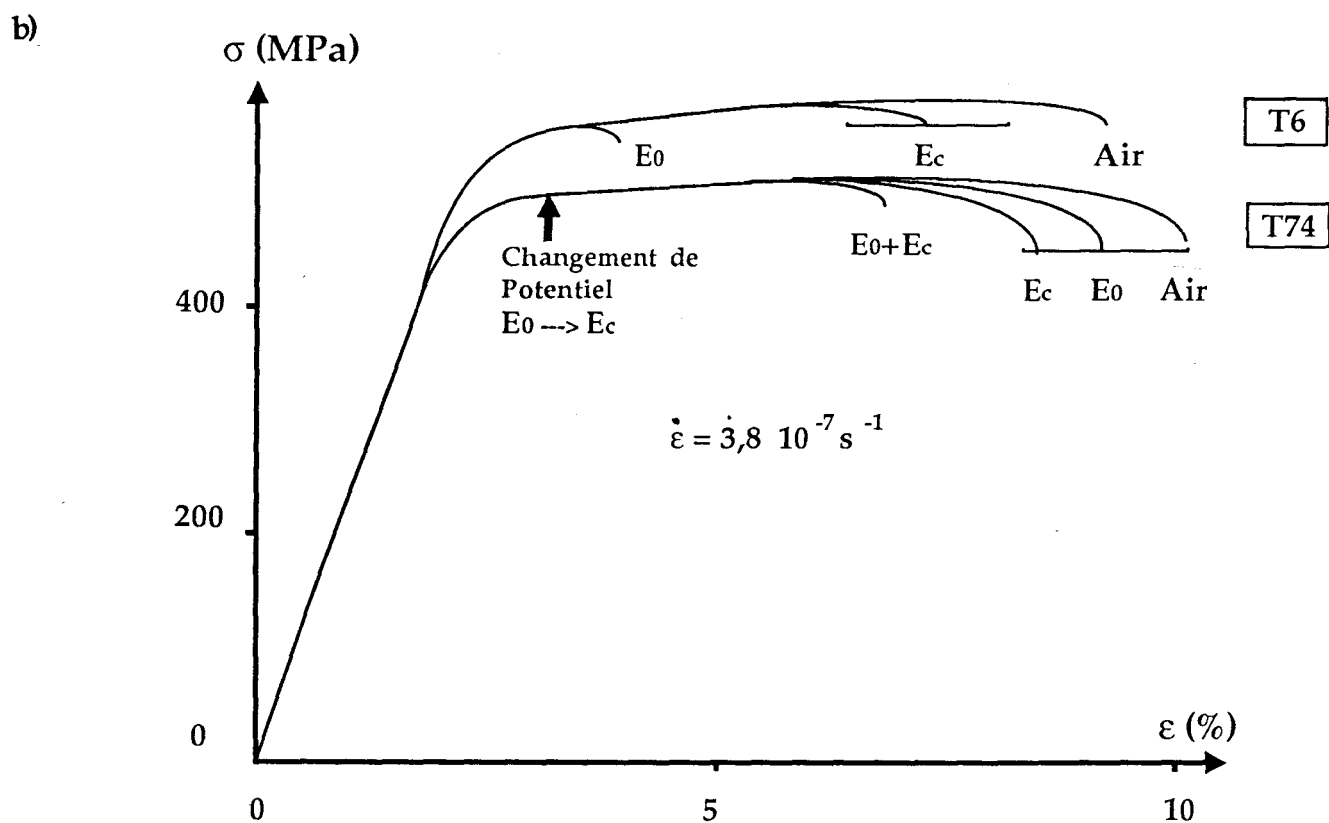
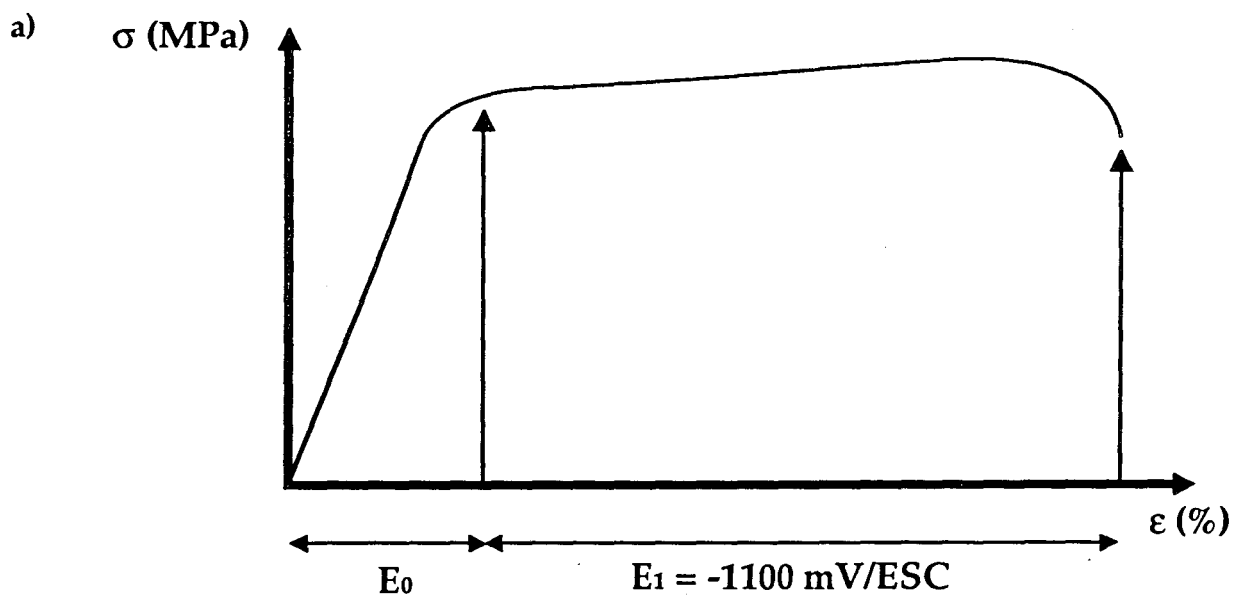


Figure 49 : Mise en évidence du rôle du défaut critique (voie électrochimique) à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Résultats macroscopiques.

a) Schématisation du test de discrimination basé sur un changement de potentiel ($E_0 \rightarrow E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$) en cours d'essai de traction lente.

b) Allure générale des courbes de traction à l'air, E_0 , E_c et $E_0 + E_c$.

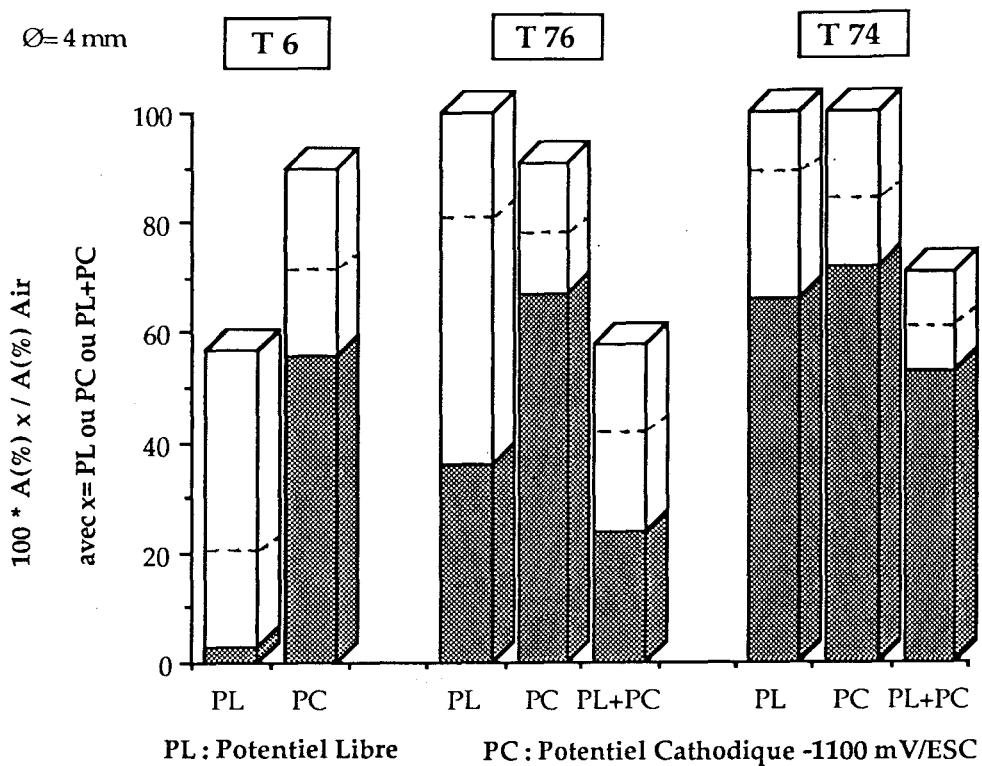


Figure 50 : Mise en évidence du rôle du défaut critique (voie électrochimique) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Résultats macroscopiques.
Influence d'un changement de potentiel ($E_0 \rightarrow E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$) en cours d'essai de traction lente sur le critère de sensibilité par rapport aux critères de sensibilité à potentiel libre (E_0) et à potentiel cathodique ($E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$).



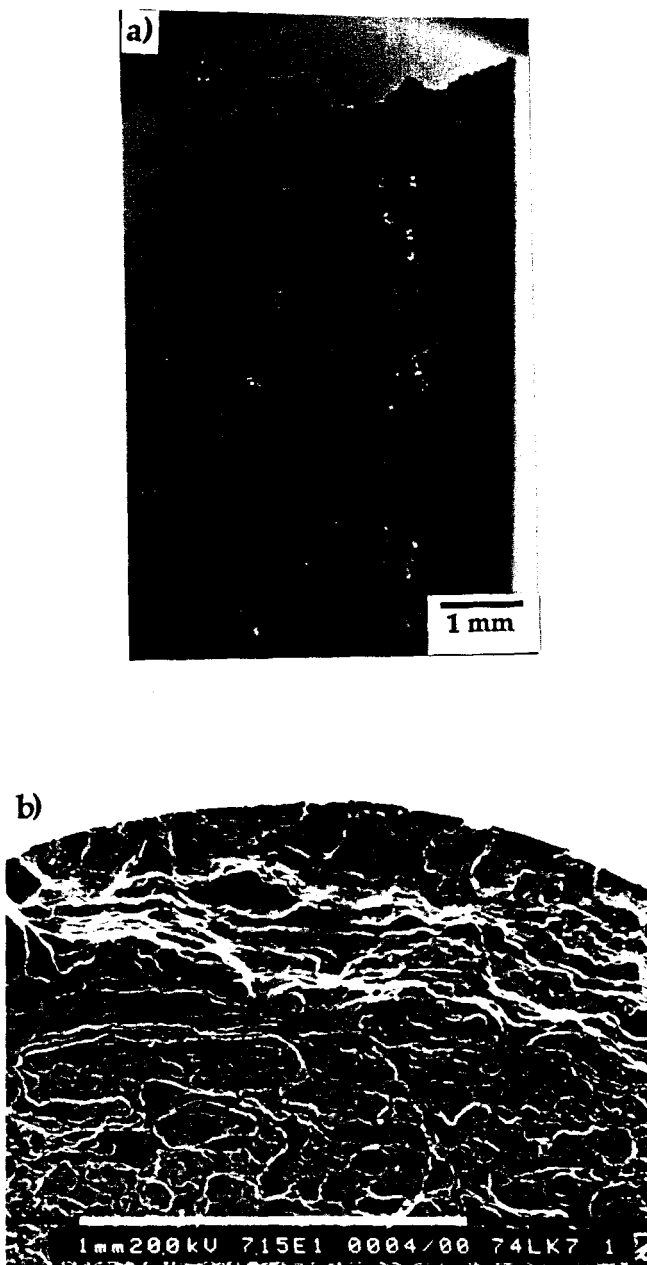


Figure 51 : Mise en évidence du rôle du défaut critique (voie électrochimique) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Endommagement et mécanismes caractéristiques des états T7X (photos : état T76) à $E_0 + E_c$.
 a) Fissures s'amorçant sur les défauts formés par couplage microgalvanique.
 b) Vue au MEB de l'une de ces fissures.

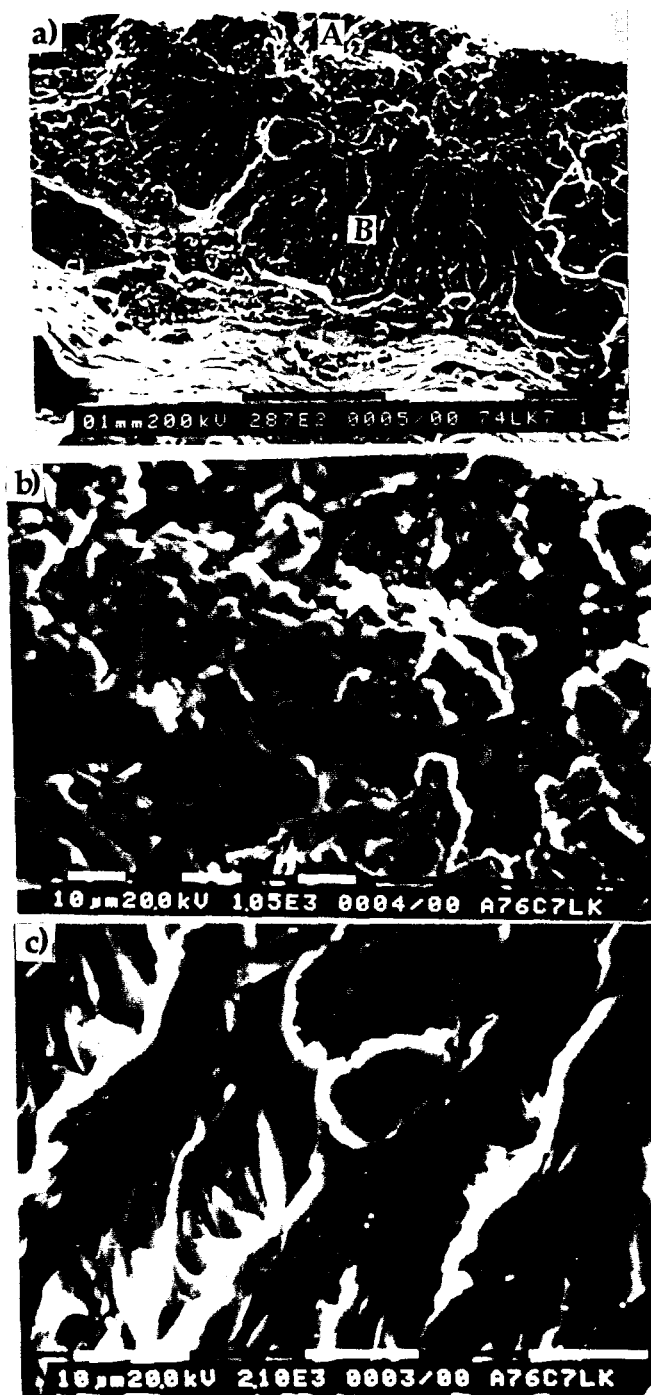


Figure 52 : Mise en évidence du rôle du défaut critique (voie électrochimique) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Endommagement et mécanismes caractéristiques des états T7X (photos : état T76) à $E_0 + E_c$.

- a) Détails microfractographiques caractéristiques. A : Amorçage par dissolution anodique. B : Propagation transgranulaire.
- b) A : Enlèvement de matière caractéristique produit par dissolution anodique liée à la formation d'un défaut par couplage microgalvanique à potentiel libre (E_0).
- c) B : Propagation transgranulaire liée aux effets de l'hydrogène à potentiel cathodique ($E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$).

profondeur (*figure 51b*). Quelle que soit la fissure, celle ci peut être décomposée en deux zones d'aspect différent (*figure 52*). Sur le bord de l'éprouvette, il existe une zone de dissolution anodique caractéristique de l'enlèvement important de matière associé à une corrosion par couplage microgalvanique. Le développement de cette zone par dissolution anodique à potentiel libre correspond à la formation du défaut critique. A partir de cette zone où s'est amorcée la fissure, rayonne une zone de propagation transgranulaire d'aspect identique à celle observée à potentiel cathodique lorsque les effets de l'hydrogène sont amplifiés.

Ces observations microscopiques montrent qu'il existe une interaction forte entre les principaux défauts formés à potentiel libre par couplage microgalvanique, et l'entrée de l'hydrogène dans le matériau à potentiel cathodique. Deux raisons peuvent expliquer la localisation de la réaction de réduction du proton au niveau des défauts qui résultent de la corrosion sévère par couplage microgalvanique. Ces défauts formés à potentiel libre localisent la plasticité par effet d'entaille et ils emprisonnent une solution qui est probablement très acide. Le processus de cette acidification locale associé à ce phénomène de corrosion localisée sera explicité dans le dernier chapitre. Cette hypothèse d'acidification locale est toutefois compatible avec i) l'observation d'une dissolution anodique localisée intense ii) les valeurs de pH données dans la littérature pour une solution emprisonnée par un défaut formé par corrosion localisée en milieu chloruré neutre à potentiel libre (15,18,20). Une forte concentration de protons est alors localement disponible dans la solution emprisonnée par ces défauts avant que le potentiel cathodique ne soit appliqué.

Ainsi, un défaut critique généré par dissolution anodique est d'autant plus néfaste par rapport aux effets de l'hydrogène qu'il permet de localiser l'endommagement électrochimique (réduction du proton) et l'endommagement mécanique (plasticité).

3.2.3) Conclusion

La présence de défauts générés par voie électrochimique en surface favorise la localisation de la réaction de réduction du proton et l'entrée de l'hydrogène dans le matériau. Ces défauts critiques favorisent une fragilisation locale par l'hydrogène qui produit un effet macroscopiquement

observable. Dans notre cas, cet effet macroscopique est d'autant plus remarquable qu'il a été constaté pour les états microstructuraux les plus résistants à la CSC.

3.3) Etat microstructural T74 : influence d'un défaut généré par voie mécanique sur les effets de l'hydrogène

Des essais complémentaires ont été envisagés dans le même esprit que ci-dessus pour l'état microstructural T74 qui est le plus résistant à la CSC. Par rapport aux essais avec changement de potentiel où les défauts étaient générés par voie électrochimique, la nature des défauts superficiels est modifiée pour étudier les interactions avec l'hydrogène. Pour cette série d'essais, les défauts ont été usinés mécaniquement.

Chaque éprouvette à tester a été reprise pour usiner une entaille au milieu de la longueur utile et sur toute la circonférence. L'outil utilisé avait un angle d'attaque de 60° et la profondeur visée était de l'ordre de 80 microns. Cette opération de reprise des éprouvettes est très délicate car elle demande d'aligner correctement l'axe de l'éprouvette et l'axe du tour au moment de l'usinage du défaut. L'éprouvette est ensuite sollicitée en fatigue de manière à affiner le rayon en fond d'entaille avant de subir un polissage mécanique jusqu'au micron.

Des essais de traction lente ont été effectués à l'air et à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ sur éprouvettes lisses et sur éprouvettes entaillées dans chacun des cas. Les essais à l'air ont pour but de caractériser l'influence purement mécanique du défaut usiné par rapport aux valeurs d'allongement à la rupture d'éprouvettes lisses. Les essais à potentiel cathodique ont pour but d'apporter une mise en évidence expérimentale supplémentaire du rôle d'un défaut critique superficiel sur la localisation de la réaction de réduction du proton et de l'entrée de l'hydrogène dans le matériau.

3.3.1) Aspect macroscopique

La *figure 53a* présente les valeurs d'allongement à la rupture obtenues dans chacun des cas. Ces résultats sont issus du troisième lot d'éprouvettes de l'état microstructural T74.

A l'air, il n'existe pas de différences significatives entre les valeurs d'allongement à la rupture d'éprouvettes lisses et d'éprouvettes entaillées. Pour une éprouvette entaillée, le défaut superficiel (tel qu'il a été généré) n'a donc pas (ou peu) d'influence macroscopiquement apparente sur le scénario de rupture d'une éprouvette lisse sollicitée à l'air. En d'autres termes, l'endommagement superficiel de nature mécanique dû à la présence d'un tel défaut n'est pas suffisant pour entrer en compétition avec l'endommagement en volume à l'origine de la rupture. En conséquence, cet endommagement superficiel n'occasionne pas de modifications des propriétés mécaniques macroscopiques de l'essai de traction (qui caractérisent l'endommagement global).

Puisqu'un tel défaut n'a pas (ou peu) d'influence sur la valeur d'allongement à la rupture, il est possible d'utiliser la même méthode de calcul pour le critère de sensibilité à potentiel cathodique que l'éprouvette soit entaillée ou non (les valeurs de références prises pour le calcul sont les valeurs d'allongement à la rupture à l'air des éprouvettes lisses). La *figure 53b* présente l'évolution de ce critère à potentiel cathodique en fonction de la présence ou non d'une entaille.

Comme pour les défauts de nature électrochimique, la présence d'un défaut d'origine mécanique en surface produit des effets qui sont macroscopiquement apparents lorsqu'un potentiel cathodique est appliqué pendant l'essai de traction lente.

3.3.2) Endommagement et mécanismes

La *figure 54a* présente le faciès de rupture d'une éprouvette entaillée et sollicitée en traction lente à l'air. Il est possible de voir sur cette photographie que i) le défaut mécanique créé par la série d'opérations décrite ci-dessus à une longueur de l'ordre de 60 microns ii) la sollicitation de fatigue a uniquement affiné le fond de l'entaille sans générer de microfissures décelables à l'échelle du MEB. En accord avec les résultats macroscopiques, le reste du faciès est uniforme. Les détails microfractographiques (cupules autour de particules insolubles, cavités et décohésion intergranulaire) sont identiques à ceux observés pour une éprouvette lisse sollicitée dans les mêmes conditions et correspondent à ceux d'une rupture ductile purement mécanique. Le défaut mécanique

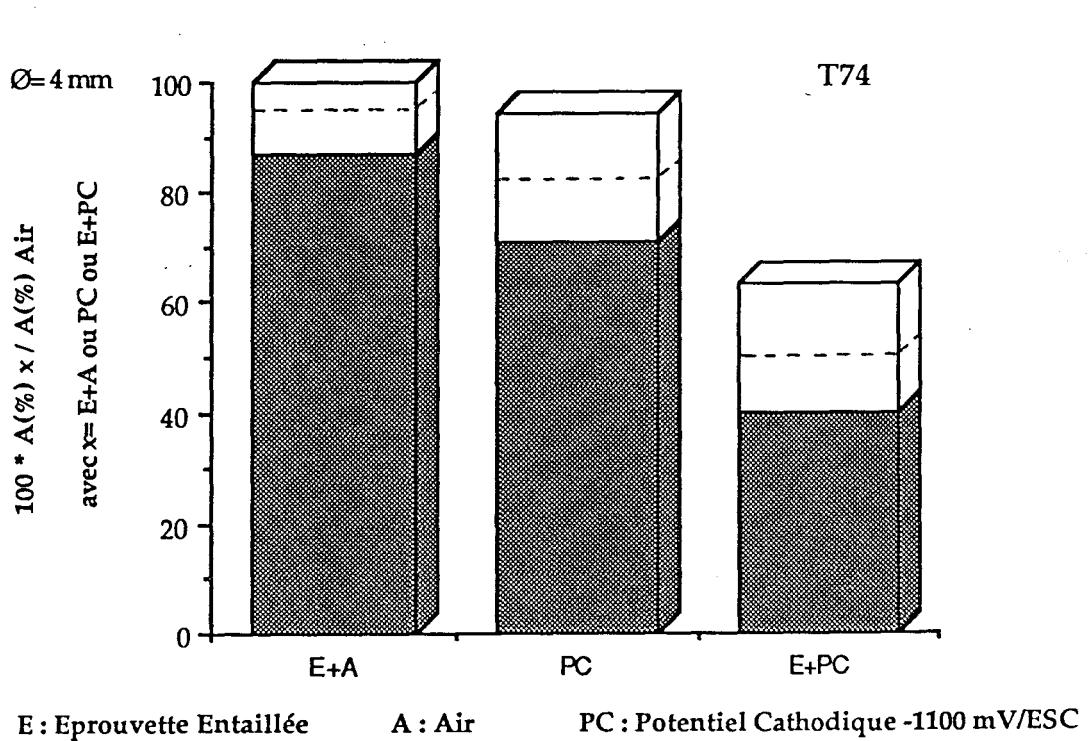
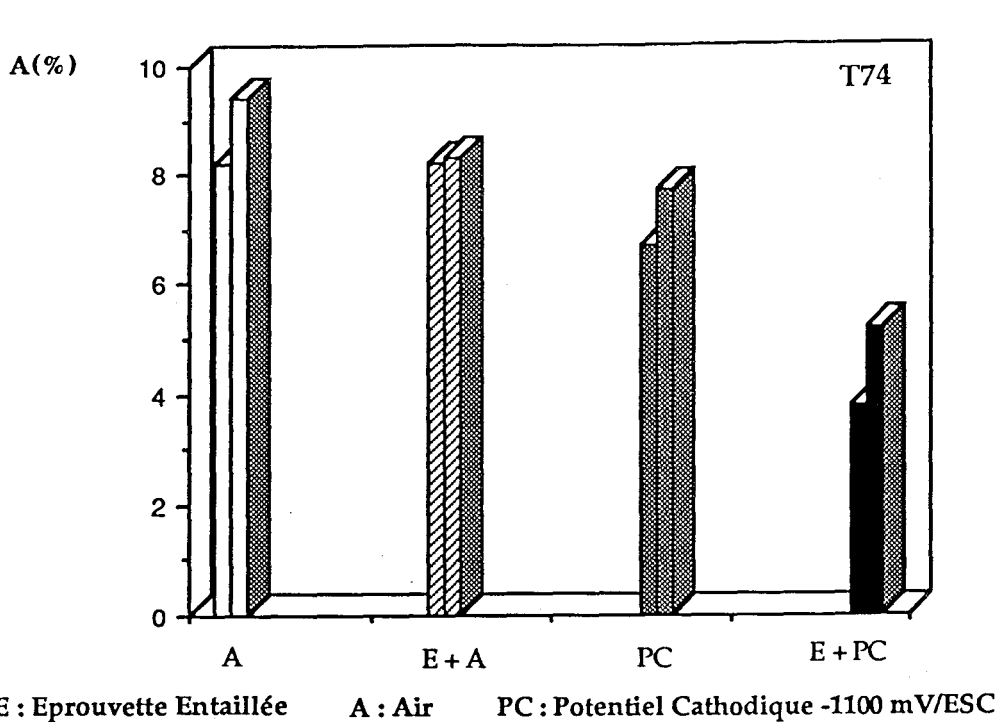


Figure 53 : Mise en évidence du rôle du défaut critique (voie mécanique) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Résultats macroscopiques.

- a) Valeurs d'allongement à la rupture d'éprouvettes entaillées ou non sollicitées à l'air ou à potentiel cathodique ($E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$).
- b) Influence du défaut mécanique sur les valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité à potentiel cathodique ($E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$).

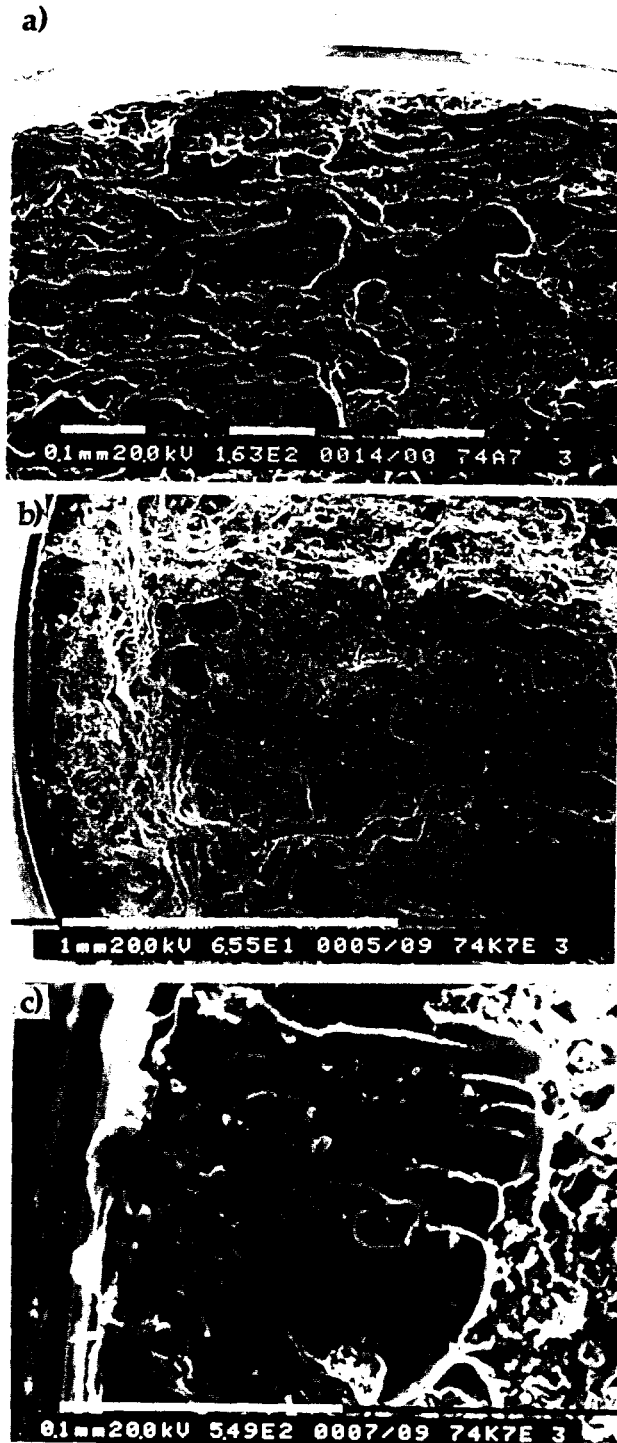


Figure 54 : Mise en évidence du rôle du défaut critique (voie mécanique) à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Endommagement et mécanismes caractéristiques d'un état T74 sur éprouvette entaillée.

- a) Aspect du défaut mécanique en surface : pas de microfissures en fond d'entaille suite à la pré-fissuration en fatigue et traction à l'air / faciès à coeur identique à celui obtenu sur éprouvette lisse.
- b) Propagation de microfissures à partir du fond de l'entaille à potentiel cathodique ($E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$).
- c) Détails microfractographiques associés à ces microfissures identiques à ceux obtenus sur éprouvette lisse à potentiel cathodique ($E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$).

superficiel est vraisemblablement de longueur trop faible pour se propager lors de l'essai de traction lente et entrer en compétition avec l'endommagement en volume qui cause la rupture de l'éprouvette.

En contre partie, lorsqu'un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ est appliqué pendant l'essai de traction lente, de nombreuses microfissures se propagent à partir du fond de l'entaille (*figure 54b*). Un grossissement de l'une d'entre elles (*figure 54c*) permet de constater que les détails microfractographiques (particules insolubles et dissolution anodique associée, propagation transgranulaire) sont identiques à ceux observés à potentiel cathodique. L'aspect néfaste d'un tel défaut mécanique est qu'il localise fortement l'endommagement superficiel tant d'un point de vue électrochimique (réduction du proton) que d'un point de vue mécanique (localisation de la plasticité en fond d'entaille). En effet, les microfissures s'amorcent, se propagent et coalescent en priorité dans un même plan (ou des plans très proches) à partir du fond de l'entaille. Sur éprouvette lisse, en l'absence de défaut critique prépondérant, les microfissures ont au contraire la possibilité de s'amorcer et de se propager à partir de différents sites de nocivité équivalente distribués aléatoirement à la surface lors d'un essai de traction lente à potentiel cathodique. Conformément à l'étude du comportement électrochimique, ces sites sont principalement les particules insolubles à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$. Dans ce cas, les fissures qui s'amorcent sur ces sites se propagent alors sur des plans différents, ce qui restreint la probabilité de coalescence et diffère la rupture. Un tel raisonnement est en accord avec l'ensemble des observations microscopiques et des résultats macroscopiques qui concernent les éprouvettes entaillées ou non qui sont sollicitées en traction lente à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$.

3.3.3) Conclusion

La présence d'un défaut mécanique généré par voie mécanique favorise la localisation de la réaction de réduction du proton et l'entrée de l'hydrogène dans le matériau. Comme précédemment, l'effet macroscopique qui en résulte est d'autant plus remarquable qu'il a été constaté pour l'état microstructural qui présente la meilleure résistance à la CSC. Ces essais sur éprouvettes entaillées soulignent en outre l'intérêt qu'il

faut porter au comportement collectif des fissures par rapport au scénario de rupture.

3.4) Etat microstructural T6 : influence de l'oxygène du milieu corrosif sur la dissolution anodique

Pour cet état microstructural, l'application d'un potentiel cathodique a montré que la dissolution anodique était primordiale dans le processus de fissuration. Afin de montrer que les défauts critiques sont nécessaires à la fissuration, des essais à potentiel libre en milieu désaéré ont été envisagés conformément au comportement électrochimique.

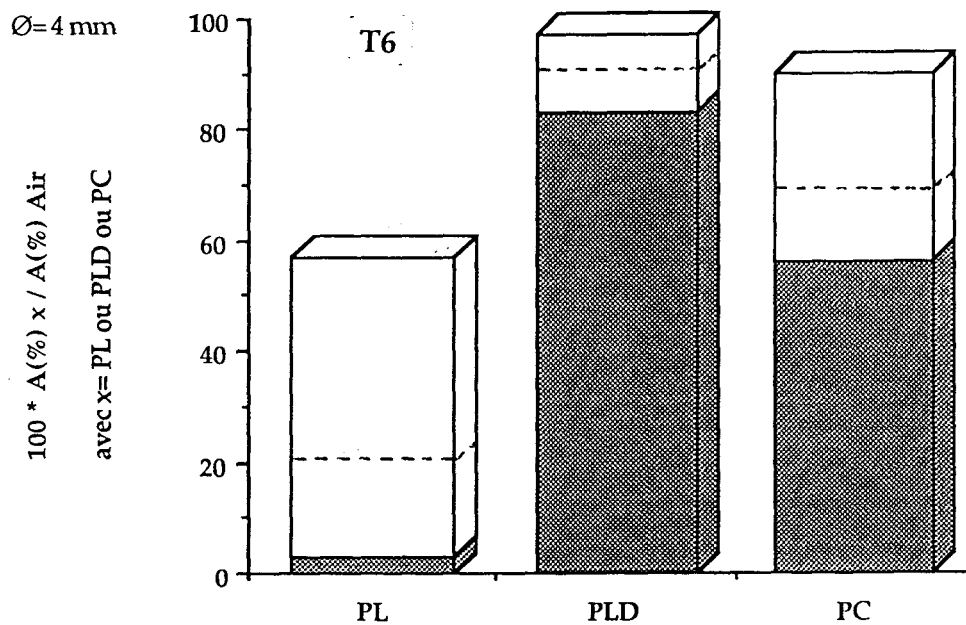
En effet, en milieu aéré à potentiel libre, l'oxygène polarise l'alliage 7150 à son potentiel de piqûration de part sa contribution au courant cathodique alors qu'en milieu désaéré ces deux potentiels sont bien distincts. Le potentiel libre se décalant vers des valeurs cathodiques en milieu désaéré, il est ainsi possible de minimiser les effets de la dissolution anodique (qui génère les défauts critiques) lors d'un essai de traction lente à la vitesse de déformation la plus basse tout en amplifiant les effets de l'hydrogène.

L'inconvénient majeur de ces essais réside dans la lourdeur du montage expérimental. Contrairement à l'évolution initiale régulière du potentiel libre dans la cellule électrochimique standard (*figure 32b*), le potentiel libre présente de fortes perturbations en début d'essai avec un tel montage. Ce potentiel finit cependant par se stabiliser (dans la partie élastique) autour d'une valeur de l'ordre de -980 mV/ESC.

3.4.1) Aspect macroscopique

La *figure 55* montre l'évolution du critère de sensibilité pour ces essais en milieu désaéré (calculs sur deux essais) par rapport aux essais réalisés en milieu aéré à potentiel libre E_0 et à un potentiel cathodique $E_c = -1100$ mV/ESC pour une même vitesse de déformation.

Malgré les perturbations enregistrées en début d'essai qui sont vraisemblablement liées à des problèmes d'étanchéité du montage, il est possible de conclure sans ambiguïté qu'en milieu désaéré, l'état



PL : Potentiel Libre PLD : Milieu Désaéré PC : Potentiel Cathodique -1100 mV/ESC

Figure 55 : Influence de la présence d'oxygène dissous dans le milieu sur les valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité pour l'état microstructural T6 à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

microstructural T6 devient macroscopiquement insensible alors qu'il était macroscopiquement très sensible en milieu aéré !!! Ceci atteste en premier lieu du rôle néfaste de l'oxygène en milieu aéré par rapport à la fissuration par CSC.

3.4.2) Endommagement et mécanismes

La *figure 56a* présente une photographie caractéristique du fût d'une éprouvette sollicitée en milieu désaéré. Alors que le temps moyen de ces essais en milieu désaéré est environ 2 à 3 fois plus long que celui des mêmes essais en milieu aéré, l'endommagement superficiel constaté à la surface est nettement moindre qu'en milieu aéré (comparaison avec la *figure 40b*). Les défauts formés par couplage microgalvanique ne sont plus détectés et le film superficiel est légèrement coloré alors qu'il était franchement brun en milieu aéré.

Les effets de la dissolution anodique (potentiel -980mV/ESC) étant moindres qu'en milieu aéré (potentiel $-710\text{mV/ESC} \approx$ potentiel de piqûration), la génération de défauts critiques est limitée et la fissuration est alors différée. Les *figures 56b,c* montrent que les fissures ont toujours un caractère intergranulaire mais qu'elles sont plus courtes qu'en milieu aéré. Le retard à la fissuration peut également être imputé aux effets de l'hydrogène sur la phase de propagation puisque ceux-ci sont amplifiés parallèlement à la minimisation des effets de la dissolution en milieu aéré. Néanmoins, il faut constater sur la *figure 55* qu'une amplification plus poussée des effets de l'hydrogène à un potentiel cathodique $E_c = -1100\text{mV/ESC}$ conduit à une réduction des propriétés mécaniques. Le rôle primordial de la dissolution est donc bien de générer des défauts critiques pendant la phase d'amorçage.

3.4.3) Conclusion

En milieu désaéré, les effets de la dissolution anodique sont limités. En conséquence, la génération de défauts critiques par ce processus est retardée et la fissuration est différée. La dissolution anodique joue donc un rôle primordial dans l'amorçage des fissures.

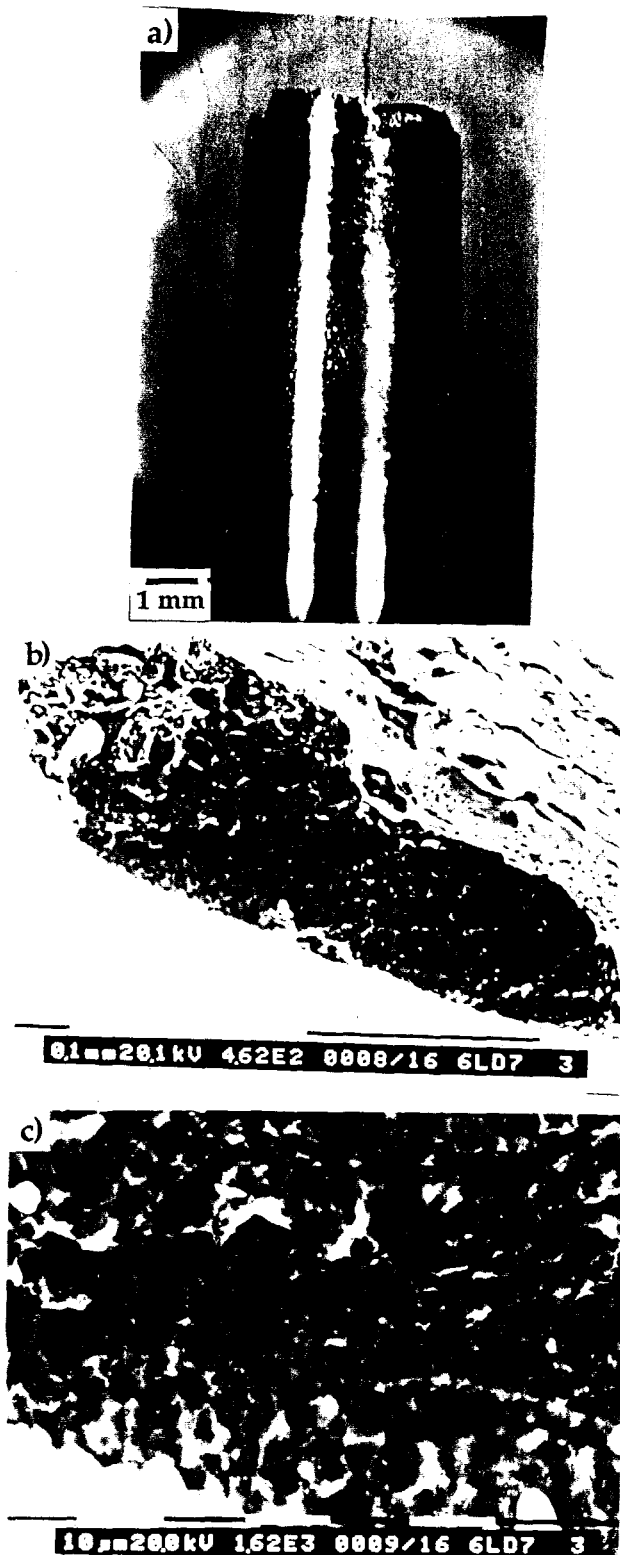


Figure 56 : Endommagement et mécanismes caractéristiques de l'état T6 en milieu désaéré à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.
 a) Corrosion (= dissolution anodique) limitée (à comparer avec figure 40b).
 b) c) Fissure intergranulaire courte.

4) Conclusions générales

4.1) Aspect expérimental

L'essai de traction lente et la microscopie électronique à balayage sont deux outils complémentaires pour approcher le phénomène et les mécanismes de CSC en tenant compte à la fois de l'échelle macroscopique et de l'échelle microscopique. Cette procédure expérimentale présente plusieurs avantages : i) l'essai de traction lente est l'essai mécanique le plus draconien car le matériau est sollicité dans des conditions extrêmes tant du point de vue électrochimique (il laisse le temps au milieu d'agir) que du point de vue mécanique (il favorise la plasticité). En conséquence, les temps d'essais sont relativement courts (ils n'excèdent jamais une semaine pour les vitesses de déformation étudiées) et des cas de fissuration non mis en évidence par les autres techniques peuvent être révélés ii) la microscopie électronique à balayage permet de corréler les résultats macroscopiques apportés par l'essai mécanique en décrivant les détails microfractographiques caractéristiques des défauts superficiels qui résultent des interactions entre le matériau sollicité mécaniquement et l'environnement corrosif. Ces défauts superficiels responsables des réductions de propriétés mécaniques macroscopiques tel que l'allongement à la rupture peuvent être décrits en fonction des principaux paramètres qui gouvernent la fissuration par CSC : la microstructure, le potentiel électrochimique et la vitesse de déformation.

4.2) Aspect théorique

Pour l'alliage 7150 sollicité en sens travers-court en milieu chloruré (NaCl 3%), le classement de la résistance à la CSC des états microstructuraux (T6, T76 et T74) obtenu par l'essai de traction lente est conforme à celui des essais statiques. La résistance à la CSC augmente selon le classement suivant : $T6 \ll T76 < T74$.

La rupture d'une éprouvette sollicitée en traction en présence d'un environnement corrosif est la conséquence d'un endommagement en volume et d'un endommagement superficiel. L'endommagement en volume est identique à celui observé à l'air et l'endommagement superficiel, cause de la réduction des propriétés mécaniques, dépend de l'état

microstructural, du potentiel électrochimique et de la vitesse de déformation. Cet endommagement superficiel est constitué de fissures de CSC qui interfèrent avec d'autres formes de corrosion localisée. Piqûres, corrosion sévère par couplage microgalvanique et corrosion des joints de grains se développent ainsi conformément au comportement purement électrochimique de cet alliage.

Dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène opèrent conjointement dans le processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150. L'influence relative de ces deux mécanismes dépend non seulement de l'état microstructural, du potentiel électrochimique, de la vitesse de déformation mais aussi de la présence de défauts critiques à la surface du matériau.

La dissolution anodique joue un rôle primordial pendant la phase d'amorçage. Elle génère des défauts critiques qui déstabilisent le film passif et qui conduisent à des interactions entre le matériau mis à nu et l'environnement corrosif. Pour l'alliage 7150 sollicité en milieu chloruré, cette étape limitante est principalement assujettie au comportement purement électrochimique.

Les effets de l'hydrogène, dont le(s) mode(s) d'action restent à préciser, contribuent principalement à la propagation des fissures pendant laquelle la plasticité intervient. Ces effets sont amplifiés en appliquant une polarisation cathodique et en présence de défauts critiques. Ces défauts critiques qui localisent la réaction de réduction du proton et qui favorisent l'entrée ultérieure d'hydrogène en fond de fissure, sont générés électrochimiquement par dissolution anodique localisée au cours du processus de fissuration par CSC ou bien mécaniquement.

CHAPITRE IV

DISCUSSION :

DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE ET MODELISATION
DU PROCESSUS DE FISSURATION PAR CSC DE
L'ALLIAGE 7150 SOLLICITE EN MILIEU CHLORURE

Deux objectifs sont visés dans ce dernier chapitre.

Le premier objectif est de rappeler les principaux résultats de notre approche expérimentale afin de fournir une description phénoménologique du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 sollicité en traction lente en sens travers-court en milieu chloruré (NaCl 3%). Selon le schéma classique, ce processus global de fissuration par CSC sera décomposé en deux phases : l'amorçage et la propagation. Pour chacune de ces phases, l'influence des principaux paramètres sera discutée en regard des détails microfractographiques observés sur les faciès de rupture. Ces détails microfractographiques sont la signature du processus de fissuration et ils permettent d'identifier les mécanismes mis en jeu pendant les deux phases.

Le second objectif est de proposer un modèle qui soit compatible avec la description phénoménologique du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré. Pour atteindre cet objectif le modèle de T. MAGNIN, sera considéré et mis en valeur dans le cadre de nos résultats expérimentaux. Comme pour l'ensemble des mécanismes de fissuration par CSC présentés au premier chapitre, ce modèle cherche en premier lieu à rendre compte de la phase de propagation. Une attention particulière sera alors portée sur la phase d'amorçage pour laquelle le concept de défaut critique introduit lors de notre approche expérimentale sera développé et généralisé dans ce chapitre.

I DESCRIPTION DE LA PHASE D'AMORCAGE POUR L'ALLIAGE 7150 : DEVELOPPEMENT DU CONCEPT DU DEFAUT CRITIQUE

1) Préliminaire

Lorsque l'alliage 7150 est sollicité en sens travers-court en milieu chloruré, l'amorçage des fissures par CSC en traction lente est principalement lié au comportement électrochimique. En fonction de l'état microstructural, du potentiel électrochimique et du temps, la dissolution anodique génère localement des défauts critiques au voisinage des hétérogénéités métallurgiques qui sont présentes à la surface de cet alliage à durcissement structural.

Pour les alliages d'aluminium à durcissement structural tels que les alliages de la série 7000, ces hétérogénéités métallurgiques sont les joints de grains et les particules insolubles. Ces dernières se forment inévitablement lors de l'élaboration de tels alliages fortement chargés en éléments d'addition.

Dans un électrolyte donné, ces hétérogénéités induisent des variations locales de potentiel électrochimique à la surface de l'alliage qui sont à l'origine de phénomènes de corrosion localisée.

En ce qui concerne les joints de grains, la localisation de la plasticité doit aussi être prise en compte surtout si les échantillons sont prélevés en sens travers-court. Lors d'un essai de traction qui favorise la plasticité, les joints de grains orientés perpendiculairement à l'axe de sollicitation sont alors le siège de concentrations de contraintes maximales.

2) Mécanisme de formation des défauts critiques : mise en évidence du rôle néfaste de la localisation de la dissolution anodique et de la plasticité

2.1) Influence de l'état microstructural

Quel que soit l'état microstructural T6 ou T7X, la présence de particules insolubles de type $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_2CuMg en surface rendent l'alliage 7150 sensible à la corrosion par piqûres et à la corrosion par couplage microgalvanique en milieu aéré à potentiel libre (NaCl 3%). Cet alliage est également sensible à une corrosion des joints de grains qui révèle la texture morphologique.

En général, pour les alliages qui contiennent plus de 1% de cuivre tel que l'alliage 7150, l'état T6 est plus sensible à la corrosion intergranulaire que les états T7X. Une telle différence, souvent attribuée à des variations de profil de concentration en cuivre au voisinage des joints de grains (16,54,145), n'a pu être mise en évidence de manière flagrante dans le cadre de nos essais.

Toutes ces formes de corrosion localisée sont privilégiées aux faibles vitesses de déformation ($\dot{\epsilon} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) où l'environnement corrosif a le temps d'agir. Quelle que soit la forme de corrosion localisée mise en cause, l'endommagement électrochimique se traduit par un enlèvement de matière par dissolution anodique dont l'ampleur dépend du temps. Cet enlèvement de matière, produit par dissolution anodique localisée à partir de la surface d'une éprouvette lisse, se traduit par la formation de défauts superficiels : les défauts critiques.

En ce qui concerne la localisation de la plasticité, il est possible de constater que les joints de grains, orientés perpendiculairement à l'axe de sollicitation en sens travers-court, sont le siège de concentrations de contraintes très importantes pour l'état microstructural T6 au regard de l'analyse du comportement mécanique.

En effet, pour cet état microstructural, les observations microscopiques des faciès de rupture obtenus à l'air révèlent une interférence notable entre un mécanisme classique de rupture ductile de

germination, croissance et coalescence de cupules et un mécanisme de nature fragile : la décohésion intergranulaire (*figure 36*). Pour les états microstructuraux T7X, cette interférence est nettement moins marquée. La conséquence de ces divers niveaux d'interférence se répercute à l'échelle macroscopique : le plan de rupture macroscopique est perpendiculaire à l'axe de traction pour l'état microstructural T6 alors qu'il est incliné d'un angle voisin de 45° pour les états microstructuraux T7X.

Cette différence de comportement mécanique est nécessairement liée à la modification avec le traitement thermique, des caractéristiques des précipités intragranulaires responsables du durcissement structural et/ou de la composition des joints de grains. A l'heure actuelle, les renseignements disponibles ne permettent pas de préciser l'influence relative de ces divers éléments microstructuraux sur la localisation de la plasticité en fonction du traitement thermique.

Quelles que soient les causes de cette différence de comportement mécanique, il est possible de conclure au vu des observations expérimentales que la probabilité d'amorçage aux joints de grains est plus importante pour l'état microstructural T6 que pour les états microstructuraux T7X.

2.2) Influence du potentiel électrochimique

Puisque le rôle de la dissolution anodique localisée est essentiel pendant l'amorçage, il est possible pour chaque état microstructural de jouer sur cette première phase de la fissuration par CSC en appliquant un potentiel cathodique ou en diminuant la teneur en oxygène du milieu. Dans ces deux cas de figures, par rapport à un essai de traction lente ($\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) en milieu aéré à potentiel libre, le potentiel électrochimique est décalé vers les potentiels cathodiques. Ce décalage dissocie ce nouveau potentiel du potentiel de piqûration (voisin du potentiel libre en milieu aéré), ce qui limite l'intensité de la réaction de dissolution anodique dans les deux cas de figures.

A un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$, quel que soit l'état microstructural, l'amorçage des fissures de CSC se produit par dissolution anodique localisée autour de particules insolubles conformément au

comportement électrochimique (*figure 47*). Cette dissolution anodique est probablement la conséquence d'une alcalinisation locale de l'environnement corrosif au voisinage des particules sur lesquelles se localisent les réactions de réduction (138-142). Cette alcalinisation locale est concomitante à une alcalinisation générale de la surface de l'alliage qui induit également une dissolution chimique du film passif.

Alors que la fissuration était intergranulaire à potentiel libre en milieu aéré pour l'état microstructural T6 (*figure 40*), elle devient transgranulaire à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ (*figure 47*). Même si les joints de grains sont pourtant fortement sollicités mécaniquement, l'application de ce potentiel cathodique modifie la localisation des phénomènes de dissolution anodique (conformément au comportement électrochimique) pendant la phase d'amorçage, ce qui influe sur le mode de propagation.

En milieu désaéré à potentiel libre, la valeur de potentiel atteinte lors de l'essai de traction lente (de l'ordre de -980 mV/ECS) n'est pas suffisamment basse pour éliminer la localisation des phénomènes de dissolution anodique au voisinage des joints de grains. Seule l'intensité de ces phénomènes est réduite mais la fissuration demeure intergranulaire (*figure 56*).

D'une manière générale, quels que soient le potentiel électrochimique et l'état microstructural, le mécanisme qui opère pendant la phase d'amorçage est la dissolution anodique localisée. Le potentiel électrochimique influe donc sur la phase d'amorçage via l'intensité et la localisation de la dissolution anodique.

3) Généralisation de la notion de défaut critique

Dans le cadre de notre approche expérimentale, la présence de nombreuses hétérogénéités métallurgiques à la surface de l'alliage étudié (particules insolubles et joints de grains) privilégie la localisation de l'endommagement électrochimique pendant la phase d'amorçage. Cet

endommagement électrochimique se produit par dissolution anodique localisée et il se traduit par la formation de défauts critiques.

Le mécanisme de formation de ces défauts critiques peut être décrit en plusieurs étapes résumées sur la *figure 57* et qui vont être détaillées dans ce paragraphe. Cette schématisation, qui représente une coupe longitudinale d'un défaut critique formé par dissolution anodique localisée au voisinage d'une particule insoluble (en noir sur le schéma), s'inspire de la *figure 44*.

Si la localisation de l'endommagement électrochimique par dissolution anodique (*figure 57* : étape n°1) semble être la cause apparente de la formation des défauts critiques pour nos essais, la localisation de l'endommagement mécanique (plasticité) doit être prise en compte dans le cadre général des mécanismes de fissuration par CSC des matériaux de structure cubique à faces centrées. Aux phénomènes de corrosion localisée telles que la corrosion par piqûres, la corrosion par couplage microgalvanique ou la corrosion intergranulaire, il faut également ajouter une dissolution anodique localisée éventuelle au niveau des bandes de glissement qui rompent le film passif et émergent à la surface lorsqu'une localisation de la plasticité est favorisée en présence d'une sollicitation mécanique.

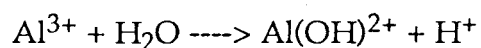
Pour tous ces défauts qui résultent de phénomènes de corrosion localisée, il faut tenir compte de l'évolution des conditions chimiques et électrochimiques liée à la dissolution anodique localisée.

Dès qu'un processus quelconque d'endommagement par dissolution anodique localisée se déclenche et forme des défauts critiques, un confinement de la solution corrosive peut être à l'origine de variations locales de pH. Lorsque les alliages d'aluminium sont par exemple immergés en milieu chloruré aéré à potentiel libre (le pH de cette solution est voisin de la neutralité), il est connu que le pH peut atteindre localement des valeurs acides en des lieux de la surface affectés par divers phénomènes de corrosion localisée. Ainsi, en fond de piqûres, de crevasses ou de fissures de CSC, ce pH est de l'ordre de 3,5 (15,18,20).

Cette acidification locale est le résultat d'un mécanisme classique commun à toutes les formes de corrosion localisée (*figure 57* : étape n°2).

Toute forme de corrosion localisée implique une dissolution du métal à l'état actif dans un milieu acide local, auto-entretenu par l'hydrolyse des produits de corrosion, et privé de moyens de dilution rapide par les conditions géométriques locales (151).

Les cations produits par la dissolution anodique localisée sont en concentration importante dans la solution emprisonnée par les défauts critiques. Par hydrolyse de ces cations, il en résulte à fortiori une production locale importante de protons qui acidifient cette solution et entretiennent la dissolution anodique locale. Pour les alliages d'aluminium, il s'agit principalement de l'hydrolyse des cations Al^{3+} selon la réaction (18,20,124) :



Même si ces variations locales de pH n'ont pu être déterminées dans le cadre de notre essais pour des raisons expérimentales, il faut intégrer cette notion dans l'étude du processus de fissuration par CSC. En effet, en milieu acide, la réaction cathodique couplée à la réaction de dissolution anodique est la décharge de l'hydrogène. Après acidification de la solution emprisonnée par les défauts critiques, ceux-ci peuvent agir comme source locale d'hydrogène.

L'hydrogène produit localement sous forme atomique, dans une région où le film passif est instable, s'adsorbe à la surface du défaut (*figure 57 : étape n°3*) où il peut :

- soit se recombiner en hydrogène moléculaire et former des bulles qui s'échappent (*figure 57 : étape n°4*).
- soit s'absorber et fragiliser le matériau en tête de défaut (*figure 57 : étape n°5*). Le transport de l'hydrogène peut être assuré par les interstices du réseau métallique ou par des court-circuits de diffusion tels que les dislocations ou les joints de grains (47,152). En facilitant la diffusion de l'hydrogène, le rôle de ces court-circuits de diffusion est probablement très important dans des matériaux tels que les alliages d'aluminium pour lesquels les coefficients de diffusion de l'hydrogène sont faibles (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (32)).

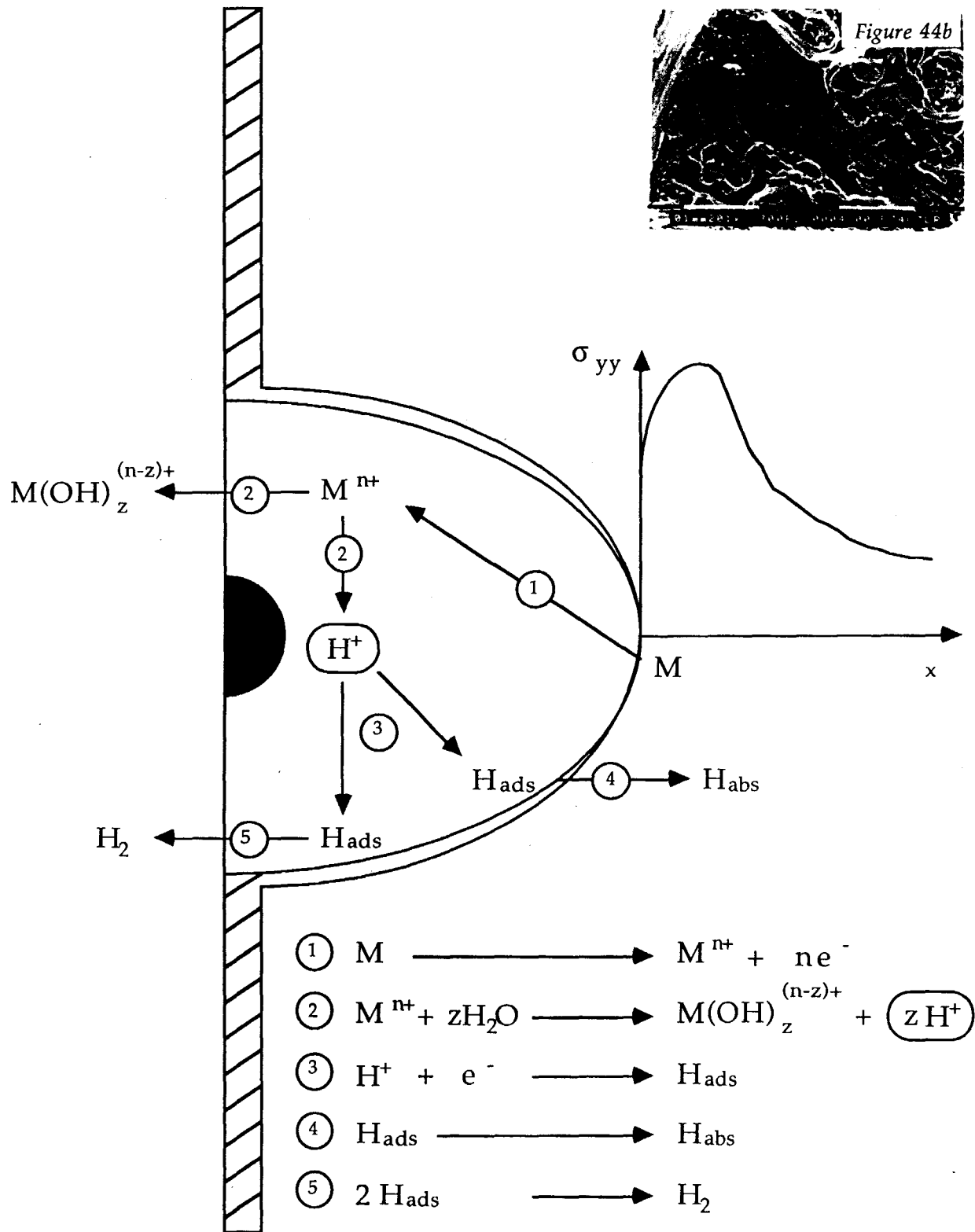
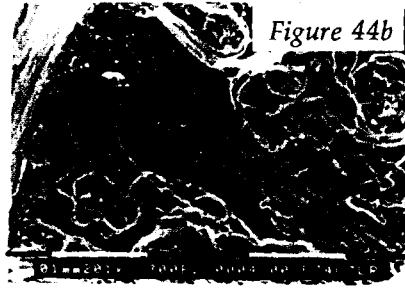


Figure 57 : Schématisation d'un défaut critique formé par dissolution anodique localisée au voisinage d'une particule insoluble (noircie sur le schéma) : acidification de la cellule occluse et compétition entre dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène en interaction avec la plasticité récurrente à l'effet d'entaille.

Comme l'entaille d'une éprouvette de mécanique de la rupture, chaque défaut est en plus un site de concentration de contraintes (*figure 57* : schéma de triaxialité des contraintes) où la plasticité se localise.

En conclusion, les défauts critiques servent de sites d'amorçage où la dissolution anodique, la décharge de l'hydrogène et la plasticité sont localisés dans une même région. Après cette première phase d'amorçage, la dissolution anodique peut ensuite, dans cette région, entrer en compétition avec la fragilisation par l'hydrogène en interaction avec la plasticité.

II DESCRIPTION DE LA PHASE DE PROPAGATION POUR L'ALLIAGE 7150

1) Préliminaire

Afin de faire la part des choses entre la dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène pendant la phase de propagation, des tests de discrimination ont été définis. Pour étudier le(s) mécanisme(s) de fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré à l'aide de l'essai de traction lente, ces tests considèrent l'influence des principaux paramètres microstructuraux, électrochimiques et mécaniques sur le phénomène étudié. Ces principaux paramètres qui gouvernent la fissuration des alliages de la série 7000 sont : i) l'état microstructural pour le matériau ii) le potentiel électrochimique pour l'environnement corrosif iii) la vitesse de déformation pour l'essai de traction lente.

Dans le cadre de notre approche expérimentale, deux idées fondamentales ont servi de base à la définition de ces tests de discrimination: la fissuration par CSC est favorisée aux vitesses lentes pour un essai de traction et les effets de l'hydrogène sont amplifiés en appliquant un potentiel cathodique (la dissolution anodique est en même temps limitée). Une idée plus originale a été finalement considérée en relation avec la phase d'amorçage des fissures décrite ci-dessus. Cette idée peut être

énoncée comme suit : la présence de défauts critiques favorisent la localisation de la réduction du proton puis l'entrée de l'hydrogène produit dans le matériau. Ces défauts critiques peuvent être :

- des défauts superficiels générés par dissolution anodique localisée au cours de la phase d'amorçage des fissures de CSC.
- des défauts superficiels indépendants du processus de fissuration (introduits par exemple au stade de l'élaboration ou de l'usinage).

Pendant la phase de propagation, dissolution anodique et fragilisation opèrent conjointement lorsque l'alliage 7150 est sollicité en traction lente en milieu chloruré. L'influence relative de ces deux mécanismes dépend de l'état microstructural, du potentiel électrochimique, de la vitesse de déformation mais également de la présence et de la localisation des défauts critiques à la surface de l'alliage.

2) Mécanisme de propagation : mise en évidence du rôle néfaste de la localisation de la décharge de l'hydrogène et de la plasticité

2.1) Influence de l'état microstructural

2.1.1) Etat microstructural T6

En milieu aéré NaCl 30 g/l à potentiel libre, l'état microstructural T6 présente une sensibilité macroscopique non seulement à la vitesse de déformation la plus lente (étudiée) $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ mais aussi à une vitesse de déformation plus élevée $\dot{\epsilon} = 7,4.10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Dans les deux cas, cette sensibilité macroscopique est attribuable à la propagation de fissures intergranulaires (figure 40).

L'observation au microscope électronique à balayage de ces fissures révèle que leur apparence est semblable à celle des zones de décohésion intergranulaire présentes sur les faciès de rupture à l'air. Il faut rappeler ici que ces zones de décohésion intergranulaire à l'air traduisent un comportement fragile des joints de grains de cet état microstructural dans les conditions expérimentales de notre étude.

Il est donc légitime de penser qu'à la vitesse de déformation la plus rapide (temps d'essai de l'ordre de 2 heures) où l'environnement corrosif à peu de temps pour agir, la propagation de ces fissures est simplement le résultat de la fragilité intrinsèque des joints de grains. Par contre, à la vitesse de déformation la plus lente (temps d'essai de l'ordre de 24h), plusieurs points laissent penser qu'une fragilisation par l'hydrogène puisse se superposer à cette fragilité intrinsèque et puisse contribuer au mécanisme d'avancée de fissure.

En effet, une dissolution anodique intense peut être observée en amont des fissures (*figure 40*). Cette dissolution anodique intense est probablement le résultat d'une acidification locale de la solution emprisonnée. Comme indiqué auparavant, de l'hydrogène peut dans ces conditions être produit très localement en quantité importante en amont des fissures et diffuser ensuite dans l'alliage vers l'avant de la fissure. Cette diffusion est favorisée par un effet d'entaille prononcé (concentrations de contraintes) car la fissure se propage le long d'un joint de grains.

Le(s) mode(s) de transport et l'(es) effet(s) de l'hydrogène restent à préciser. En accord avec le caractère intergranulaire de la fissuration, une diffusion d'hydrogène atomique le long des joints de grains accompagnée d'une réduction de leur énergie est l'hypothèse la plus probable. Cette idée de transport de l'hydrogène atomique par des court-circuits de diffusion tels que les joints de grains a déjà été émise par plusieurs auteurs pour expliquer des cas de fissuration intergranulaire d'alliages de la série 7000 (19,30,42).

Dans tous les cas, il faut toujours garder à l'esprit que cette phase de propagation intergranulaire ne se produit que si la localisation de la dissolution anodique est possible au voisinage des joints de grains pendant la phase d'amorçage.

2.1.2) États microstructuraux T7X

En milieu aéré NaCl 30 g/l à potentiel libre, les états microstructuraux T7X sont nettement plus résistants à la fissuration par CSC que l'état microstructural T6. Ce gain de résistance, qui s'effectue au détriment de la résistance mécanique, peut être attribué à la désensibilisation de ces états microstructuraux à la CSC intergranulaire.

Malgré la bonne résistance à la fissuration par CSC de ces états microstructuraux T7X, il est possible de déceler à une échelle microscopique des détails microfractographiques qui attestent d'une action localisée de l'environnement corrosif aux faibles vitesses de déformation.

Quand l'environnement corrosif a suffisamment de temps pour agir, comme c'est le cas à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$, les faciès de rupture présentent des détails microfractographiques particuliers (*figure 43*). Après une phase d'amorçage par dissolution anodique localisée au voisinage de particules ou de joints de grains, la propagation des fissures de CSC peut être transgranulaire pour ces états microstructuraux T7X. Cette propagation s'effectue alors sur plusieurs plans parallèles reliés entre eux par arrachement de ligaments ductiles. Sur ces plans, la présence occasionnelle de stries espacées d'une distance de l'ordre du micron montrent qu'une localisation de la plasticité contribue au mécanisme d'avancée de ces fissures. De plus, la coïncidence de fissures secondaires avec certaines de ces stries prouvent que ces dernières correspondent à des marques d'arrêt de la fissure.

D'une manière générale, ces détails microfractographiques sont caractéristiques de la fissuration transgranulaire par CSC des matériaux de structure cubique à faces centrées. L'ensemble de ces détails donne aux zones affectées par la CSC une apparence fragile, semblable à celle d'une fissuration par clivage (4-9).

Bien que plusieurs auteurs aient rencontrés des cas de propagation transgranulaire en atmosphère humide ou en milieu chloruré aéré à potentiel libre (90,148,149,27,31), ceux-ci sont considérés comme marginaux pour les alliages à durcissement structural de la série 7000. Ces auteurs attribuent toujours ce mode de propagation à une fragilisation par l'hydrogène.

Dans le cadre de notre étude, cette propagation transgranulaire est certainement la conséquence des conditions extrêmes dans lesquelles l'alliage a été sollicité au cours des essais de traction lente : i) la plasticité est favorisée par le type d'essai mécanique choisi ii) l'environnement corrosif à le temps d'agir aux faibles vitesses de déformation iii) de l'hydrogène peut être produit localement en quantité importante après acidification de la

solution emprisonnée par les défauts critiques formés par dissolution anodique localisée. Le couplage de ces conditions favorisent la fragilisation par l'hydrogène.

En milieu aéré à potentiel libre, la mise en évidence de cette forme d'endommagement est délicate car elle interfère fortement avec une corrosion par couplage microgalvanique. Cette forme de corrosion, due à la présence de particules insolubles à la surface de l'alliage, conduit à une acidification prononcée de la solution emprisonnée et à une dissolution anodique intense. Dans ces conditions, la fragilisation par l'hydrogène (produit par la réaction cathodique concomitante) est alors masquée par cette dissolution anodique intense.

2.2) Influence du potentiel électrochimique

Les observations des faciès de rupture des échantillons sollicités en traction lente ($\dot{\epsilon} = 3,8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) à un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$ confirment que les états microstructuraux T6 et T7X sont sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Les fissures de CSC résultent d'un effet de synergie et ne sont détectées que si le potentiel cathodique est appliqué simultanément à la sollicitation mécanique.

Il faut rappeler toutefois que cette fragilisation par l'hydrogène qui contribue fortement à la propagation de ces fissures n'intervient qu'après une phase d'amorçage par dissolution anodique. Cette dissolution anodique qui se localise principalement autour des particules insolubles est concomitante à une dissolution chimique du film passif due à l'alcalinisation de la surface de l'alliage.

Contrairement à la situation présentée à potentiel libre, l'acidification de la solution emprisonnée par les défauts critiques n'est plus nécessaire à la fragilisation par l'hydrogène. A un potentiel cathodique $E_c = -1100 \text{ mV/ESC}$, la fragilisation par l'hydrogène est largement favorisée par l'amplification de l'intensité de la réaction de réduction du proton.

L'application de ce potentiel cathodique favorise de manière flagrante la propagation transgranulaire des fissures (*figure 47*). Cette forme de propagation est donc bien caractéristique d'une fragilisation par

l'hydrogène pour cet alliage. Comme à potentiel libre, stries et fissures secondaires peuvent aussi être détectées occasionnellement sur les plans de rupture. A ce potentiel, une localisation de la plasticité contribue donc également au mécanisme de fissuration.

Le(s) mode(s) de transport et l'(es) effet(s) de l'hydrogène restent également à préciser lorsque la fissuration est transgranulaire. Dans ce cas, le transport de l'hydrogène atomique s'effectue probablement par les dislocations qui sont, comme les joints de grains, des court-circuits de diffusion. L'hydrogène atomique fragilise ensuite le matériau par affaiblissement des liaisons interatomiques. Cette idée de transport par les dislocations a déjà été émise par THOMPSON et BERNSTEIN pour expliquer des cas de fissuration transgranulaire d'alliages de la série 7000 polarisés cathodiquement (35-37).

Dans le but de préciser le mode d'action de l'hydrogène, il est alors intéressant de connaître l'orientation cristallographique des plans de rupture dans ces conditions où la propagation transgranulaire (caractéristique d'une fragilisation par l'hydrogène) est favorisée. Dans le cadre de notre étude, une détermination expérimentale fiable de l'orientation de ces plans est malheureusement délicate car les fissures sont relativement courtes.

Néanmoins, les plans de rupture impliqués pour ces fissures semblent être orientés perpendiculairement à l'axe de traction. Or, si l'on se réfère de la texture cristallographique classique de laminage d'un alliage d'aluminium tel que l'alliage 7150, la composante gossienne $\{100\} \langle 100 \rangle$ est la plus représentée. Pour des échantillons prélevés en sens travers-court, ces plans de type $\{100\}$ se retrouvent alors perpendiculaires à l'axe de sollicitation et sont donc favorablement orientés pour une fissuration après fragilisation. Ces plans de rupture macroscopique de type $\{100\}$ sont précisément ceux considérés par LYNCH dans ses nombreux travaux sur la fissuration transgranulaire par CSC d'alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7000 (46,106).

2.3) Influence de la présence de défauts critiques

Les observations microscopiques montrent que, quels que soient l'état microstructural et le potentiel électrochimique, la phase de fragilisation par l'hydrogène est toujours précédée d'une phase d'amorçage par dissolution anodique localisée. La phase de fragilisation par l'hydrogène semble ainsi favorisée par la présence de défauts critiques générés par localisation de la dissolution anodique sur éprouvettes lisses.

Cette idée a pu être confirmée en générant volontairement des défauts superficiels par voie électrochimique (changement de potentiel) et par voie mécanique (usinage) pour les états microstructuraux T7X. Si les effets de l'hydrogène sont amplifiés après formation de ces défauts (*figures 52,54*), le processus de fissuration est accéléré et il conduit à une détérioration des propriétés mécaniques. Cette détérioration des propriétés mécaniques est d'autant plus "remarquable" qu'elle a été mise en évidence pour les états microstructuraux les plus résistants à la fissuration par CSC. Dans les deux cas, la présence de défauts superficiels favorise donc la localisation de la réaction de réduction du proton et l'entrée de l'hydrogène produit dans le matériau. Outre la localisation de l'entrée de l'hydrogène, ces défauts superficiels localisent également la plasticité par effet d'entaille.

Au regard du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 décrit dans ce chapitre, il faut souligner l'intérêt que présente l'essai de traction lente débuté à potentiel libre et achevé à potentiel cathodique après que la limite d'élasticité soit dépassée (voie électrochimique).

Conduit à une vitesse de déformation lente, cet essai favorise d'une manière générale l'endommagement électrochimique (il laisse le temps au milieu d'agir) et l'endommagement mécanique (l'échantillon est sollicité dans le domaine plastique). La première partie de cette essai, conduite à potentiel libre, permet en particulier de mettre en valeur la phase d'amorçage en favorisant la dissolution anodique (donc la génération de défauts critiques). La deuxième partie de l'essai, conduite à potentiel cathodique, permet en revanche de mettre en valeur la phase de propagation en favorisant la fragilisation par l'hydrogène. Pendant cette deuxième partie de l'essai : i) la dissolution anodique est limitée ii) les effets de l'hydrogène sont amplifiés par la polarisation cathodique iii) la plasticité

est favorisée au delà de la limite élastique iv) les défauts critiques formés à potentiel libre favorisent la localisation des effets de l'hydrogène et de la plasticité.

Chaque phase du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré est favorisée par cet essai draconien : la dissolution anodique contribue essentiellement à la phase d'amorçage en générant des défauts critiques qui favorisent ultérieurement la fragilisation par l'hydrogène. La sévérité d'un tel essai se traduit par un endommagement maximum et permet ainsi de rendre sensible à la fissuration par CSC les états microstructuraux les plus résistants.

III ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LE CADRE DU MODELE DE T. MAGNIN

Dans la recherche d'un modèle compatible avec la description phénoménologique du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150, le modèle de T. MAGNIN va être maintenant considéré. Après sa présentation, une analyse de ses avantages et ses limites permettra de montrer en quoi ce modèle est plus approprié, dans le cadre de nos résultats expérimentaux, que les autres mécanismes proposés dans la littérature.

1) Présentation du modèle de T. MAGNIN

2.1) Domaines d'applications du modèle

Le modèle proposé par T. MAGNIN s'applique aux alliages passivables, ductiles, de structure cubique à faces centrées. Comme pour les autres mécanismes, seule la phase de propagation avait fait l'objet d'un développement approfondi jusqu'à présent. En ce sens, le concept de défaut critique développé dans cette étude à partir des résultats expérimentaux est novateur.

Le but essentiel du modèle de T. MAGNIN est de rendre compte des détails microfractographiques des faciès de rupture en incluant l'influence des principaux paramètres qui gouvernent la propagation des fissures de CSC dans ces matériaux.

Les détails microfractographiques considérés dans ce modèle sont les détails caractéristiques et surprenants qui sont la plupart du temps associés à la fissuration par CSC des matériaux de structure cubique à faces centrées : i) le faciès de rupture fragile qui s'apparente à du clivage alors que le matériau est ductile. ii) la discontinuité de la fissuration et une avancée par incréments de l'ordre du micron alors que la sollicitation mécanique est monotone. L'influence des principaux paramètres est ensuite analysée en regard de la localisation de l'endommagement électrochimique et de l'endommagement mécanique.

Initialement proposé pour expliquer la fissuration transgranulaire par CSC d'aciers inoxydables en milieu MgCl_2 bouillant en rendant compte des orientations cristallographiques observées expérimentalement (*Figure 58*) (9,153), il a été adapté récemment au cas de la fissuration intergranulaire et pseudo-intergranulaire de l'alliage 600 (alliage base-nickel) en milieu primaire PWR (154,155). Dans ce dernier cas, la mise en évidence de faciès pseudo-intergranulaires à l'échelle du micron laisse penser qu'il puisse exister une continuité de mécanismes entre les fissurations trans- et intergranulaire par CSC de matériaux ductiles de structure cubique à faces centrées.

2.2) Une modélisation physique et mathématique des interactions corrosion/plasticité

L'auteur considère dans son modèle que la phase de propagation se produit par microclivage. Ce microclivage est le résultat d'un adoucissement localisé en fond de fissure induit par les divers effets de l'environnement corrosif.

Les effets de l'environnement corrosif se manifestent par une dissolution anodique et/ou une fragilisation par l'hydrogène. Bien qu'indispensable dans le processus de propagation de la fissure, l'environnement corrosif joue un rôle indirect. Ce rôle indirect de

l'environnement corrosif sera décrit plus en détail après un bref rappel des différents types de dislocations qui accommodent la déformation en fond de fissure.

La *figure 59a* présente les trois types de dislocations qui accommodent la déformation en fond de fissure. Les dislocations de type A, en avant de la fissure, participent éventuellement à un incrément d'avancée de cette fissure. Si les dislocations de type B et C contribuent mutuellement à l'accommodation de plasticité généralisée en fond de fissure, seules les dislocations de type B participent à l'émoussement et à l'ouverture de cette fissure. Pour les polycristaux, il faut également considérer la contribution éventuelle des joints de grains en fond de fissure surtout si ceux-ci sont orientés perpendiculairement à l'axe de sollicitation (*figure 59b*).

Les différentes étapes et mécanismes impliqués dans ce modèle vont être maintenant explicités en regard de cette situation qui existe en fond de fissure. Ce modèle peut être résumé comme suit :

- 1) Rupture locale du film de surface en fond de fissure par émergence des lignes de glissements en fond de fissure (*Figure 60a*).
- 2) Dissolution anodique localisée des surfaces mises à nu par effet de couplage galvanique avec les surfaces non dépassivées. D'un point de vue énergétique, cette dissolution anodique affecte principalement les atomes les plus contraints mécaniquement et elle se localise alors sur le joint de grains et/ou sur les lignes de glissement correspondant aux dislocations de type A. Une adsorption d'hydrogène peut également se produire de manière concomitante sur ses surfaces mises à nu.

La présence d'ions Cl^- peut retarder la formation du film passif, ce qui peut accroître l'amplitude de dissolution et/ou permettre une diffusion plus importante d'hydrogène dans le matériau.

- 3) Augmentation de la plasticité par émission de dislocations de type A pour deux raisons :

- la dissolution localisée des lignes de glissements favorise la formation de marches en fond de fissure, ce qui induit une concentration de contraintes locale et active le mouvement des dislocations selon les plans de glissements à l'extrême pointe de la fissure (*figure 60a*).

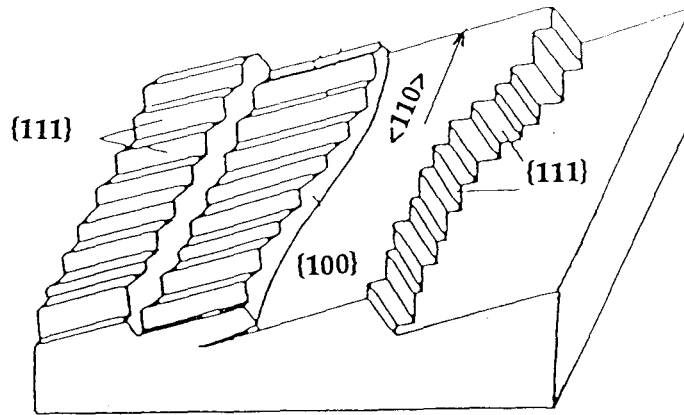


Figure 58 : Schématisation des diverses orientations cristallographiques associées au processus de fissuration par CSC d'un acier inoxydable austénitique en milieu MgCl_2 153°C à potentiel libre (154).

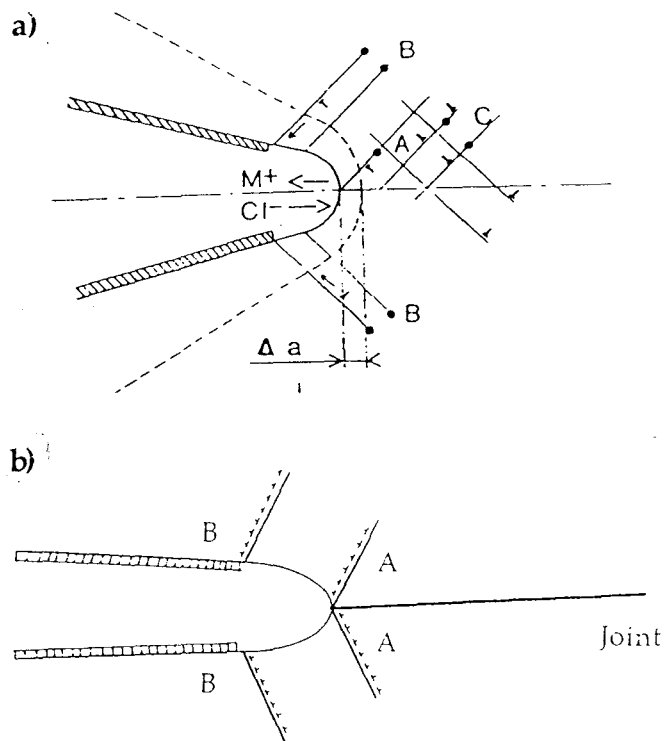


Figure 59 : Schématisation des différentes sources de dislocations qui accommodent la déformation en fond de fissure de CSC
a) fond de fissure sans joint de grains (154).
b) fond de fissure avec joint de grains (155).

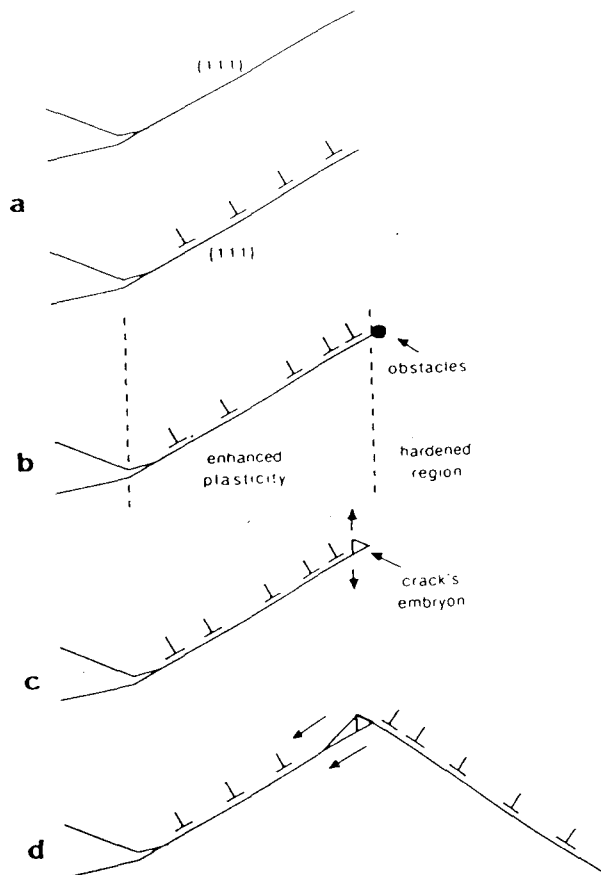


Figure 60 : Schématisation des différentes étapes du modèle de T. MAGNIN (154).

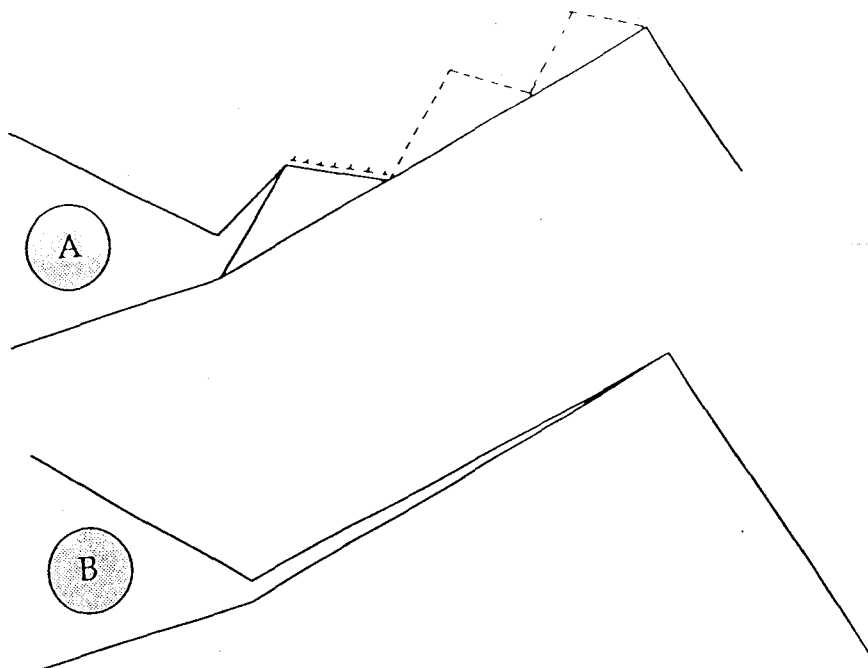


Figure 61 : Schématisation des différents types de rupture envisageables en présence d'un joint de grains (154).

- L'adsorption et l'absorption d'hydrogène sont privilégiées à l'extrême pointe de la fissure. En affaiblissant les liaisons interatomiques, l'hydrogène favorise le cisaillement selon les plans de glissements dans cette région.

Si la mobilité des dislocations A est augmentée, l'émoussement et l'ouverture de la fissure principale sont en parallèle réduits (faible activité des dislocations de type B par rapport à A dans le processus). Notons ici que le rôle de l'environnement corrosif est essentiel mais bien indirect. Dissolution anodique et/ou hydrogène présent juste à l'extrémité du fond de fissure joue le même rôle : ils activent localement le mouvement des dislocations de type A dans cette région.

4) Les dislocations de type A, plus mobiles et émises à partir de la pointe de la fissure, vont interagir avec les obstacles et barrières rencontrés pour former des empilements. Ces obstacles peuvent être les précipités, les joints de grains ou les configurations de dislocations liées à l'application préalable de la contrainte (enchevêtrements, verrous de Lomer-Cottrell...). Une telle évolution conduit en fait à la formation de deux zones (*figure 60b*) : une zone de plasticité favorisée en extrême pointe de la fissure, jusqu'aux obstacles (zone de l'ordre du micron), et une zone préalablement durcie par la plasticité initialement imposée à toute l'éprouvette par la mise en charge initiale (zone plastique classique).

Un accroissement important de la contrainte locale intervient au voisinage des empilements si ceux-ci sont suffisamment résistants. Les conditions de relaxation par glissement dévié ou émission de dislocations sont réduites du fait de la triaxialité des contraintes en pointe de fissure et de la zone préalablement durcie. Cette restriction du glissement sera particulièrement prononcée pour les matériaux dont la tendance au glissement dévié est faible.

5) Si les obstacles sont suffisamment résistants, des calculs montrent que le facteur d'intensité de contrainte critique k_{Ic} peut être atteint localement en tête d'un empilement situé en fond de fissure (129,155-157). Il en résulte la formation d'une microfissure fragile qui peut intervenir de deux manières (*figure 61*) :

- soit la rupture a lieu sur un joint de grains favorablement orienté par rapport à l'axe des contraintes principales. L'énergie de ce joint peut être abaissée par la présence d'impuretés ou de particules diffusibles tels que l'hydrogène.

- soit la rupture a lieu sur des microfacettes {111} (ou {100} selon l'orientation cristallographique) par décohésion sur ces plans après

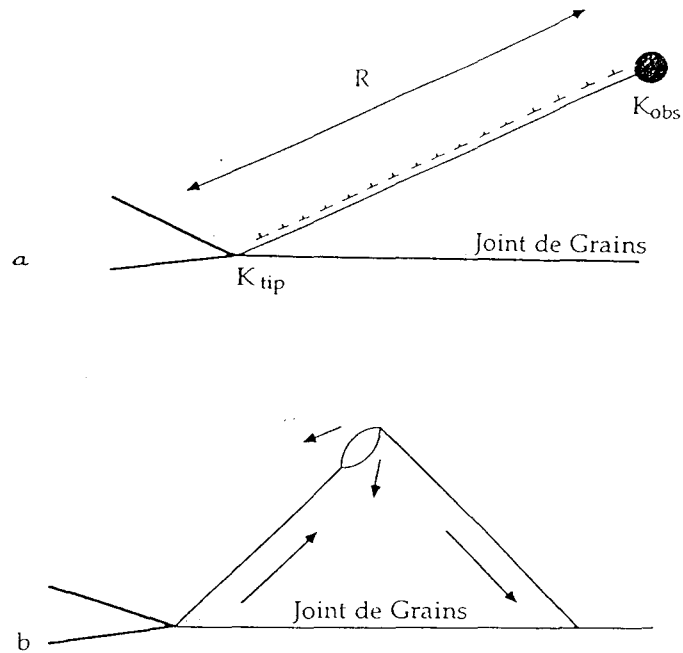


Figure 62 : Plasticité (a) et amorçage d'une microfissure (b) au voisinage d'un empilement de dislocations à l'extrême pointe d'une fissure de CSC (155).

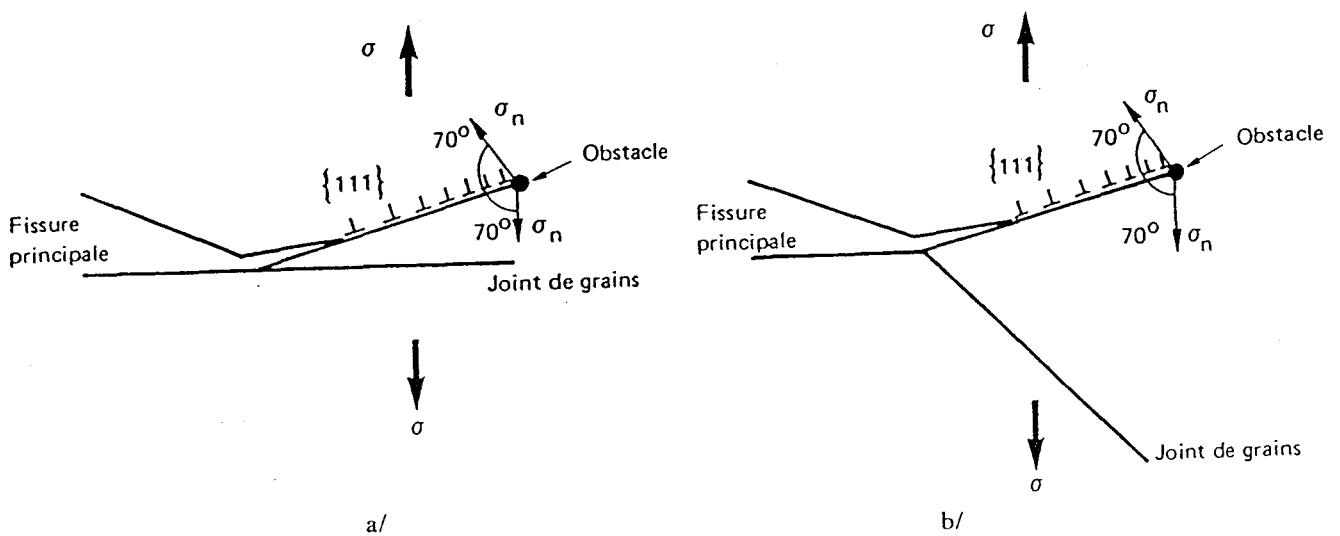


Figure 63 : Schématisation (a) de l'état des contraintes au voisinage de l'empilement de dislocations (b) d'un effet d'orientation du joint de grains par rapport à l'axe de sollicitation (159).

formation d'une microfissure selon un mécanisme tel que celui suggéré par STROH (*figures 61c,62*) (158). L'énergie de cohésion peut être abaissée par l'éventuelle absorption d'hydrogène qui a diffusé en avant de la fissure vers les régions où la pression hydrostatique est maximale (cette diminution de l'énergie explique que l'obstacle puisse au préalable résister). La contrainte normale à ces facettes peut être suffisante pour entraîner la formation d'une microfissure à l'obstacle ainsi que son ouverture le long d'un plan {111}. Des simulations numériques montrent que la contrainte normale est en fait maximale sur un plan faisant un angle d'environ 70° avec le plan de glissement. Cet angle est toujours orienté vers la fissure principale (*figure 63*) et la microfissure part alors de l'obstacle pour rejoindre la fissure principale. La relaxation de la contrainte locale, qui était assurée avant d'atteindre la contrainte critique par la présence de ligaments (il ne faut pas oublier que la fissuration se produit sur plusieurs plans), s'effectue alors par ouverture de la fissure et par émission de dislocations sur un plan de glissement symétrique par rapport au plan de rupture macroscopique provoque l'arrêt de la fissure (*Figure 60d*). Cette émission de dislocations dans la matrice ductile écrante le nouveau fond de fissure.

6) Une fois ce processus achevé, une nouvelle séquence peut s'enclencher et donner lieu à une fissuration discontinue. En mode I/II, ce processus conduit à des changements réguliers de plans de fissuration, par exemple des microfacettes {111} dans la matrice (fissuration transgranulaire) ou au voisinage immédiat d'un joint de grains (fissuration pseudo-intergranulaire), avec des obstacles qui sont soit les précipités, soit le joint de grains lui-même. Cela produit une fissuration en zig-zag schématisée sur les *figures 60d,61,62*.

En fonction de son aptitude à se déformer par glissement plan et/ou à relaxer les contraintes, la microstructure influe sur la localisation de la plasticité. Le potentiel électrochimique influe sur la stabilité du film passif mais surtout sur l'intensité relative de la dissolution anodique et de la décharge de l'hydrogène.

2) Avantages et limites du modèle de T. MAGNIN dans le cadre de l'étude de la fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré.

2.1) Phase d'amorçage

Comme pour tout autre matériau, la modélisation du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 en milieu chloruré doit rendre compte de la phase de propagation en relation avec la phase d'amorçage.

A l'heure actuelle, pour les alliages de la série 7000 comme pour l'ensemble des matériaux de structure cubique à faces centrées, la phase d'amorçage n'avait jamais fait l'objet d'un développement approfondi.

Les résultats expérimentaux de notre étude montrent que cette phase d'amorçage correspond à la formation de défauts critiques par dissolution anodique localisée. La présence de ces défauts critiques peut avoir des conséquences sur la phase de propagation en favorisant notamment la fragilisation par l'hydrogène. En ce sens, cette phase mérite alors une attention particulière. Cette phase d'amorçage à partir d'une surface lisse, qui est schématisée sur la *figure 57*, peut être résumée comme suit :

- 1) Instabilité et rupture du film passif par dissolution anodique au voisinage d'hétérogénéités métallurgiques présentes à la surface de l'alliage (particules insolubles, joints de grains) ou au niveau de lignes de glissement.
- 2) Acidification locale de la solution emprisonnée qui induit une compétition entre dissolution anodique et effets de l'hydrogène en interaction avec la plasticité récurrente à l'effet d'entaille.

La durée de cette phase correspond en fait au temps d'incubation dans le processus global de fissuration. L'aspect cinétique de cette première phase est fondamental dans le processus global de fissuration : tout ce qui ralentira le développement de cette étape limitante conduira à une amélioration du comportement en CSC.

Cet aspect cinétique reste cependant difficile à quantifier car cela nécessite de disposer de techniques expérimentales de surface très pointues. Il faudrait pouvoir avoir accès aux conditions chimiques (pH) et

électrochimiques (potentiel) relatives à la solution emprisonnée localement par les défauts critiques.

2.2) Phase de propagation

Si la phase d'amorçage n'avait jamais l'objet fait d'un développement approfondi, les mécanismes de propagation proposés dans la littérature sont par contre nombreux mais toujours controversés. Dans le cas des alliages de la série 7000, comme pour l'ensemble des matériaux de structure cubique à faces centrées, ces mécanismes sont basés sur la dissolution anodique et sur les effets de l'hydrogène. Les mécanismes qui sont répertoriés dans ces deux grandes classes sont considérés en général comme mutuellement exclusifs.

Les résultats de notre étude montrent que dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène opèrent conjointement lorsque l'alliage 7150 est sollicité en traction lente en milieu chloruré. L'influence relative de ces deux mécanismes dépend de l'état microstructural, du potentiel électrochimique, de la vitesse de déformation et de la présence des défauts critiques à la surface de l'alliage. Seul le modèle de T. MAGNIN considère une éventuelle influence relative de ces deux mécanismes pour un alliage donné, ce qui le distingue franchement des autres mécanismes dans le cadre de ces résultats. En considérant cette dualité, ce modèle permet de résoudre certains conflits entre les mécanismes classiques de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène.

Outre l'influence des principaux paramètres et des mécanismes qui participent à la fissuration par CSC, les principaux détails microfractographiques caractéristiques des faciès de rupture trans- et intergranulaire des matériaux de structure cubique à faces centrées prévus par ce modèle ont pu être détectés dans diverses conditions expérimentales.

En effet, ce modèle rend compte d'une propagation éventuelle le long des joints de grains en fonction de leur orientation par rapport à l'axe de sollicitation quand ceux-ci sont intrinsèquement ou extrinsèquement fragiles. Cette situation est précisément celle de l'état microstructural T6 sollicité à potentiel libre.

Le principal argument en faveur de ce modèle reste cependant l'observation en microscopie électronique à balayage des mêmes détails microfractographiques à potentiel libre et à potentiel cathodique lorsque la propagation des fissures est transgranulaire pour les états microstructuraux T7X. Ces détails microfractographiques sont : l'apparence fragile de la propagation et la présence de stries qui coïncident occasionnellement avec des fissures secondaires. Ces détails mettent en évidence que la propagation des fissures par CSC est principalement :

- le résultat d'interactions entre l'environnement corrosif et la plasticité où l'hydrogène joue un rôle privilégié.
- de nature discontinue sur des distances de l'ordre du micron.

Si l'orientation des plans de fissuration reste à confirmer , il n'en demeure pas moins que ce modèle est le seul à rendre compte de cette panoplie de détails microfractographiques en relation avec les principaux paramètres qui gouvernent la fissuration.

Si les aspects phénoménologique et physique de ce modèle sont largement développés, certain points méritent d'être approfondis dans le futur afin de franchir une barrière commune à la plupart des mécanismes : l'aspect quantitatif et prédictif de la cinétique de fissuration en relation avec les paramètres qui gouvernent la fissuration.

Ces principaux points sont :

- l'effet de l'environnement sur le mouvement et la vitesse des dislocations. Des observations minutieuses en microscopie à transmission seront indispensables pour obtenir des informations précises sur la configuration des dislocations à l'extrême pointe d'une fissure de CSC.
- le(s) mode(s) d'action de l'hydrogène en intégrant notamment la notion de piégeage. En ce qui concerne le mode de transport de l'hydrogène, l'essai de perméation semble être la technique expérimentale la mieux adaptée pour obtenir des informations à ce sujet. A l'heure actuelle, sa difficulté de mise en oeuvre limite cependant son champ d'applications. En ce qui concerne l'(es) effet(s) de l'hydrogène, il semble nécessaire d'étudier séparément les interactions entre cet élément et les divers éléments de la microstructure susceptibles de le piéger (précipités structuraux, particules, joints de grains, dislocations).
- le comportement collectif des fissures.

III CONCLUSION

L'analyse des détails microfractographiques, signature du processus de fissuration, permet d'identifier les mécanismes mis en jeu pendant les phases d'amorçage et de propagation. En fonction des conditions expérimentales, cette analyse permet de faire la part des choses entre dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène pendant ces deux phases.

Pour l'alliage 7150 sollicité en traction lente en milieu chloruré, dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène opèrent conjointement dans le processus global de fissuration par CSC. L'influence relative de ces deux mécanismes dépend des principaux paramètres qui gouvernent la fissuration par CSC : état microstructural, potentiel électrochimique et vitesse de déformation.

Jusqu'à présent, seule la phase de propagation avait fait l'objet d'études approfondies. La notion phénoménologique de défaut critique développée dans ce dernier chapitre est en ce sens novatrice. Il serait intéressant dans le futur de se pencher sur l'aspect cinétique plus quantitatif qui permettrait de compléter cette notion.

Parmi les modèles existants, un modèle basé uniquement sur la dissolution anodique ou sur la fragilisation par l'hydrogène ne peut rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux de notre étude (influence des principaux paramètres en regard des observations microfractographiques). Par contre, un modèle tel que celui de T. MAGNIN, qui prend en compte les effets relatifs de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène sur la plasticité en fonction des principaux paramètres mécaniques et électrochimiques, semble plus approprié pour décrire le processus global de fissuration.

CONCLUSIONS

L'essai de traction lente et la microscopie électronique à balayage sont deux outils complémentaires dans l'étude du phénomène et des mécanismes de CSC. En prenant en compte l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique, ce couplage permet d'approcher les causes et conséquences de ce phénomène.

Pour l'alliage 7150 sollicité en sens travers-court en milieu chloruré (NaCl 3%), le classement de la résistance à la CSC des états microstructuraux (T6, T76 et T74) obtenu par l'essai de traction lente est conforme à celui des essais statiques. La résistance à la CSC augmente selon le classement suivant : $T6 \ll T76 < T74$.

La microscopie électronique à balayage permet de corréler les résultats macroscopiques de l'essai de traction lente à une description des détails microfractographiques des défauts qui contribuent à l'endommagement. Pour les défauts superficiels qui résultent d'interactions entre le matériau sollicité mécaniquement et l'environnement corrosif, ces détails microfractographiques peuvent être décrits en fonction des principaux paramètres qui gouvernent la fissuration par CSC de l'alliage 7150 : l'état microstructural, le potentiel électrochimique et la vitesse de déformation. L'analyse des détails microfractographiques en fonction des diverses conditions expérimentales permet de faire la part des choses entre les effets relatifs de la dissolution anodique et de l'hydrogène dans le processus global de fissuration.

Pour l'alliage 7150 sollicité en traction lente en milieu chloruré, dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène opèrent conjointement dans ce processus de fissuration par CSC. L'influence de ces deux mécanismes dépend des principaux paramètres qui gouvernent la fissuration par CSC : état microstructural, potentiel électrochimique et vitesse de déformation.

La dissolution anodique localisée joue un rôle fondamental pendant la phase d'amorçage en générant des défauts critiques. Ces défauts critiques localisent non seulement la plasticité mais aussi l'entrée de l'hydrogène dans le matériau. Ainsi, en interaction avec la plasticité, dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène entrent ensuite en compétition pendant la phase de propagation.

Cette description du processus global de fissuration par CSC est particulièrement soutenue par les résultats du test original de discrimination avec changement de potentiel.

La fragilisation par l'hydrogène est favorisée aux faibles vitesses de déformation où le milieu a le temps d'agir, aux potentiels cathodiques où la réaction de réduction des protons est amplifiée et en présence de défauts critiques qui localisent cette réaction. La fragilisation par l'hydrogène peut être à l'origine de ruptures intergranulaire ou transgranulaire en fonction des conditions expérimentales. Si le mode d'action de l'hydrogène reste à préciser, les court-circuits de diffusion tels que les joints de grains ou les dislocations doivent probablement assurer son transport dans de tels matériaux où son coefficient de diffusion est faible.

La modélisation du processus global de fissuration par CSC de l'alliage 7150 doit pouvoir rendre compte de l'influence des principaux paramètres qui régissent le phénomène et des diverses observations microfractographiques. Jusqu'à présent, seule la phase de propagation avait fait l'objet d'études approfondies. La notion de défaut critique développée dans cette thèse permet de combler partiellement cette lacune. Il faudrait maintenant relier cette notion phénoménologique à un aspect cinétique plus quantitatif, mais cela nécessite de pouvoir accéder expérimentalement aux conditions chimiques et électrochimiques qui existent localement au niveau de ces défauts critiques.

Parmi les modèles existants, un modèle basé uniquement sur la dissolution anodique ou sur la fragilisation par l'hydrogène ne peut rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux de notre étude (influence des principaux paramètres en regard des observations microfractographiques). Par contre, un modèle tel que celui de T. MAGNIN, qui prend en compte les effets relatifs de la dissolution anodique et de la fragilisation par l'hydrogène sur la plasticité en fonction des principaux paramètres mécaniques et électrochimiques, semble plus approprié pour décrire le processus global de fissuration.

Comme pour l'ensemble des modèles de CSC proposés dans la littérature, le point faible du modèle de T. MAGNIN demeure son manque d'aspect prédictif et quantitatif. Une évolution du modèle dans cette

direction nécessite d'utiliser des techniques expérimentales directes qui puissent apporter des renseignements fiables sur les interactions entre la plasticité et l'environnement à une échelle inférieure au micron. Des observations en microscopie électronique à transmission sont donc à envisager pour compléter ce modèle. Compte tenu de l'objectif fixé, l'idéal serait de pratiquer des essais "in-situ" (pour étudier par exemple les interactions entre la plasticité et l'hydrogène) mais cela nécessite cependant un savoir-faire spécifique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- D. DESJARDINS, R. OLTRA, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 1.
- 2- J.J. BODU, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 797.
- 3- D. DESJARDINS, M. PUIGALLI, F. VAILLANT, Matériaux et Techniques Spécial Corrosion sous Contrainte (Septembre 1988), p 15.
- 4- J.A. BEAVERS, E.N. PUGH, Metall. Trans. 11A (1980), p 809.
- 5- E.N. PUGH, Corros. Science 41 (1985), p 517.
- 6- K. SIERADZKI, R.C. NEWMAN, Phil. Mag. A51 (1985), p 95.
- 7- T. CASSAGNE, W.F. FLANAGAN, B.D. LICHTER, Metall. Trans. 19A (1988), p 281.
- 8- SHIQUIONG LI, J.I. DICKSON, J.P. BAILON, Mater. Sci. Eng. A119 (1985), p 59.
- 9- T. MAGNIN, R. CHIERAGATTI, R. OLTRA, Acta Metall. 38 (1990), p 1313.
- 10- H.K. BIRNBAUM, Environment-Induced Cracking of Metals, eds. R.P. GANGLOFF and M.B. IVES (Houston, TX: NACE 1990), p 21.
- 11- R.N. PARKINS, PARKINS Symposium on Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, eds. S.M. BRUEMMER, E.I. MELETIS, R.H. JONES, W.W. GERBERICH, F.P. FORD and R.W. STAEHLE (Warrendale, PA: TMS 1992), p 3.
- 12- A. TURNBULL, Corros. Science 34 (1993), p 921.

- 13- J.J. RAMEAU, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 21.
- 14- F.P. FORD, Environment-Induced Cracking of Metals, eds. R.P. GANGLOFF and M.B. IVES (Houston, TX: NACE 1990), p 139.
- 15- M.C. REBOUL, Mém. Sc. Rev. Mét. (1987), p 61.
- 16- M.C. REBOUL, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 623.
- 17- J.J. THOMPSON, E.S. TANKINS, V.S. AGARWALA, Materials Performance (1987), p 45.
- 18- M.O. SPEIDEL, Metall. Trans. 6A (1975), p 631.
- 19- W. GRUHL, Z. Metallkde 75 (1984), p 819.
- 20- N.J.H. HOLROYD, Environment-Induced Cracking of Metals, Eds. R.P. GANGLOFF and M.B. IVES (Houston, TX: NACE 1990), p 311.
- 21- T.D. BURLEIGH, Corrosion 47 (1991), p 89.
- 22- M.C. REBOUL, T. MAGNIN, T.J. WARNER, 3rd International Conference on Aluminium Alloys, Their Physical and Mechanical Properties (Trondheim, N : 1992), p 453.
- 23- E.H. DIX, Trans. AIME 137 (1940) p 11.
- 24- M.O. SPEIDEL, Hydrogren in Metals, eds. I.M. BERNSTEIN and A.W. THOMPSON (Metals park, OH : ASM 1974), p 249.
- 25- G.M. SCAMANS, R. ALANI, P.R. SWANN, Corros. Science 16 (1976), p 443.

- 26- D. HARDIE, N.J.H. HOLROYD, R.N. PARKINS, *Metal Sci.* 13 (1979), p 603.
- 27- N.J.H. HOLROYD, D. HARDIE, *Corros. Science* 21 (1981), p 129.
- 28- L. MONTGRAIN, P.R. SWANN, *Hydrogen in Metals*, eds. I.M. BERNSTEIN and A.W. THOMPSON (Metals park, OH : ASM 1974), p 575.
- 29- G.M. SCAMANS, C.D.S. TUCK, *Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials*, ed. Z.A. FOROULIS (Chicago : TMS-AIME 1977), p 464.
- 30- G.M. SCAMANS, C.D.S. TUCK, *Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials* (London, UK: The Metals Society 1977), p 482.
- 31- L. CHRISTODOULOU, H.M. FLOWER, *Acta Metall.* 28 (1980), p 481.
- 32- R.J. GEST, A.R. TROIANO, *L'hydrogène dans les métaux*, Editions Science et Industrie, (Paris, F : 1972), p 427.
- 33- R.J. GEST, A.R. TROIANO, *Corrosion* 30 (1974), p 274.
- 34- J. ALBRECHT, A.W. THOMPSON, I.M. BERNSTEIN, *Metall. Trans.* 10A (1979), p 1759.
- 35- J. ALBRECHT, I.M. BERNSTEIN, A.W. THOMPSON, *Metall. Trans.* 10A (1982), p 811.
- 36- D.A. HARDWICK, A.W. THOMPSON, I.M. BERNSTEIN, *Metall. Trans.* 14A (1983), p 2517.
- 37- D.A. HARDWICK, A.W. THOMPSON, I.M. BERNSTEIN, *Corros. Science* 28 (1988), p 1127.
- 38- G.M. SCAMANS, *Scripta Metall.* 13 (1979), p 245.

- 39- G.M. SCAMANS, Metall. Trans. 11A (1980), p 846.
- 40- G.M. SCAMANS, Aluminium 58 (1982), p 332.
- 41- P. MARTIN, J.I. DICKSON, J.P. BAILON, Mater. Sci. Eng. 69 (1985), p L9.
- 42- N.J.H. HOLROYD, A.K. VASUDEVAN, L. CHRISTODOULOU, Aluminium Alloys, vol 31, eds. A.K. VASUDEVAN and R.D. DOHERTY (London, UK : Academic Press 1989), p 463 (cité en référence 63 par 21).
- 43- C.D.S. TUCK, Hydrogen Effects in Metals, eds. I.M. BERNSTEIN and A.W. THOMPSON (Warrendale, PA : AIME 1981), p 503.
- 44- S.W. CIARALDI, J.L. NELSON, R.A. YASKE, E.N. PUGH, Hydrogen Effects in Metals, eds. I.M. BERNSTEIN and A.W. THOMPSON (Warrendale, PA : AIME 1981), p 437.
- 45- J. CHENE, I.M. BERNSTEIN, A.W. THOMPSON, Metall. Trans. 21A (1990), p 455.
- 46- S.P. LYNCH, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, eds. T. MAGNIN et J.M. GRAS (1993), p 401.
- 47- A.W. THOMPSON, I.M. BERNSTEIN, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol 7, eds. M.G. FONTANA and R.W. STAEHLE (1980), p 53.
- 48- M.O. SPEIDEL, The Theory of Stress Corrosion Cracking, ed. J.C. SCULLY (Bruxelles, B : 1971 NATO), p 289.
- 49- T.H. SANDERS, Jr. and E.A. STARKE, Metall. Trans. 7A (1976), p 1407.
- 50- B. SARKAR, M. MAREK, E.A. STARKE, Metall. Trans. 12A (1981), p 1939.
- 51- P.K. POULOSE, J.E. MORRAL, A.J. Mc EVILY, Metall. Trans. 5 (1975), p 1393.

- 52- A.J. SEDRIKS, J.A.S. GREEN, D.L. NOVAK, U.R. EVANS Conference on Localized Corrosion, eds. R.W. STAEHLE, B.F. BROWN, J. KRUGER and A. AGRAWAL (Williamsburg, VA : NACE 1974), p 569.
- 53- W.R. MIDDLETON, R.N. PARKINS, Corrosion 28 (1972), p 88.
- 54- C.J. PEEL, P. POOLE, Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials (London, UK : The Metals Society 1977), p 147.
- 55- L. CHRISTODOULOU, H.M. FLOWER, Hydrogen Effects in Metals, eds. I.M. BERNSTEIN and A.W. THOMPSON (Warrendale, PA : AIME 1981), p 493.
- 56- G. THOMAS, J.J. NUTTING, J. Inst. Metals 88 (1958-1960), p 81.
- 57- A.J. SEDRIKS, W. SLATTERY, E.N. PUGH, Trans. ASM 62 (1969), p238.
- 58- B.V. NARASIMHA RAO, Metall. Trans. 12A (1981), p 1356.
- 59- W. HEPPLES, M.R. JARRETT, J.S. CROMPTON, N.J.H. HOLROYD, Environment-Induced Cracking of Metals, eds. R.P. GANGLOFF and M.B. IVES (Houston, TX: NACE 1990), p 383.
- 60- P. DOIG, J.W. EDINGTON, Corrosion 10 (1975), p 347.
- 61- P. DOIG, P.E.J. FLEWITT, J.W. EDINGTON, Corrosion 33 (1977), p 217.
- 62- I.T. TAYLOR, R.L. EDGAR, Metall. Trans. 8A (1971), p 833.
- 63- J.M. CHEN, T.S. SUN, R.K. VISWANADHAM, J.A.S. GREEN, Metall. Trans. 8A (1977), p 1935.
- 64- J.R. PICKENS, T.J. LANGAN, Metall. Trans. 18A (1987), p 1735.
- 65- R.K. VISWANADHAM, T.S. SUN, J.A.S. GREEN, Metall. Trans. 11A (1980), p 85.

- 66- a) A. TURNBULL, Corros. Science 22 (1982), p 877.
b) A. TURNBULL, Corros. Science 23 (1983), 833.
- 67- F.E. WATKINSON, J.C. SCULLY, Corros. Science 12 (1972), p 905.
- 68- R.N. PARKINS, Corros. Science 20 (1980), p 147.
- 69- J.A.S. GREEN, R.M. LATANISION, CORROSION/74, papier n°116 (Chicago : NACE 1977), p 1.
- 70- D.E DAVIES, J.P. DENNISON, M.L. MEHTA, Corrosion 27 (1971), p 371.
- 71- N.J.H. HOLROYD, G.M. SCAMANS, Environment-Sensitive Fracture : Evaluation and Comparison of Test Methods, eds. S.W. DEAN, E.N. PUGH and G.M. UGIANSKY, ASTM STP 821 (Philadelphie, PA : 1984), p 202.
- 72- M. BAUMGARTNER, H. KAESCHE, Corrosion 44 (1988), p 231.
- 73- M.P. MUELLER, A.W. THOMPSON, I.M. BERNSTEIN, Corrosion 41 (1985), p 127.
- 74- A.W. THOMPSON, M.P. MUELLER, I.M. BERNSTEIN, Metall. Trans. 24A (1993), p 2569.
- 75- T. CASSAGNE, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 373.
- 76- J.I. DICKSON, SHUIQUIONG LI, J.P. BAILON, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds.D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 425.
- 77- H.L. LOGAN, J. Res. Nat. Bur. Std. 48 (1952), p 99 (cité en référence 48 par 79).

- 78- F.P. FORD, Environment-Sensitive Fracture : Evaluation and Comparison of Test Methods, eds. S.W. DEAN, E.N. PUGH and G.M. UGIANSKY, ASTM STP 821 (Philadelphie, PA : 1984), p 32.
- 79- F.P. FORD, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 307.
- 80- K. SIERADZKI, R.C. NEWMAN, Phys. Chem. Solids 48 (1987), p 1101.
- 81- R.C. NEWMAN, K. SIERADZKI, Scripta Metall. 17 (1983), p 621.
- 82- K. SIERADZKI, Environment-Induced Cracking of Metals, eds. R.P. GANGLOFF and M.B. IVES (Houston, TX : NACE 1990), p 125.
- 83- R.E. RICKER, J.L. FINK, E. ESCALANTE, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, eds. T. MAGNIN et J.M. GRAS (1993), p 733.
- 84- D.A. JONES, Metall. Trans. 16A (1985), p 1133.
- 85- D.A. JONES, Environment-Induced Cracking of Metals, eds. R.P. GANGLOFF and M.B. IVES (Houston, TX: NACE 1990), p 265.
- 86- W.F. FLANAGAN, P. BASTIAS, B.D. LICHTER, Acta Metall. 38 (1991), p 695.
- 87- L. ZHONG, W.F. FLANAGAN, B.D. LICHTER, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, eds. T. MAGNIN, J.M. GRAS (1993), p 309.
- 88- A.N. STROH, Phil. Mag. 1 (1956), p 489.
- 89- M.J. KAUFMAN, J.L. FINK, Metall. Trans. 3 (1972), p 1539.
- 90- M.J. KAUFMAN, J.L. FINK, Acta Metall. 36 (1988), p 2213.

- 91- J. CHENE, A.M. BRASS, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 159.
- 92- C.A ZAPFFE, J. Ir. St. Inst. 154 (1946), p 123.
- 93- L. COUDREUSE, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 397.
- 94- G. MANKOWSKI, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 645.
- 95- N.J. PETCH, Phil. Mag. 1 (1956), p 331.
- 96- H.H. UHLIG, Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, Eds. R.W. STAEHLE, A.J. FORTY, D. VAN ROOYEN (Houston, TX : NACE 1969), p 86.
- 97- A.R. TROIANO, Trans. ASM 52 (1960), p 54.
- 98- H.P. van LEEUWEN, Mém. Sc. Rev. Mét. LXXI (1974), p 509.
- 99- R.N. PARKINS, J.O.M. (1992), p 12.
- 100- R.A. ORIANI, Corrosion 43 (1987), p 390.
- 101- W.W. GERBERICH, P.G. MARCH, H. HUANG, PARKINS Symposium on Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, eds. S.M. BRUEMMER, E.I. MELETIS, R.H. JONES, W.W. GERBERICH, F.P. FORD and R.W. STAEHLE (Warrendale, PA : TMS 1992), p 191.
- 102- W.W. GERBERICH, P.G. MARCH, J. HOCHN, S. VENKATARAMAN, H.HUANG, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, eds. T. MAGNIN et J.M. GRAS (1993), p 325.
- 103- C.L. FU, G.S. PAINTER, J. Mater. Res. 6 (1991), p 314.

- 104- C.D. BEACHEM, Metall. Trans. 3 (1972), p 437.
- 105- S.P. LYNCH, Corros. Science 22 (1982), p 925.
- 106- S.P. LYNCH, Acta Metall. 36 (1988), p 2639.
- 107- S.P. LYNCH, Metallography 23 (1989), p 147.
- 108- S.P. LYNCH, Mater. Sci. Eng. A108 (1989), p 203.
- 109- J. EASTMAN, T. MATSUMOTO, N. NARITA, F. HEUBAUM, H.K. BIRNBAUM, Hydrogen Effects in Metals, eds. I.M. BERNSTEIN and A.W. THOMPSON (Warrendale, PA : AIME 1981), p 397.
- 110- T. TABATA, H.K. BIRNBAUM, Scripta Metall. 18 (1984), p 231.
- 111- G.M. BOND, I.M. ROBERTSON, H.K. BIRNBAUM, Acta Metall. 35 (1987), p 2289.
- 112- I.M. ROBERTSON, T. TABATA, W. WEI, F. HEUBAUM, H.K. BIRNBAUM, Scripta Metall. 18 (1984), p 841.
- 113- T.S. TRIVASTAN, J. Mat. Sci. 27 (1992), p 4772.
- 114- T.J. WARNER, L'Effet de Revenu à Triple Palier sur l'Etat de Précipitation dans des Tôles 7150 (36mm), Rapport Interne PECHINEY CRV (Avril 1991).
- 115- H. ESPEYTE, Caractérisation du Comportement en Corrosion de l'Alliage Al-Zn-Mg-Cu 7150, Rapport interne PECHINEY CRV (Septembre 1991).
- 116- A. PIERRE, Etude Quantitative de la Précipitation Durcissante des Alliages 7000, Rapport Interne PECHINEY CRV (Mai 1992).
- 117- S. GRJOTHEIM, Stress Corrosion Cracking in the 7150 Aluminium Alloy, Rapport Interne PECHINEY CRV (Avril 1993).

- 118- R. SHAHANI, A. REEVES, Note Interne PECHINEY CRV (Août 1993).
- 119- C. LEMAITRE, Corrosion sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 467.
- 120- G.M. SCAMANS, Aluminium 57 (1981), p268.
- 121- H. BUHL, G. MIERKE, Aluminium 60 (1984), p E704.
- 122- L. SCHRA, R.J.H. WANHILL, Aluminium 59 (1983), p 191.
- 123- C. VARGEL, Le Comportement de l'Aluminium et de ses Alliages, ed. DUNOD (1979), p 23.
- 124- K. SOTOUDEH, T.H. NGUYEN, R.T. FOLEY, B.F. BROWN, Corrosion 37 (1981), p 358.
- 125- G. BERANGER, C. LEMAITRE, Mém. Sc. Rev. Mét. (1988), p 675.
- 126- P. MARCUS, Corrosion sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 101.
- 127- M. POURBAIX, Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C, Ed. GAUTHIER-VILLARS, p 171.
- 128- ASTM G5-82, Annual Book of ASTM Standards on Methods and Analytical Procedures , Vol. 3 (Philadelphie, PA : 1985), p 123.
- 129- T. MAGNIN, Solid State Phenomena 35-36 (1994), p 319.
- 130- M. LEON-PEREZ, Contribution à la Définition de Critères de Sensibilité à la Corrosion Sous Contrainte de l'Alliage d'Aluminium 7020 (AZ5G) en Milieu Chloruré, Thèse INP TOULOUSE (1981).
- 131- M.V. HYATT, Corrosion 26 (1970), p 487.

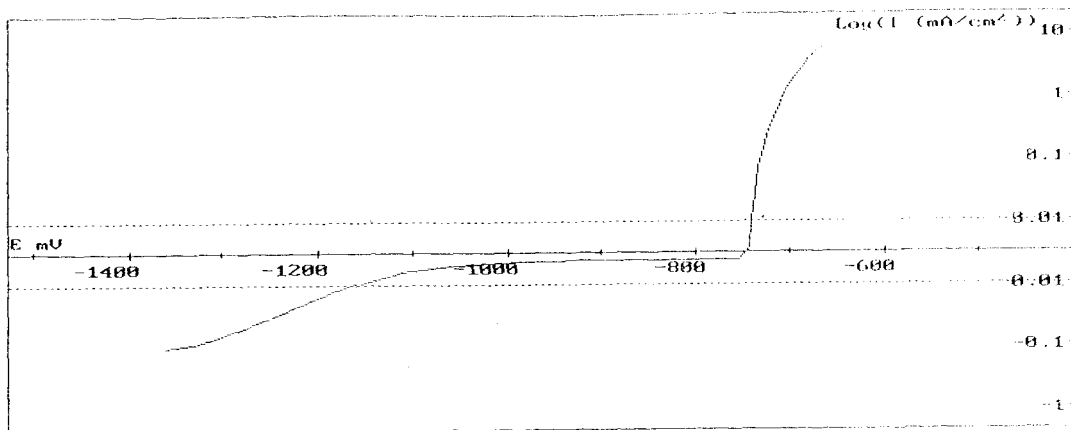
- 132- D.O. SPROWLS, R.J. BUCCI, B.M. PONCHEL, R.L. BRAZILL, P.E. BRETZ, A Study of Environmental Characterization of Conventional and Advanced Aluminium Alloys for Selection and Design, Rapport NASA N° 172387 (Août 1984).
- 133- R.N. PARKINS, Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain Rate Technique, eds. G.M. UGIANSKY and J.H. PAYER, ASTM STP 665 (1979), p 5.
- 134- RUSSEL D. KANE, ASTM Standardization News (Mai 1993), p 34.
- 135- T. MAGNIN, C. DUBESSY, Mém. Sc. Rev. Mét. (1984), p 559.
- 136- T. MAGNIN, C. DUBESSY, P. RIEUX, International Conférence on Aluminium Alloys (Charlottesville : 1986), p 1177.
- 137- G. MANKOWSKI, M. LEON-PEREZ, J.A. PETIT, F. DABOSI, Corrosion 40 (1984), p 552.
- 138- K. NISANCIOGULU, H. HOLTAN, 8th Scandinavian Corrosion Congress, Vol. 1 (Helsinki : 1978), p 90.
- 139- K. NISANCIOGULU, K.Y. DAVANGER, Ø. STRANDMYR, J. Electr. Soc. (1981), p 1523.
- 140- K. NISANCIOGULU, H. HOLTAN, Werks. Corr. 30 (1979), p 105.
- 141- Ph. GIMENEZ, J.J. RAMEAU, M. REBOUL, Revue de l'Aluminium (1982), p 261.
- 142- Ph. GIMENEZ, J.J. RAMEAU, M. REBOUL, Corrosion 37 (1981), p 673.
- 143- T. SHIBATA, T. TAKEYAMA, Corrosion 33 (1977), p 243.
- 144- B. BAROUX, Corros. Science 28 (1988), p 969.
- 145- D.O. SPROWLS, R.H. BROWN, Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, Eds. R.W. STAEHLE, A.J. FORTY and D. VAN ROOYEN (Houston, TX : NACE 1969), p 466.

- 146- S.P. LYNCH, Scripta Metall. 26 (1992), p 153.
- 147- Y. TONG, J.F. KNOTT, Scripta Metall. 26 (1992), p 157.
- 148- J.L. NELSON, E.N. PUGH, Metall. Trans. 6A (1975), p 1459.
- 149- G.H. KOCH, Corrosion 35 (1979), p 73.
- 150- M. REBIERE, De la Corrosion Sous Contrainte à la Fatigue-Corrosion : Mécanismes d'Amorçage des Fissures dans les Alliages Al-Zn-Mg et Al-Li-Cu, Thèse E.N.S.M.S.E. (1990).
- 151- B. BAROUX, G. BERANGER, C. LEMAITRE, Les Aciers inoxydables, Les Editions de Physique, eds. P. LACOMBE, B. BAROUX et G. BERANGER (1990), p 161.
- 152- A.D.B. GINGELL, J.E. KING, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, eds. T. MAGNIN et J.M. GRAS (1993), p 295.
- 153- T. MAGNIN, Corrosion sous Contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, eds. D. DESJARDINS et R. OLTRA (1992), p 345.
- 154- T. MAGNIN, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, eds. T. MAGNIN et J.M. GRAS (1993), p 27.
- 155- T. MAGNIN, La Revue de Métallurgie CIT/Science et Génie des Matériaux (1993), p 291.
- 156- T. MAGNIN, J. LEPINOUX, PARKINS Symposium on Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, eds. S.M. BRUEMMER, E.I. MELETIS, W.W. GERBERICH, F.P. FORD and R.W. STAEHLE (Warrendale, PA : TMS 1992), p 323.
- 157- J. LEPINOUX, T. MAGNIN, Mater. Sci. and Eng. A164 (1993), p266.
- 158- A.N. STROH, Proc. Roy. Soc. 223A (1954), p 404.

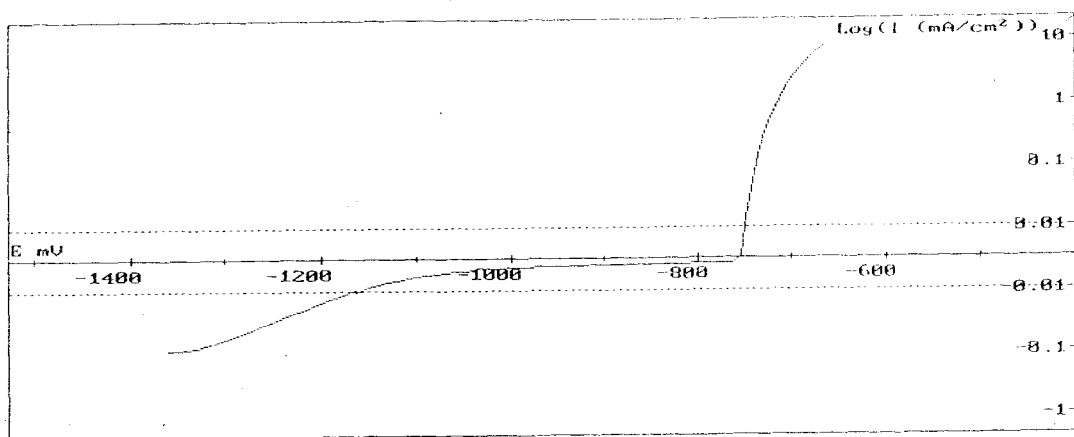
- 159- R. RIOS, Etude des Mecanismes de Corrosion sous Contrainte de l'Alliage 600 (NC15Fe) dans l'Eau à Haute Température, Thèse Université de LILLE I (1993).

ANNEXES

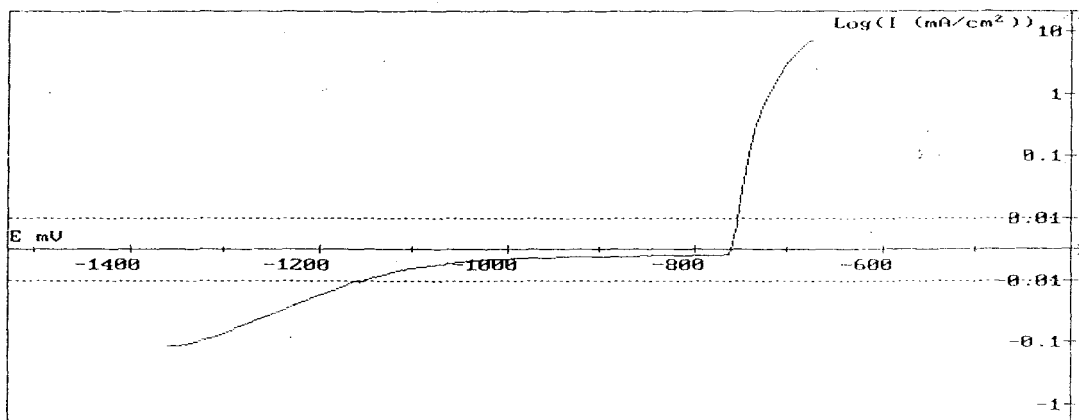
COURBES ELECTROCHIMIQUES



T 651 / NaCl 30 g/l AERE / VITESSE DE BALAYAGE = 0.16 mV/s



T 7651 / NaCl 30 g/l AERE / VITESSE DE BALAYAGE = 0.16 mV/s



T 7451 / NaCl 30 g/l AERE / VITESSE DE BALAYAGE = 0.16 mV/s

Figure 30 A1 : Courbes potentiocinétiques en milieu aéré.

1310
0000

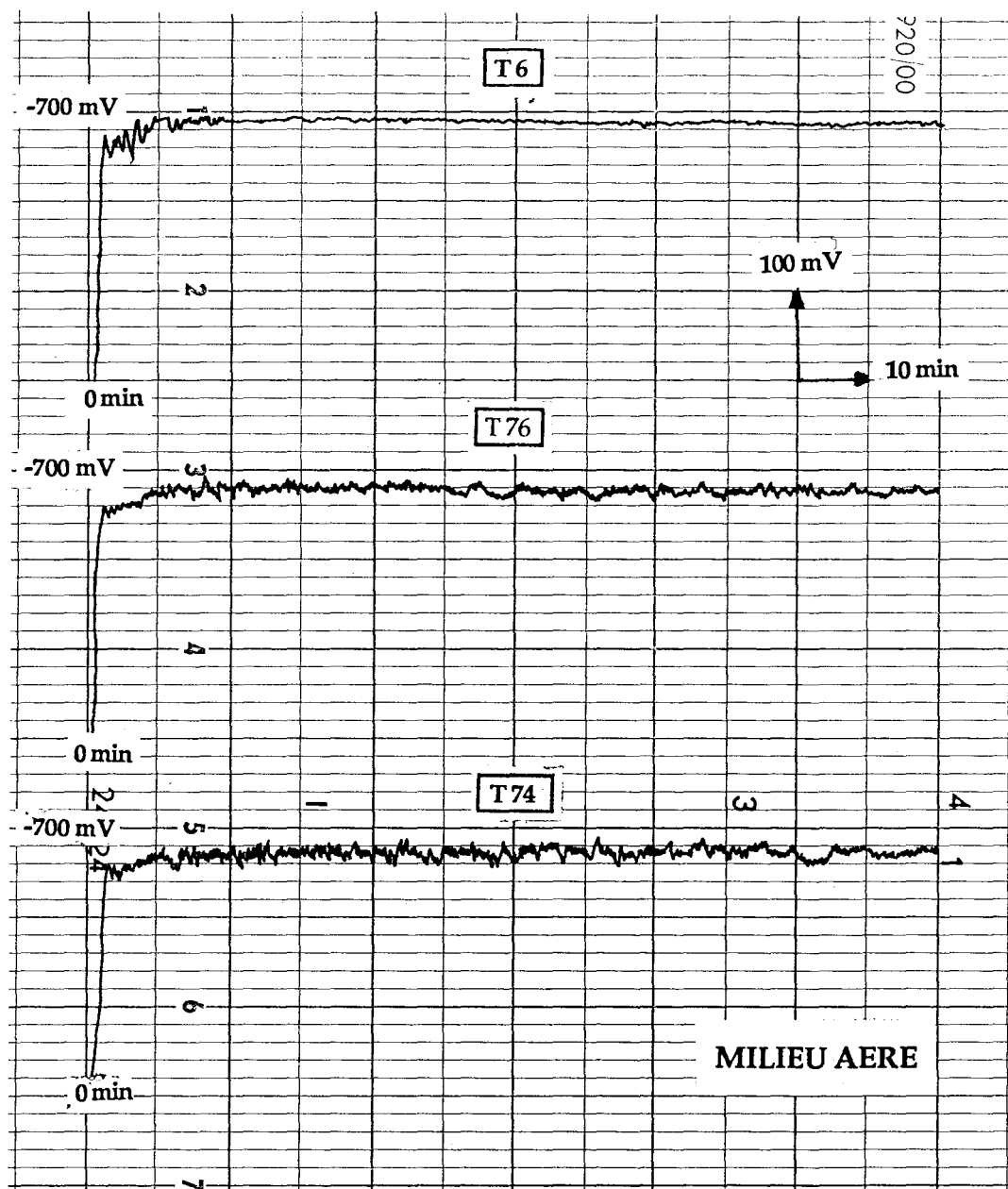


Figure 30 A2 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps en milieu aéré.

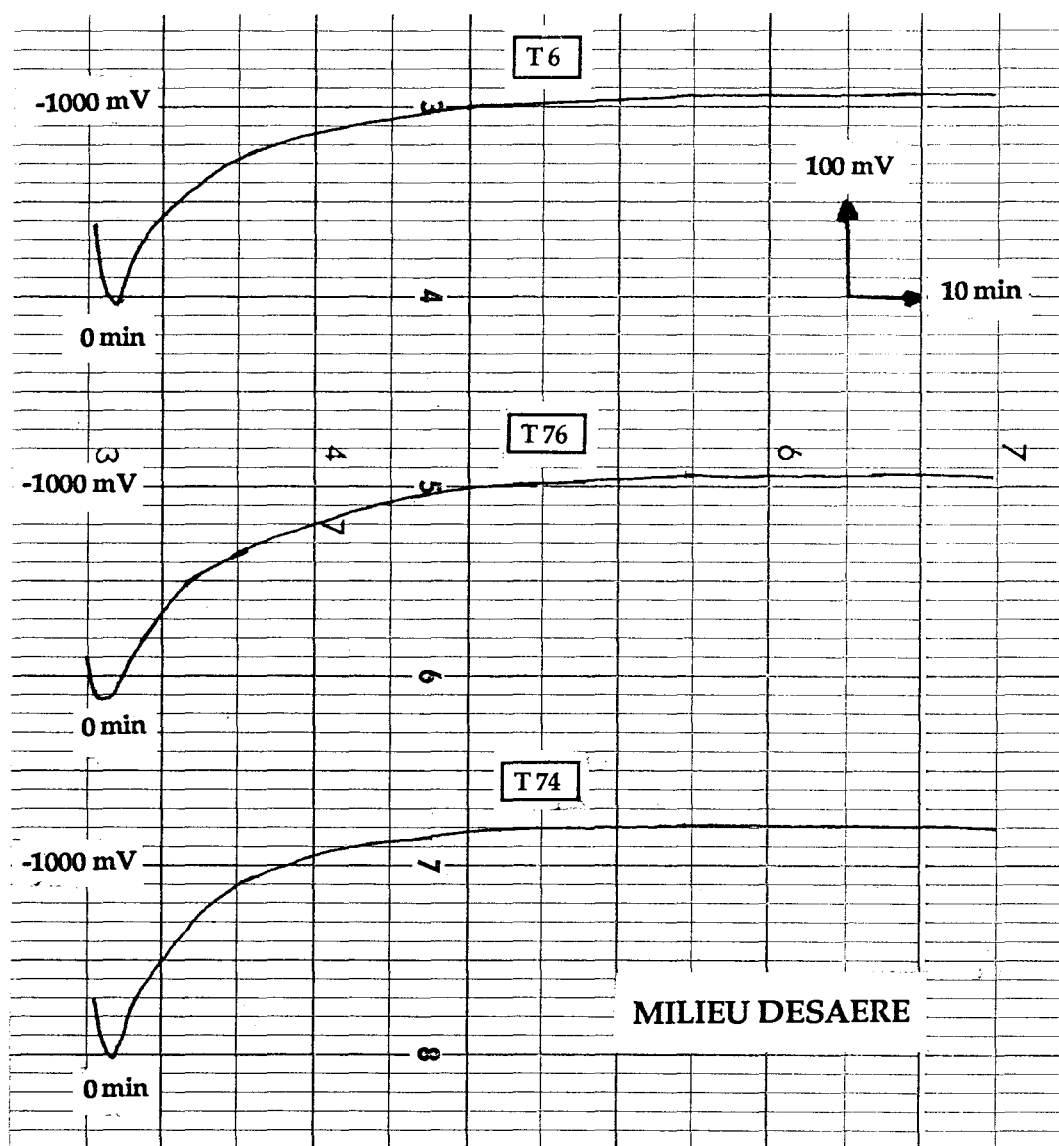


Figure 34 A1 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps en milieu désaéré.

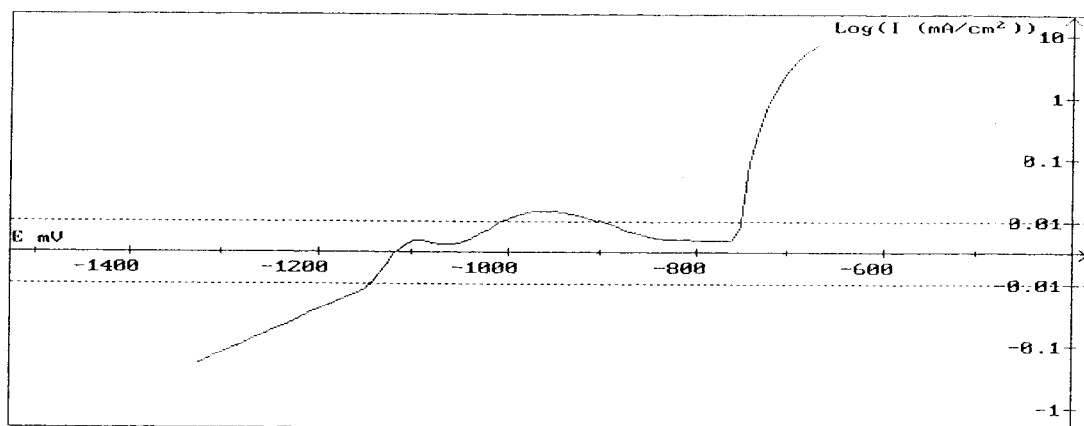
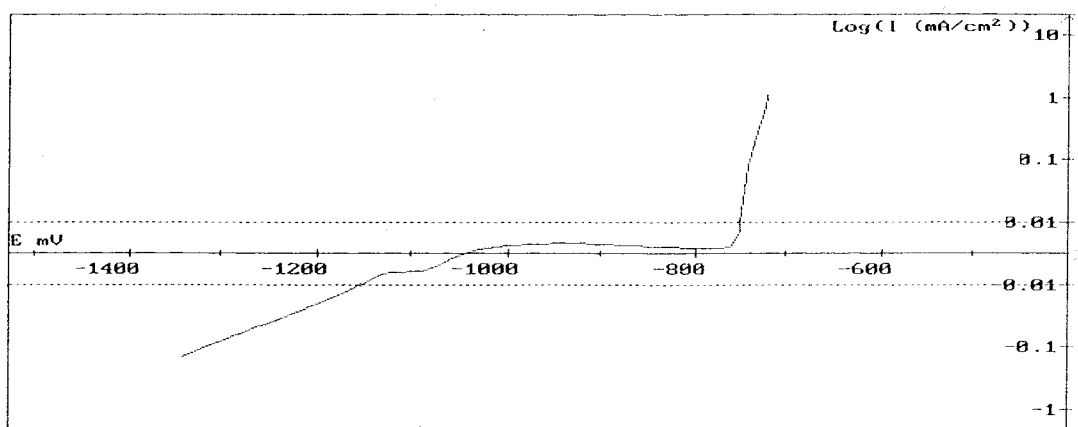
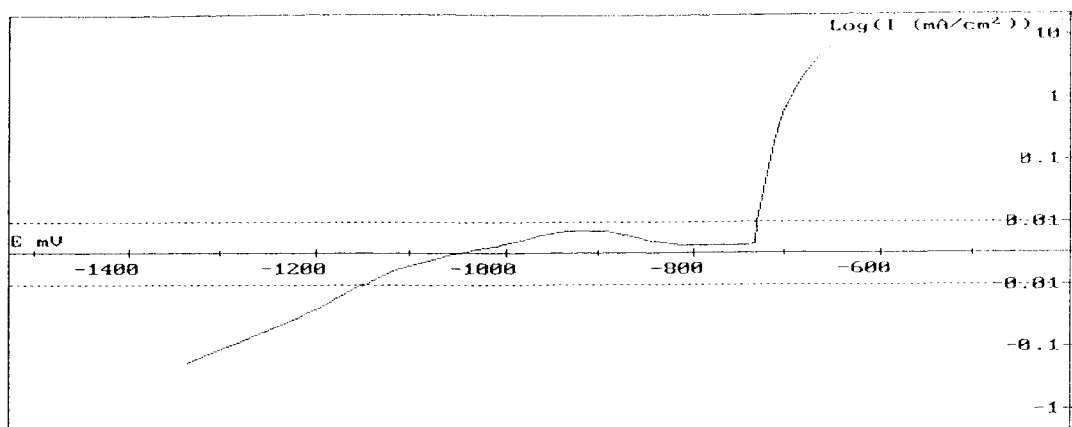


Figure 34 A2 : Courbes potentiocinétiques en milieu désaéré.



PROPRIETES MECANQUES

T651 LOT1

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (Mpa)	A (%)
Air	221	5,9E-05	569	6,1
	222	5,9E-06	565	5,1
	228	3,8E-07	560	5
P Libre	223	5,9E-05	570	5,4
	220	5,9E-07	457	0,2
	225	3,8E-07	505	0,4
P Cathodique	227	3,8E-07	545	4,5

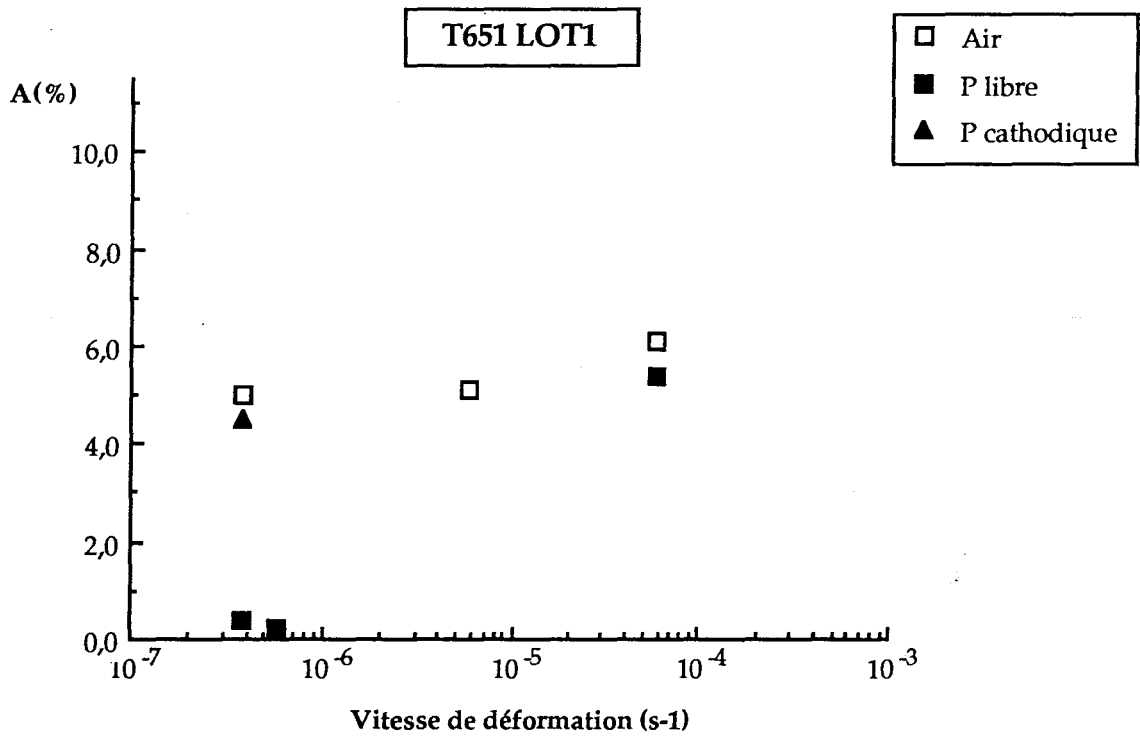


Figure 35A1 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T6 (LOT 1).

T651 LOT2

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	12/21	7,4E-04	582	8,8
	12/11	7,4E-05	577	8,6
	12/12	7,4E-05	(603)	8,3
	12/18	7,4E-05	583	8,5
	12/13	7,4E-06	579	8,8
	12/20	7,4E-06	577	(5,1)
	12/19	3,8E-07	575	8,2
P Libre	12/17	7,4E-05	583	6,7
	12/22	7,4E-05	575	7,6
	12/14	7,4E-06	517	0,4
	12/16	7,4E-06	561	1,7
	12/23	3,8E-07	555	2,1
	12/24	3,8E-07	550	1,5

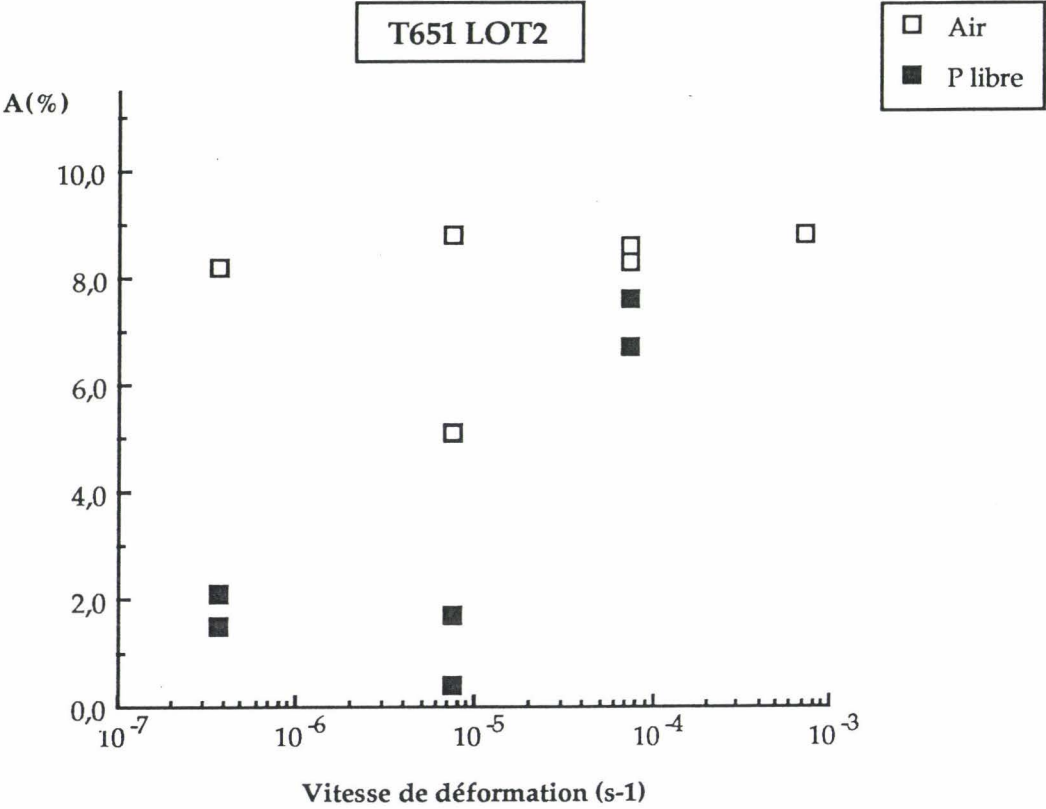


Figure 35 A2 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T6 (LOT 2).

T651 LOT3

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	12/5	7,4E-04	577	7
	12/10	7,4E-04	580	7,6
	12/1	7,4E-06	570	7,2
	12/4	7,4E-06	570	6,9
	12/18	7,4E-06	577	7,8
P Libre	12/3	7,4E-04	577	5,3
	12/6	7,4E-04	577	5,3
	12/8	3,8E-07	557	2,5
	12/13	3,8E-07	561	3,9
(PE P Libre)+Air	12/7	7,4E-04	577	6,7
	12/9	7,4E-04	577	6,5
	12/19	7,4E-04	577	5,3
	12/20	7,4E-04	577	5
P Libre Désaéré	12/15	3,8E-07	570	6,7
	12/16	3,8E-07	570	6,5
P Cathodique	12/2	3,8E-07	553	4,6
	12/11	3,8E-07	557	4,4

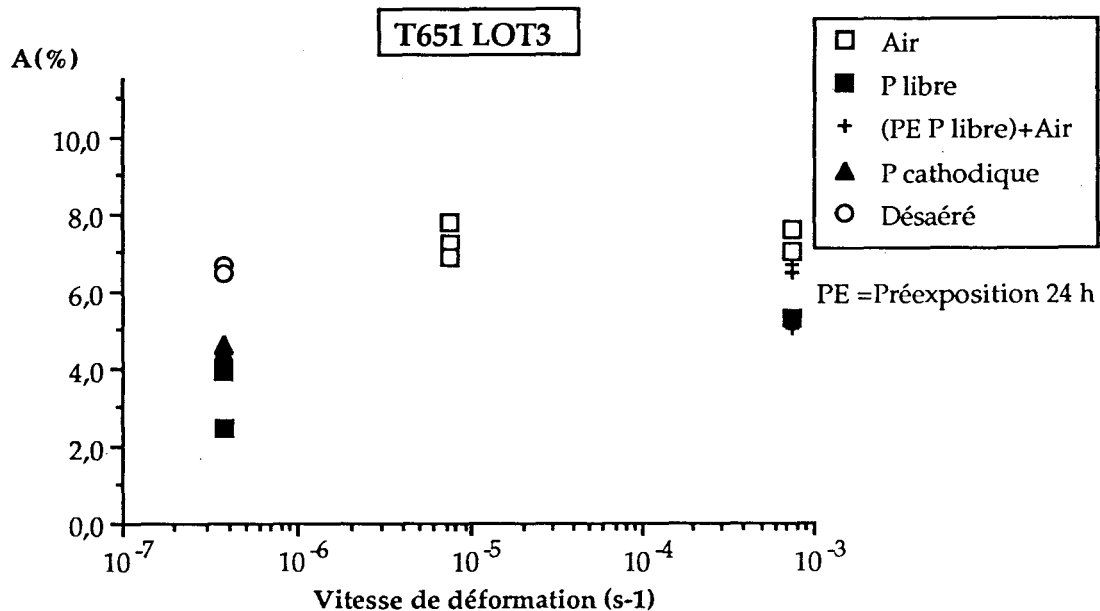


Figure 35 A3 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T6 (LOT 3).

T7651 LOT1

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	231	5,9E-05	525	7
	232	5,9E-06	520	7,4
	233	5,9E-06	520	5,8
	235	3,8E-07	524	5,8
P Libre	230	5,9E-05	520	5,8
	236	3,8E-07	497	2,7
P Cathodique	237	3,8E-07	510	5,3
P Libre+P Cathodique	239	3,8E-07	500	1,8

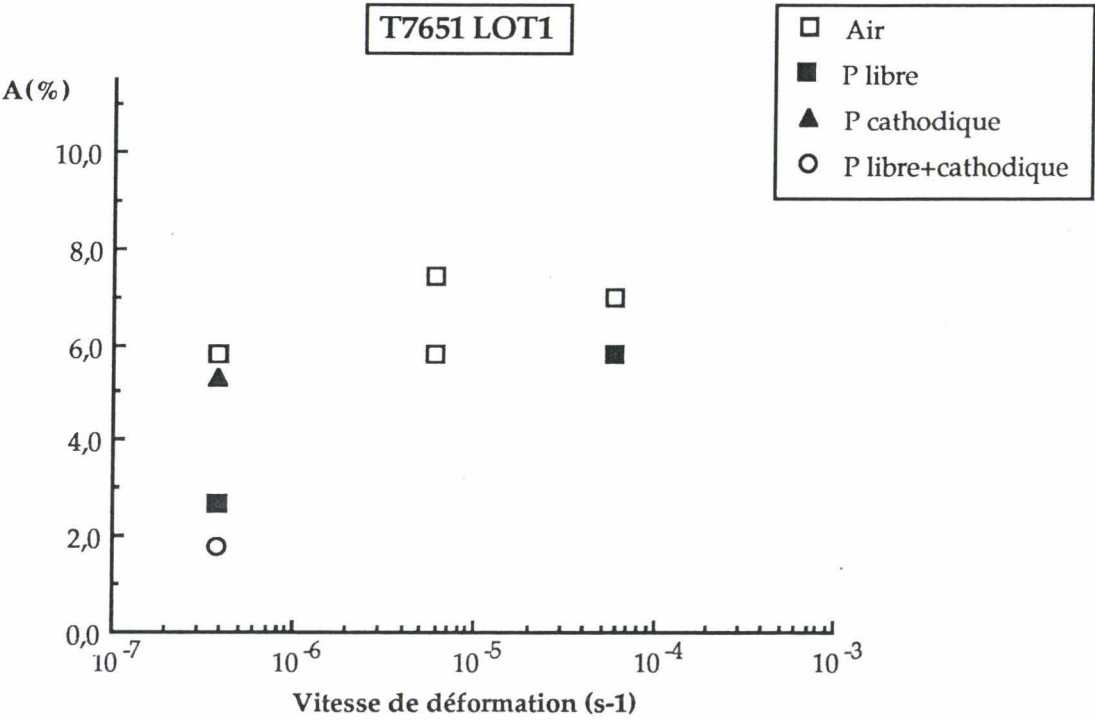


Figure 35 A4 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T76 (LOT 1).

T7651 LOT2

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	J1/9	7,4E-06	545	9,5
	J1/15	7,4E-06	545	9,1
	J1/16	7,4E-06	545	9,9
	J1/12	3,8E-07	533	9,7
P Libre	J1/20	7,4E-05	547	9
	J1/21	7,4E-06	539	10
	J1/10	3,8E-07	525	10,1
	J1/17	3,8E-07	523	10,5
	J1/18	3,8E-07	527	6,3
P Cathodique	J1/11	3,8E-07	527	(4,6)
	J1/25	3,8E-07	519	6,6
	J1/1	3,8E-07	523	7,3
P Libre+P Cathodique	J1/13	3,8E-07	513	5,3
	J1/22	3,8E-07	515	4,4

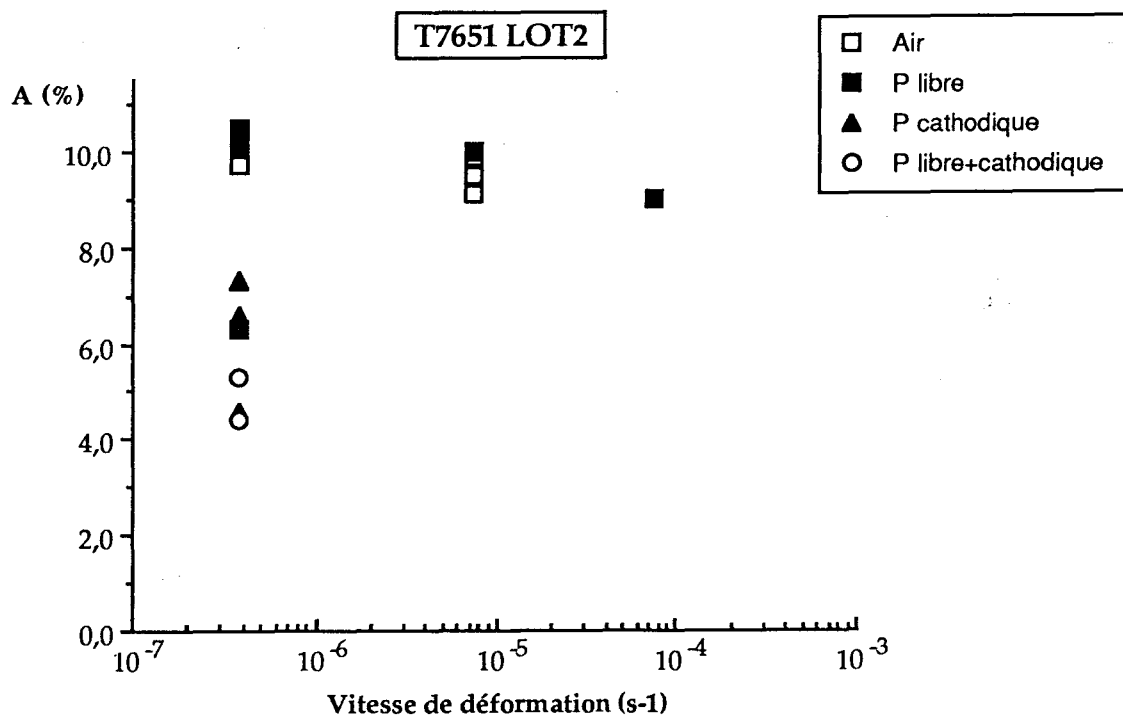


Figure 35 A5: Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T76 (LOT 2).

T7451 LOT1

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	241	1,5E-05	504	6,4
	243	5,9E-07	498	5,5
	245	1,9E-07	500	6
P Libre	240	5,9E-05	510	7,7
	242	5,9E-07	498	5,3
	244	5,9E-07	498	5,3
	246	3,8E-07	504	4,2
P Cathodique	247	3,8E-07	494	5,6
P Libre+P Cathodique	248	3,8E-07	496	3,9

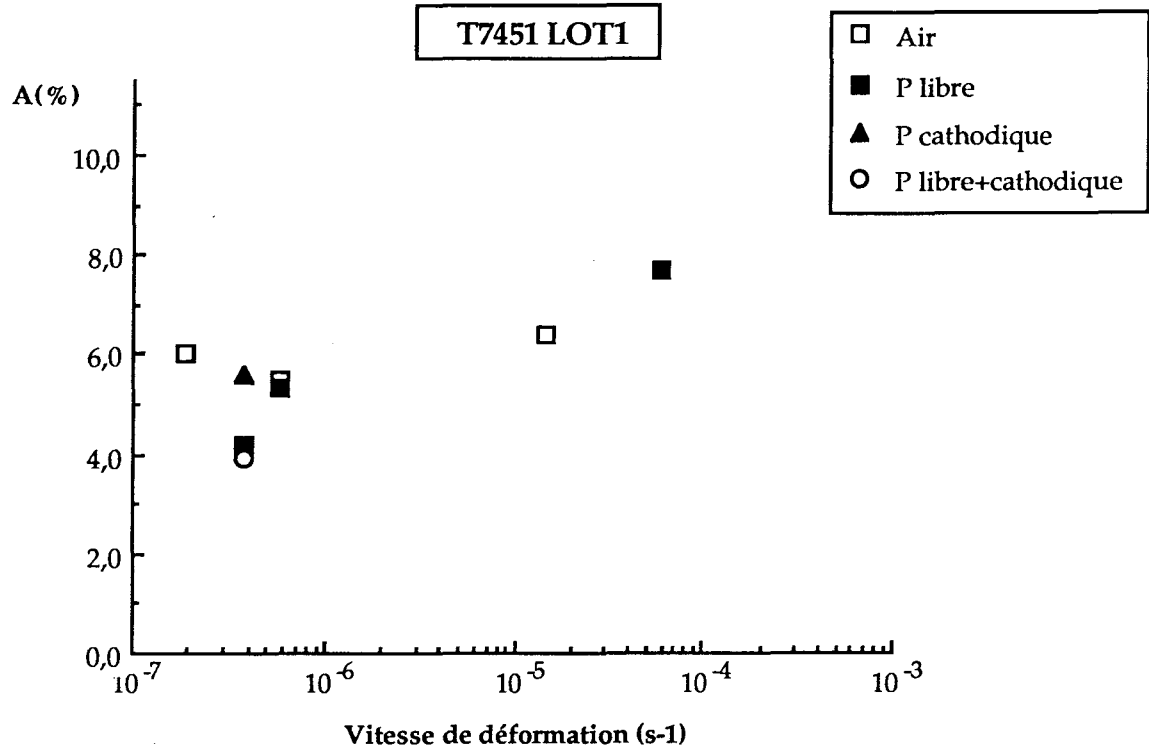


Figure 35 A6 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T74 (LOT 1).

T7451 LOT2

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	J2/14	7,4E-06	525	11,3
	J2/12	3,8E-07	515	9,9
	J2/20	3,8E-07	519	11,2
P Libre	J2/25	7,4E-06	523	10,7
	J2/9	3,8E-07	513	10,9
	J2/19	3,8E-07	515	10,5
	J2/21	1,9E-07	505	10
P Cathodique	J2/16	3,8E-07	507	8,8
	J2/22	3,8E-07	509	8,1
(PE P Cathodique)+Air	J2/24	7,4E-05	525	9,9
P Libre+P Cathodique	J2/10	3,8E-07	507	6
	J2/23	3,8E-07	507	6,4

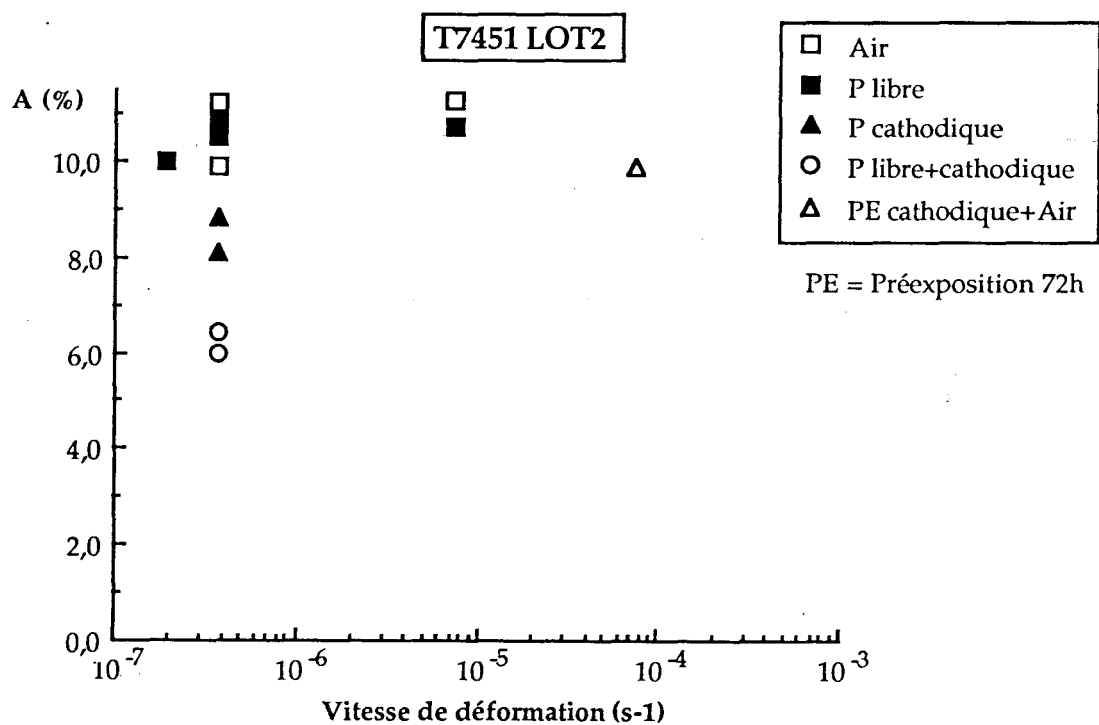


Figure 35 A7 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T74 (LOT 2).

T7451 LOT3

Conditions	Référence	Vitesse(s-1)	Rm (MPa)	A (%)
Air	J3/1	7,4E-06	521	8,2
	J3/20	3,8E-07	510	9,4
P Cathodique	J3/3	3,8E-07	510	6,7
	J3/5	3,8E-07	510	7,7
(PE P Cathodique)+Air	J3/17	7,4E-04	535	9
	J3/18	7,4E-04	529	6,6
	J3/19	7,4E-04	530	9,3
Entaille+Air	J3/7	3,8E-07	513	8,2
	J3/8	3,8E-07	513	8,3
Entaille+P Cathodique	J3/9	3,8E-07	500	3,8
	J3/6	3,8E-07	510	5,2

Figure 35 A8 : Evolution des propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des conditions expérimentales pour l'état microstructural T74 (LOT 3).

CRITERES DE SENSIBILITE

METHODE DE CALCUL DES VALEURS MOYENNES ET EXTREMES DU CRITERE DE SENSIBILITE

En considérant l'allongement à la rupture, paramètre représentatif de la ductilité, le critère de sensibilité est défini par : $A(\%)_{\text{milieu corrosif}} / A(\%)_{\text{air}} * 100$

- 1) Pour un lot donné, trois valeurs de critère de sensibilité (m_o =moyenne, m_a =maximale, m_i =minimale) sont calculées en prenant comme référence la valeurs moyenne et les valeurs extrêmes obtenues à l'air (quelle que soit la vitesse de déformation).
- 2) Ces valeurs sont tabulées en fonction des conditions de potentiel électrochimique et de la vitesse de déformation.
- 3) Pour une vitesse (ou une gamme de vitesses) de déformation et pour un type d'essai en milieu corrosif (potentiel libre, potentiel cathodique...) donnés, il est possible de déterminer pour chaque état microstructural :
 - une valeur moyenne du critère de sensibilité calculée à partir des valeurs moyennes tabulées ("moyenne des valeurs moyennes").
 - des valeurs extrêmes extraites des valeurs extrêmes tabulées ("extrêmes des valeurs extrêmes").

(Remarque : les valeurs indiquées entre parenthèses dans les tableaux précédents ne sont pas prises en compte dans ces calculs de critères.)

Cette partie de l'annexe comprend :

- des tableaux récapitulatifs des valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité en fonction des conditions expérimentales pour chaque état microstructural en considérant soit l'allongement à la rupture (*figures 38A1*) soit la charge à la rupture (*figures 38A6*).
- des tableaux détaillés des calculs des valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité pour chaque lot en considérant soit l'allongement à la rupture (*figures 38A2-A5*) soit la charge à la rupture (*figures 38A7-A10*).

ALLONGEMENT

Conditions	Vitesse	Nbre Essais	Moyenne	Extrêmes
<i>T 651</i>				
<i>P Libre</i>	Rapide	5	83	68-108
<i>P Libre</i>	Lente	8	21	3-57
<i>T 7651</i>				
<i>P Libre</i>	Rapide	3	96	78-110
<i>P Libre</i>	Lente	4	81	36-115
<i>T 7451</i>				
<i>P Libre</i>	Rapide	4	92	83-108
<i>P Libre</i>	Lente	4	90	66-110

ALLONGEMENT

Conditions	Vitesse	Nbre Essais	Moyenne	Extrêmes
<i>T 651</i>				
<i>P Libre</i>	Lente	8	21	3-57
<i>(PE P Libre)+Air</i>	Rapide	4	81	64-97
<i>P Libre Désaéré</i>	Lente	2	91	83-97
<i>P Cathodique</i>	Lente	3	69	56-90
<i>T 7651</i>				
<i>P Libre</i>	Lente	4	81	36-115
<i>P Cathodique</i>	Lente	3	76	67-91
<i>P Libre+P Cathodique</i>	Lente	3	43	24-58
<i>T 7451</i>				
<i>P Libre</i>	Lente	4	90	66-110
<i>P Cathodique</i>	Lente	5	83	71-102
<i>(PE P Cathodique)+Air</i>	Rapide	4	94	70-110
<i>P Libre+P Cathodique</i>	Lente	3	60	53-71
<i>Entaille+Air</i>	Lente	2	94	87-101
<i>Entaille+P Cathodique</i>	Lente	2	51	40-63

Figure 38 A1 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité en fonction des conditions expérimentales en considérant l'allongement à la rupture.

T651 LOT1

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 5,4	mi = 5	ma = 6,1
<i>P Libre</i>	5,9E-05	5,4	100	108	89
	5,9E-07	0,2	4	4	3
	3,8E-07	0,4	7	8	7
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	4,5	83	90	74

T651 LOT2

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 8,5	mi = 8,2	ma = 8,8
<i>P Libre</i>	7,4E-05	6,7	79	82	76
	7,4E-05	7,6	89	93	86
	7,4E-06	0,4	5	5	5
	7,4E-06	1,7	20	21	19
	3,8E-07	2,1	25	26	24
	3,8E-07	1,5	18	18	17

T651 LOT3

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 7,3	mi = 6,9	ma = 7,8
<i>P Libre</i>	7,4E-04	5,3	73	77	68
	7,4E-04	5,3	73	77	68
	3,8E-07	2,5	34	36	32
	3,8E-07	3,9	53	57	50
<i>(PE P Libre)+Air</i>	7,4E-04	6,7	92	97	86
	7,4E-04	6,5	89	94	83
	7,4E-04	5,3	73	77	68
	7,4E-04	5	68	72	64
<i>P Libre Désaéré</i>	3,8E-07	6,7	92	97	86
	3,8E-07	6,5	89	94	83
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	4,6	63	67	59
	3,8E-07	4,4	60	64	56

Figure 38 A2: Détail des calculs des valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité pour l'état T6 (LOT1, LOT2, LOT3).
mo, ma, mi : valeurs moyennes, maximales et minimales de l'allongement à la rupture à l'air dans le lot considéré.

T7651 LOT1

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 6,5	mi = 5,8	ma = 7,4
<i>P Libre</i>	5,9E-05	5,8	89	100	78
	3,8E-07	2,7	42	47	36
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	5,3	82	91	72
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	1,8	28	31	24

T7651 LOT2

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 9,6	mi = 9,1	ma = 9,9
<i>P Libre</i>	7,4E-05	9	94	99	91
	7,4E-06	10	104	110	101
	3,8E-07	10,1	105	111	102
	3,8E-07	10,5	109	115	106
	3,8E-07	6,3	66	69	64
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	4,6	48	51	46
	3,8E-07	6,6	69	73	67
	3,8E-07	7,3	76	80	74
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	5,3	55	58	54
	3,8E-07	4,4	46	48	44

Figure 38 A3 : Etat T76 (LOT1, LOT2).

T7451 LOT1

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 6	mi = 5,5	ma = 6,4
<i>P Libre</i>	5,9E-05	7,7	128	140	120
	5,9E-07	5,3	88	96	83
	5,9E-07	5,3	88	96	83
	3,8E-07	4,2	70	76	66
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	5,6	93	102	88
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	3,9	65	71	61

T7451 LOT2

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 10,8	mi = 9,9	ma = 11,3
<i>P Libre</i>	7,4E-06	10,7	99	108	95
	3,8E-07	10,9	101	110	96
	3,8E-07	10,5	97	106	93
	1,9E-07	10	93	101	88
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	8,8	81	89	78
	3,8E-07	8,1	75	82	72
<i>(PE P Cathodique)+Air</i>	7,4E-05	9,9	92	100	88
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	6	56	61	53
	3,8E-07	6,4	59	65	57

Figure 38 A4 : Etat T74 (LOT1, LOT2).

T7451 LOT3

Conditions	Vit. (s-1)	A (%)	mo = 8,8	mi = 8,2	ma = 9,4
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	6,7	76	82	71
	3,8E-07	7,7	88	94	82
<i>(PE P Cathodique)+Air</i>	7,4E-04	9	102	110	96
	7,4E-04	6,6	75	80	70
	7,4E-04	9,3	106	113	99
<i>Entaille+Air</i>	3,8E-07	8,2	93	100	87
	3,8E-07	8,3	94	101	88
<i>Entaille+P Cathodique</i>	3,8E-07	3,8	43	46	40
	3,8E-07	5,2	59	63	55

Figure 38 A5 : Etat T74 (LOT3).

CHARGE

Conditions	Vitesse	Nbre Essais	Moyenne	Extrêmes
<i>T 651</i>				
<i>P Libre</i>	Rapide	5	100	99-102
<i>P Libre</i>	Lente	8	93	80-98
<i>T 7651</i>				
<i>P Libre</i>	Rapide	3	100	99-103
<i>P Libre</i>	Lente	4	96	95-99
<i>T 7451</i>				
<i>P Libre</i>	Rapide	4	100	99-102
<i>P Libre</i>	Lente	4	99	96-101

CHARGE

Conditions	Vitesse	Nbre Essais	Moyenne	Extrêmes
<i>T 651</i>				
<i>P Libre</i>	Lente	8	93	80-98
<i>(PE P Libre)+Air</i>	Rapide	4	100	99-101
<i>P Libre Désaéré</i>	Lente	2	99	98-100
<i>P Cathodique</i>	Lente	3	96	95-98
<i>T 7651</i>				
<i>P Libre</i>	Lente	4	96	95-99
<i>P Cathodique</i>	Lente	4	97	95-99
<i>P Libre+P Cathodique</i>	Lente	3	95	94-97
<i>T 7451</i>				
<i>P Libre</i>	Lente	4	99	96-101
<i>P Cathodique</i>	Lente	5	98	96-100
<i>(PE P Cathodique)+Air</i>	Rapide	4	103	100-105
<i>P Libre+P Cathodique</i>	Lente	3	98	97-99
<i>Entaille+Air</i>	Lente	2	99	98-101
<i>Entaille+P Cathodique</i>	Lente	2	98	96-100

Figure 38 A6 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité en fonction des conditions expérimentales en considérant la charge à la rupture.

T651 LOT1

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 565	mi = 560	ma = 569
<i>P Libre</i>	5,9E-05	570	101	102	100
	5,9E-07	457	81	82	80
	3,8E-07	505	89	90	89
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	545	96	97	96

T651 LOT2

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 579	mi = 575	ma = 583
<i>P Libre</i>	7,4E-05	583	101	101	100
	7,4E-05	575	99	100	99
	7,4E-06	517	89	90	89
	7,4E-06	561	97	98	96
	3,8E-07	555	96	97	95
	3,8E-07	550	95	96	94

T651 LOT3

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 575	mi = 570	ma = 580
<i>P Libre</i>	7,4E-04	577	100	101	99
	7,4E-04	577	100	101	99
	3,8E-07	557	97	98	96
	3,8E-07	561	98	98	97
<i>(PE P Libre)+Air</i>	7,4E-04	577	100	101	99
	7,4E-04	577	100	101	99
	7,4E-04	577	100	101	99
	7,4E-04	577	100	101	99
<i>P Libre Désaéré</i>	3,8E-07	570	99	100	98
	3,8E-07	570	99	100	98
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	553	96	97	95
	3,8E-07	557	97	98	96

Figure 38 A7 : Détail des calculs des valeurs moyennes et extrêmes du critère de sensibilité pour l'état T6 (LOT1, LOT2, LOT3).
mo, ma, mi : valeurs moyennes, maximales et minimales de la charge à la rupture à l'air dans le lot considéré.

T7651 LOT1

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 522	mi = 520	ma = 525
<i>P Libre</i>	5,9E-05	520	100	100	99
	3,8E-07	497	95	96	95
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	510	98	98	97
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	500	96	96	95

T7651 LOT2

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 542	mi = 533	ma = 545
<i>P Libre</i>	7,4E-05	547	101	103	100
	7,4E-06	539	99	101	99
	3,8E-07	525	97	98	96
	3,8E-07	523	96	98	96
	3,8E-07	527	97	99	97
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	527	97	99	97
	3,8E-07	519	96	97	95
	3,8E-07	523	96	98	96
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	513	95	96	94
	3,8E-07	515	95	97	94

Figure 38 A8 : Etat T76 (LOT1, LOT2).

T7451 LOT1

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 501	mi = 498	ma = 504
<i>P Libre</i>	5,9E-05	510	102	102	101
	5,9E-07	498	99	100	99
	5,9E-07	498	99	100	99
	3,8E-07	504	101	101	100
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	494	99	99	98
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	496	99	100	98

T7451 LOT2

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 520	mi = 515	ma = 525
<i>P Libre</i>	7,4E-06	523	101	102	100
	3,8E-07	513	99	100	98
	3,8E-07	515	99	100	98
	1,9E-07	505	97	98	96
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	507	98	98	97
	3,8E-07	509	98	99	97
<i>(PE P Cathodique)+Air</i>	7,4E-05	525	101	102	100
<i>P Libre+P Cathodique</i>	3,8E-07	507	98	98	97
	3,8E-07	507	98	98	97

Figure 38 A9 : Etat T74 (LOT1, LOT2).

T7451 LOT3

Conditions	Vit. (s-1)	Rm (MPa)	mo = 516	mi = 510	ma = 521
<i>P Cathodique</i>	3,8E-07	510	99	100	98
	3,8E-07	510	99	100	98
<i>(PE P Cathodique)+Air</i>	7,4E-04	535	104	105	103
	7,4E-04	529	103	104	102
	7,4E-04	530	103	104	102
<i>Entaille+Air</i>	3,8E-07	513	99	101	98
	3,8E-07	513	99	101	98
<i>Entaille+P Cathodique</i>	3,8E-07	500	97	98	96
	3,8E-07	510	99	100	98

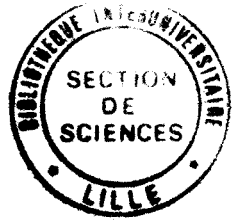


Figure 38 A10 : Etat T74 (LOT3).